

## Zur Constitution des $\alpha$ -Dichinolins.

Von Dr. **H. Weidel** und **H. Strache**.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

Die Constitution einer als  $\alpha$ -Dichinolin bezeichneten Substanz, welche der Eine von uns<sup>1</sup> vor einigen Jahren durch die Einwirkung von Natrium auf Chinolin erhalten und beschrieben hat, konnte nicht festgestellt werden, weil aus dieser Verbindung bei der Oxydation charakteristische Zersetzungsproducte nicht gewonnen werden konnten. Der Grund hiefür lag, wie in der betreffenden Abhandlung bemerkt wurde, wohl nur in dem Umstande, dass die für die Bildung von charakterisirbaren Spaltungsproducten nothwendigen Momente nicht ermittelt werden konnten. Nunmehr ist es uns aber gelungen, Oxydationsproducte darzustellen, welche die Constitution des Dichinolins zweifellos feststellen.

Bevor wir jedoch zur Beschreibung der Versuche und der hierbei gebildeten Substanzen übergehen, müssen wir über die Unklarheit, welche in Bezug auf die Nomenclatur der Körper von der Zusammensetzung  $C_{13}H_{12}N_2$  herrscht, Einiges bemerken; denn eine Anzahl nicht identischer Verbindungen sind unter gleichem Namen beschrieben.

O. W. Fischer<sup>2</sup> hat durch Erhitzen eines Gemenges von Benzidin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure eine Base erhalten, welche er  $\alpha$ -Dichinolyl genannt hat, und welche er mit dem  $\alpha$ -Dichinolin identificirte.

Fast gleichzeitig beschreibt W. Roser<sup>3</sup> als Dichinolin eine Verbindung, die aus Benzidin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefel-

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chemie 1881. 491.

<sup>2</sup> Monatshefte f. Chemie V. 417.

<sup>3</sup> Berl. Ber. XVII, p. 1817.

säure entsteht, welche Base er jedoch als verschieden von dem  $\alpha$ -Dichinolin bezeichnet. Dass Roser diese beiden, nahezu gleich schmelzenden Verbindungen als verschieden betrachtet, gründet sich auf das Verhalten derselben gegen Jodmethyl, mit welchem Reagens das aus Chinolin und Natrium gebildete Product ein Additionsproduct mit einem Molekül, letzteres aber ein solches mit zwei Molekülen Jodmethyl liefert.

Ad. Claus und B. Stegelitz<sup>1</sup> erhielten aus Azobenzol, Glycerin und Schwefelsäure ein Product, welches sie  $\alpha$ -Dichinolylin nennen und als identisch mit dem von O. W. Fischer und dem  $\alpha$ -Dichinolin des Einen von uns bezeichnen. Die Behauptung Roser's, dass die beiden Substanzen nicht identisch seien, wird von Claus und Stegelitz durch die kurz vorher veröffentlichten Beobachtungen O. W. Fischer's bekämpft.

Weiters haben Ostermayer und W. Henrichsen<sup>2</sup> aus Benzidin in analoger Weise wie O. W. Fischer und Roser eine Base gewonnen, die sie mit dem  $\alpha$ -Dichinolin identificirten und als  $\alpha$ -Dichinolylin bezeichneten.

Die von den citirten Forschern aus dem Benzidin, respective dem Azobenzol erhaltenen, untereinander identischen Producte wurden nur desswegen als  $\alpha$ -Dichinolin angesprochen, weil zu wenig Gewicht auf das Verhalten dieses Körpers gegen Jodmethyl gelegt wurde und auch ein krystallographischer Vergleich der beiden Substanzen nicht ausgeführt wurde. In der That hat W. Roser<sup>3</sup> in einer zweiten Abhandlung den strieten Beweis für die Nichtidentität der beiden Verbindungen erbracht, dadurch, dass er messbare Krystalle des aus Benzidin gewonnenen Dichinolylins herstellte, welche von Brauns gemessen wurden und sich als krystallographisch und optisch verschieden von den seinerzeit von Březina gemessenen erwiesen.

Obzwar später die Identität von den anderen Autoren<sup>4</sup> zurückgenommen wurde, so blieb der dazwischen eingebürgerte Name  $\alpha$ -Dichinolylin für das aus Chinolin und Natrium entstehende Product erhalten.

<sup>1</sup> Berl. Ber. XVII, p. 2380.

<sup>2</sup> Berl. Ber. XVII, p. 2444.

<sup>3</sup> Berl. Ber. XVII, p. 2767.

<sup>4</sup> Ostermayer, Berl. Ber. XVIII, p. 333.

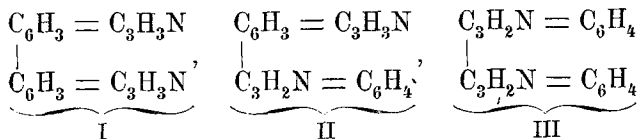
Um eine gewisse Conformität in der Nomenclatur herzustellen, wollen wir die Bezeichnung  $\alpha$ -Dichinolin zurückziehen und die Substanz als ( $Py_\alpha$ — $Py_\alpha$ ) Dichinolyll bezeichnen.

Ausser den angegebenen Producten ( $C_{18}H_{12}N_2$ ) sind noch eine Anzahl anderer isomerer Verbindungen bekannt geworden. So haben Zimmermann und Müller<sup>1</sup> aus dem Chinolin in ähnlicher Weise, wie man aus Benzol Diphenyl erzeugt, ein Dichinolyll erhalten, welches identisch ist mit der zuerst von Graham und Japp<sup>2</sup> gewonnenen Base, welche sich auch bei der Destillation der Cinchoninsäure mit Kalk<sup>3</sup> bildet, und die als  $\beta$ -Dichinolyll zu bezeichnen ist und auch beim Destilliren von Orthochinolinulfosäure nach den Untersuchungen von O. Fischer und H. van Loo<sup>4</sup> entsteht.

Otto W. Fischer<sup>5</sup> hat aus dem Diphenylin durch die Einwirkung von Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure das bei 148° schmelzende  $\delta$ -Dichinolyll erhalten, welches nach ihm als ( $B_2$ — $B_2$ )-Dichinolyll zu betrachten ist.

Endlich haben W. v. Miller und F. Kinkelid<sup>6</sup> aus dem *m*-Amidophenylchinolin durch die Skraup'sche Synthese zwei isomere als  $\alpha(Py)m(B)$ -Dichinolyll zu betrachtende Producte gewonnen.

Diese bis nun dargestellten, von Chinolin sich ableitenden Körper sind, wie dies schon von Miller angedeutet wurde, in drei grosse Gruppen zu theilen, deren Habitus durch die nachstehenden Formeln ausgedrückt erscheint:



Der Gruppe I unbedingt zugezählt werden müssen: Das aus Benzidin und Azobenzol gewonnene Product ( $\alpha$ -Dichinolyllin), das

<sup>1</sup> Berl. Ber. XVII, p. 1965.

<sup>2</sup> Chem. soc. 1881, I, p. 174.

<sup>3</sup> Vergl. Weidel, Monatshefte.

<sup>4</sup> Berl. Ber. XVII, p. 1899.

<sup>5</sup> Monatshefte f. Chemie VI, p. 546.

<sup>6</sup> Berl. Ber. XVIII, p. 1911.

aus Diphenyl von O. W. Fischer erhaltene  $\delta$ -Dichinolyll und wahrscheinlich auch das  $\beta$ -Dichinolyll ( $\beta$ -Dichinolin) von Müller, Graham, Weidel, Fischer.

Die Gruppe II hat Repräsentanten in den von W. v. Miller und F. Kinkelin dargestellten  $\alpha(Py)m(B)$ -Dichinolylinen.

Der Gruppe III ist, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, das  $\alpha$ -Dichinolin, nunmehr ( $Py\alpha—Py\alpha$ )-Dichinolyll, zuzuzählen.

Die Oxydation des ( $Py\alpha—Py\alpha$ )-Dichinolylls gelingt nur unter ganz besonderen Umständen und es war ein bedeutender Material- und Zeitaufwand erforderlich, um die Verhältnisse zu bestimmen, unter welchen die Oxydationsproducte zu erhalten waren.

Die von uns ermittelten Bedingungen, die Beschreibung der erhaltenen Körper wollen wir im Nachstehenden mittheilen, schicken aber gleich voraus, dass sich bei der Oxydation constant die folgenden Säuren, welche zum Theil noch nicht gekannt sind, bilden. Es sind:

$C_{17}H_{12}N_2O_3$ , eine Säure, welche wir Kyklothraustinsäure<sup>1</sup> nennen wollen,

$C_{10}H_7NO_2$ , Chinaldinsäure,

$C_7H_5NO_5$ , Oxyisocinchomeronsäure,

$C_7H_7NO_2$ , Anthranilsäure.

Die Gewinnung dieser Körper gelingt wie folgt:

10 Grm. unseres Dichinolylls werden in 500 CC. heisser, concentrirter Essigsäure in einem geräumigen Kolben aufgelöst. In diese Lösung wird eine siedende Auflösung von 65 Grm. übermangansaurem Kali in 1 Liter Wasser in kleinen Partien unter beständigem Umschütteln eingetragen. Anfänglich findet eine ziemlich lebhafte Einwirkung statt und es wird unter Kohlensäureentwicklung das Oxydationsmittel fast momentan verbraucht. Späterhin mässigt sich die Reaction und es tritt Ausscheidung von Braunstein ein. Ist schliesslich die gesammte Menge des Oxydationsmittels eingetragen, so wird nach dem

---

<sup>1</sup> Der Name ist abgeleitet von  $\kappa\upsilon\kappa\lambda\omicron\varsigma$  (Ring) und  $\delta\upsilon\rho\upsilon\sigma\tau\omicron\varsigma$  (zerbrochen, gesprungen).

Erkalten der Braunstein von der schwach röthlichgelb gefärbten Flüssigkeit (*A*) durch Filtration getrennt und mit einer grösseren Menge kalten Wassers gut gewaschen. Der Braunstein enthält die gesammte Menge der gebildeten Kyklothraustinsäure, welche sich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, in verdünnten Säuren und durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol besonders charakterisirt. Um diese Säure zu erhalten, muss man in den, in kaltem Wasser vertheilten Niederschlag (Braunstein) so lange gasförmige, schwefelige Säure einleiten, bis er als Mangansulfat in Lösung gebracht wurde. Diese Lösung (*B*) kann nun durch Filtration von der ungelöst gebliebenen Kyklothraustinsäure getrennt werden, die nach dem Waschen in der später zu beschreibenden Weise gereinigt wird. Das Filtrat *A* und die zugehörigen Waschwässer werden, um sie vor Zersetzung zu schützen, in einer Retorte im Kohlen säurestrom abdestillirt. Wenn die Flüssigkeit anfängt, concentrirter zu werden, scheidet sich eine krystallinische Substanz ab, welche ein heftiges Stossen des Retorteninhaltes verursacht; desswegen muss das Weiterabdestilliren unterbrochen werden, um diese krystallinische, brännlich gefärbte Abscheidung (*C*) nach dem Erkalten durch Filtration zu trennen. Das Abdestilliren der Laugen muss öfters unterbrochen werden, um die sich immer wieder abscheidenden Quantitäten von *C* zu entfernen.

Schliesslich werden die letzten Reste der Essigsäure durch anhaltendes Erhitzen auf dem Wasserbade verflüchtigt. Es hinterbleibt eine röthlichbraun gefärbte krystallinische Masse, die grosse Mengen essigsaures Kali und noch zwei Zersetzungsproducte des Dichinolyls enthält. Dieser Rückstand wird in einer grösseren Menge Wassers gelöst und hierauf mit Äther bis zur völligen Erschöpfung extrahirt. Der Äther hinterlässt beim Abdestilliren eine röthlichgelb gefärbte Krystallmasse (*D*), die durch eine kleine Quantität einer syrupösen Substanz verunreinigt ist. In der wässrigen, mit Äther ausgeschüttelten Flüssigkeit wird zunächst eine quantitative Bestimmung des Kaliums ausgeführt, danach die Menge der Schwefelsäure bestimmt, welche zur Umwandlung des Kalis in schwefelsaures Kali erforderlich ist (zweckmässig ist, 10% mehr Schwefelsäure hinzuzugeben) und hierauf am Wasserbade zur Trockene eingedampft. Die rückbleibende Salzmasse wird mit 85 procentigem Alkohol wiederholt extrahirt. Der nach

dem Abdestilliren des Weingeistes hinterbleibende Rückstand wird dann öfters aus Alkohol und Ätheralkohol umkrystallisirt. Es bleibt endlich eine schwach gelblich krystallinische Masse *E*, die dem äusseren Ansehen nach grosse Ähnlichkeit mit *D* hat, zurück, die ebenfalls durch eine kleine Menge einer syrupösen Substanz verunreinigt ist.

Das eingangs erwähnte Filtrat *B* enthält neben den grossen Quantitäten von Mangansulfat auch kleine Quantitäten der gebildeten Oxydationsproducte (ausgenommen Kyklothraustinsäure) und wird behufs Gewinnung derselben zunächst concentrirt und mit absolutem Alkohol gefällt. Hierdurch wird ein grosser Theil des schwefelsauren Mangans entfernt, welches durch Absaugen von der alkoholischen Flüssigkeit getrennt wird. Diese letztere wird neuerdings eingedampft und wieder mit Alkohol gefällt. Durch Wiederholung dieser Operation erhält man schliesslich eine Lauge, in welcher ausser den organischen Substanzen auch noch schwefligsaures Manganoxydul vorhanden ist. Weil dieser Körper in Alkohol löslich, ist es zweckmässig, ihn durch Schwefelsäure in das in Alkohol unlösliche Mangansulfat zu verwandeln (die Menge der Schwefelsäure muss ebenfalls durch eine quantitative Bestimmung ermittelt werden). Endlich erhält man eine alkoholische Lösung, die fast nur die organischen Producte enthält; diese wird dann in derselben Weise verarbeitet, wie vorhin angegeben und liefert eine gewisse Menge von *D* und *E*, welche auch mit diesen Partien zur weiteren Reinigung verwendet wird.

### Reindarstellung der Kyklothraustinsäure.

Nach dem Einleiten der schwefeligen Säure in den in Wasser vertheilten kyklothraustinsäurehaltigen Braunstein hinterbleibt diese Säure als eine gelblichgraue, flockige, unlösliche Masse, die noch etwas Dichinolyl enthält, welches sich der Einwirkung des Oxydationsmittels entzogen hat. Um dieses zu entfernen, wird die gut gewaschene Rohausscheidung in heissem Wasser suspendirt und wird durch allmälige Zugabe von Kalilauge die Säure in Lösung gebracht, während das Dichinolyl ungelöst bleibt und durch Filtration entfernt wird. Wir haben bei der Oxydation von 100 Grm. Dichinolyl circa 7 Grm. Base zurückgewonnen. Die kalische Lösung der Kyklothraustinsäure wird nach dem Erkalten

mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, wodurch die Gesammtmenge der Säure wieder abgeschieden wird. Nach dem Waschen und Trocknen dieser Ausscheidung wird sie wiederholt aus siedendem Xylol umkrystallisirt, eventuell mit Thierkohle entfärbt.

Die so dargestellte Kyklothraustinsäure ist im reinsten Zustande ein Aggregat von weissen, wolligen Krystallnadeln, die in heissem und kaltem Wasser unlöslich, nur schwierig in heissem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Xylol löslich sind. Eisessig nimmt die Säure leicht in der Wärme auf; die Kyklothraustinsäure löst sich in Salzsäure beim Erhitzen auf, die Lösung scheidet eine fein krystallinische, lebhaft gelb gefärbte Substanz ab, die als Salzsäureverbindung zu bezeichnen ist, und welche durch Wasser zersetzt wird.

Beim Erhitzen schmilzt die Kyklothraustinsäure, ein kleiner Theil verflüchtigt sich unzersetzt; bei weitem der grössere wird aber total zersetzt. Der Schmelzpunkt der reinen Säure wurde zu 252° C. (uncorr.) gefunden.

Die Analysen der bei 120° getrockneten Substanz lieferten die folgenden Werthe:

- I. 0·2633 Grm. Substanz gaben 0·6747 Grm. Kohlensäure und 0·0984 Grm. Wasser.
- II. 0·3083 Grm. Substanz gaben 0·7923 Grm. Kohlensäure und 0·1165 Grm. Wasser.
- III. 0·2944 Grm. Substanz gaben 0·7566 Grm. Kohlensäure und 0·1102 Grm. Wasser.
- IV. 0·3033 Grm. Substanz gaben 26·6 CC. Stickstoff bei 22° C. und 754·8 Mm.
- V. 0·2852 Grm. Substanz gaben 24·9 CC. Stickstoff bei 24·9° C. und 738·6 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V
C. ....	69·83	70·08	70·09	—	—
H. ....	4·15	4·19	4·15	—	—
N. ....	—	—	—	9·86	9·73.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die eingangs erwähnte Formel  $C_{17}H_{12}N_2O_3$ , für welche sich die folgenden Procentgehalte berechnen:

	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden im Mittel
C . . . . .	69·86	70·01
H . . . . .	4·11	4·16
N . . . . .	9·58	9·79.

Die angegebene Formel haben wir durch die Untersuchung des Baryt- und Kalksalzes bestätigt.

**Kalksalz.** Dasselbe wird erhalten zunächst in Form eines flockigen, gelblichweissen Niederschlages, wenn zu der in verdünntem Ammoniak gelösten Kyklothraustinsäure Chlorcalcium zugesetzt wird. Der Niederschlag ist in heissem Wasser ziemlich löslich, beim Abkühlen der Lösung scheidet sich das Kalksalz in langen, feinen, schwach glänzenden, verfilzten Nadeln aus. Das Kalksalz enthält Krystallwasser, welches bei  $100^\circ$  vollständig entweicht. Die Analyse dieser bei der angegebenen Temperatur getrockneten Verbindung ergab:

- I. 0·3178 Grm. Substanz gaben 0·7622 Grm. Kohlensäure und 0·1043 Grm. Wasser.  
 II. 0·2729 Grm. Substanz gaben 0·0239 Grm. Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

	I	II	$2(\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3)\text{Ca}$
C . . . . .	65·41	—	65·59
H . . . . .	3·64	—	3·53
Ca . . . . .	—	6·25	6·43.

Das lufttrockene Salz enthält 4 Moleküle Krystallwasser, wie die folgende Trockenbestimmung beweist:

0·3412 Grm. Substanz verloren bei  $130^\circ$  C. 0·0683 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$2(\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)\text{Ca}$
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	20·01
	18·79.

**Baryumsalz.** Dasselbe gleicht in seinem äusseren Ansehen der Calciumverbindung und wird auch wie diese dargestellt. Das Baryumsalz enthält Krystallwasser. In der bei  $150^\circ$  C. getrockneten Substanz ergab eine Barytbestimmung:

0·4753 Grm. Substanz gaben 0·1467 Grm. schwefelsauren Baryt.



In 100 Theilen:

	$\underbrace{2(C_{17}H_{11}N_2O_9)}_{18 \cdot 24} / Ba$
Ba . . . . .	18·06

Die Kyklothraustinsäure ist dadurch besonders charakterisirt, dass sie leicht bei der

### Einwirkung von Essigsäureanhydrid

ein Anhydrid liefert.

Wird Kyklothraustinsäure in Essigsäureanhydrid eingetragen, so wird die Säure beim Erwärmen leicht gelöst; aus der Lösung krystallisirt beim Abkühlen eine Substanz in langen farblosen, biegsamen Nadeln, die einen schwachen Glanz besitzen.

Diese Krystalle sind auch in Xylol, Benzol, Chloroform etc. ziemlich leicht löslich, hingegen ist die Verbindung nur äusserst schwierig in concentrirter Kalilauge beim Kochen löslich. Säuren scheiden aus dieser Lösung wieder die Kyklothraustinsäure ab. Die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entstehende Substanz schmilzt bei 196° (uncorr.) und ist nach der Analyse und nach dem Verhalten als ein lactonartiges Anhydrid der Kyklothraustinsäure zu betrachten. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

- I. 0·2832 Grm. Substanz gaben 0·7713 Grm. Kohlensäure und 0·0955 Grm. Wasser.  
 II. 0·2954 Grm. Substanz gaben 27·0 CC. Stickstoff bei 19° C. und 754·8 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$\underbrace{C_{17}H_{10}N_2O_2}$
C . . . . .	74·27	—	74·45
H . . . . .	3·74	—	3·64
N . . . . .	—	10·43	10·21.

Die Leichtigkeit, mit der die Bildung dieses lactonartigen Anhydrides erfolgt, kann mit Vortheil zur Reinigung der Kyklothraustinsäure verwendet werden, da man aus der Lösung des Kalisalzes, welches aus dem Anhydrid dargestellt wird, die Säure in vollkommen reinen, weissen Krystallflocken erhält.

Für die Constitution der Kyklothraustinsäure bezeichnend ist ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel und zwar erhält man,

je nachdem sie in saurer oder alkalischer Lösung angewendet werden, verschiedene Producte.

### I. Oxydation in saurer Lösung.

Wird die Kyklothraustinsäure in Eisessig gelöst und mit übermangansaurem Kali in gleicher Weise behandelt, wie oben angegeben wurde, so entstehen jene Producte, welche wir auch aus dem Dichinolyl erhalten haben und die weiter unten beschreiben werden, nämlich die Chinaldinsäure,  $\alpha$ -Oxyisocinchomeronsäure und Anthranilsäure. Die Verbindungen wurden durch die Analyse und durch den Vergleich identificirt.

### II. Oxydation in alkalischer Lösung.

Die in verdünnter Kalilauge gelöste Kyklothraustinsäure wird von übermangansaurem Kali nur äusserst schwierig angegriffen und es bedarf einer langen Einwirkungsdauer, um die Gesammtmenge der Säure zu oxydiren.

Kocht man die alkalische Lösung der Säure so lange mit dem Oxydationsmittel, bis das Filtrat vom Braunstein auf Zusatz von verdünnter Salzsäure keine unveränderte Kyklothraustinsäure mehr ausscheidet und unterbricht dann, so lässt sich aus der abfiltrirten farblosen Lösung eine neue Säure gewinnen, wenn man nach dem Concentriren die Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, mit salpetersaurem Silber fällt und die weisse, gut gewaschene Silberfällung mit verdünnter Salzsäure in der Siedehitze zerlegt. Die Säure ist selbst in siedendem Wasser schwierig und nur in mit Salpetersäure angesäuertem heissem Wasser leicht löslich. Aus dieser Lösung scheidet sich beim längeren Stehen oder nach dem Concentriren eine weisse, perlmutterglänzende Masse ab, die aus einem Haufwerk von feinen Krystallblättchen besteht. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus angesäuertem Wasser kann die Substanz leicht rein dargestellt werden. Beim Erhitzen färbt sich die reine Säure bei  $235^{\circ}$  gelblich, weiters bräunlich und schmilzt unter Gasentwicklung bei  $265$ — $266^{\circ}$  (uncorr.).

Die Analysen dieser krystallwasserfreien, bei  $100^{\circ}$  getrockneten Säure ergab Zahlen, aus welchen sich die Formel  $C_{15}H_{10}N_2O_7$  berechnet.

- I. 0·3020 Grm. Substanz gaben 0·6063 Grm. Kohlensäure und 0·0837 Grm. Wasser.  
 II. 0·2043 Grm. Substanz gaben 0·4095 Grm. Kohlensäure und 0·0604 Grm. Wasser.  
 III. 0·3219 Grm. Substanz gaben 25·4 CC. Stickstoff bei 22° C. und 738·2 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$\underbrace{C_{15}H_{10}N_2O_7}$
C . . . .	54·75	54·66	—	54·54
H . . . .	3·08	3·28	—	3·03
N . . . .	—	—	8·67	8·48.

Diese aus Kyklothraustinsäure entstehende Säure wollen wir Pyridanthrilsäure nennen. Sie liefert bei der Destillation ihres Kalksalzes ein gelb gefärbtes, basisches Öl, welches einen an Anilin erinnernden Geruch besitzt.

Die Säure ist charakterisirt durch ihr Verhalten bei der weiteren Oxydation. Es entsteht aus ihr Isocinchomeronsäure und Anthranilsäure, wenn sie in alkalischer, verdünnter Lösung durch lange Zeit der Einwirkung von übermangansaurem Kali ausgesetzt wird. Die Oxydation findet nur äusserst langsam statt und es bedarf tagelangen Kochens, um den Process zu Ende zu führen. Wir haben unter fortwährender Erneuerung des verdampften Wassers 72 Stunden erhitzen müssen, um 5 Grm. der Säure vollständig zu oxydiren.

Nach beendeter Einwirkung wird die vom Braunstein filtrirte farblose Flüssigkeit concentrirt, sodann mit verdünnter Salpetersäure genau neutralisirt und mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag wird wiederholt mit siedendem Wasser gewaschen und liefert endlich beim Zerlegen mit salzsäurehaltigem siedendem Wasser ein Filtrat, aus welchem sich schon bei mässiger Concentration matte, kreideweisse Krystalle abscheiden. Nach wiederholtem Umkrystallisiren wird die Substanz in weissen, glanzlosen Krystalldrusen erhalten, deren Lösung mit Eisenvitriol eine röthliche Farbenreaction gibt. Die Säure enthält  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser und hat den Schmelzpunkt von 235°. (Isocinchomeronsäure schmilzt bei 236—237°).

Die Analysen lieferten Zahlen, welche mit den für Isocinchomeronsäure gerechneten vollkommen übereinstimmen.

0·2793 Grm. Substanz gaben 0·5169 Grm. Kohlensäure und 0·0763 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_7H_5NO_4$
C . . . . .	50·47	50·29
H . . . . .	3·03	2·99.

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·4587 Grm. Substanz verloren bei 120° 0·0642 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_7H_5NO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$
H <sub>2</sub> O . . . . .	13·98	13·91

Die Isocinchomeronsäure entsteht auch direct bei der Oxydation der Kyklothraustinsäure, wenn dieselbe gleich anfangs mit einem grossen Überschuss des Oxydationsmittels behandelt und durch mehrere Tage im Sieden erhalten wird.

Die Identität mit Isocinchomeronsäure findet eine Bestätigung in dem Umstande, dass aus unserer Säure beim Erhitzen mit Eisessig auf 220° (im geschlossenen Rohr) Nicotinsäure entsteht. Die Nicotinsäure wurde in der mehrfach beschriebenen Weise gereinigt, hatte den Schmelzpunkt 228° und gab bei der Analyse die folgenden Werthe:

0·2346 Grm. Substanz gaben 0·5032 Grm. Kohlensäure und 0·0826 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_8H_5NO_2$
C . . . . .	58·40	58·53
H . . . . .	3·91	4·06

Endlich haben wir noch eine kleine Quantität der Säure in das saure Ammonsalz umgewandelt und gefunden, dass das Product bei 251° C.<sup>1</sup> schmilzt. Herr Dr. Březina war so gütig, die Krystalle einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen und theilt uns hierüber Folgendes mit:

Die äusserst schlecht ausgebildeten Krystalle lassen eine sichere Identificirung nicht zu. Die unten angeführten Winkel,

<sup>1</sup> Weidel u. Herzig, Monatshefte für Chemie VI, pag. 936.

denen die am isocinchomeronsauren Ammon seinerzeit gefundenen beigesetzt sind, machen es jedoch wahrscheinlich, dass die beiden Verbindungen identisch sind.

Winkel	Alt (berechnet)	Neu gemessen
<i>a b</i>	84°46	86°52
<i>a m</i>	28 51	27 17
<i>a d</i>	57 22	61 25
<i>b d</i>	87 2	87 58

Das Filtrat vom isocinchomeronsauren Silber gab nach dem Eindampfen und dem Ausfällen des Silbers mit Chlornatrium ein farbloses Filtrat, welches, mit Schwefelsäure schwach angesäuert, mit Äther geschüttelt, an diesen eine Substanz abgab, die nach dem Reinigen den Schmelzpunkt von 145° hatte und als Anthranilsäure erkannt wurde.

### Aufarbeitung und Reinigung von C.

Die mit C bezeichnete krystallinische Masse ist der Hauptsache nach die  $\alpha$ -Oxyisocinchomeronsäure, welche ihrer Schwerlöslichkeit halber beim Concentriren aus der essigsäuren Lösung ausfällt. Diese Ausscheidung hat das Ansehen eines braunrothen, sandigen Pulvers und wird zunächst aus grossen Quantitäten siedenden Wassers umkrystallisirt, um eine kleine Menge einer humusartigen, unlöslichen Substanz zu entfernen. Diese Lösung liefert die Säure nach dem Abdampfen und Krystallisiren in wesentlich reinerer Form. Um die Substanz vollständig zu reinigen, ist es nothwendig, sie aus verdünnter Salzsäure, in welcher sie etwas leichter löslich ist, öfters (5—6 mal) umzu-krystallisiren; beim letzten Umkrystallisiren ist es zweckmässig, eine Entfärbung mit ganz kleinen Quantitäten Thierkohle vorzunehmen. Die  $\alpha$ -Oxyisocinchomeronsäure krystallisirt aus wässrigen Lösungen oder aus der Lösung in verdünnter Salzsäure

bei längerem Stehen in kleinen, harten, glasglänzenden Krystallkörnern aus, welche nahezu würfelförmig sind und dem rhombischen System angehören dürften.

Eine wässrige Lösung der Säure liefert mit einer Lösung von salpetersaurem Silber oder Chlorbaryum einen deutlich krystallinischen Niederschlag. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine charakteristische Farbenreaction, durch Eisenvitriollösung hingegen wird eine intensiv lichtgelbe Färbung hervorgerufen. Beim Erhitzen färbt sich die Säure dunkel, schmilzt und zersetzt sich, und zwar tritt die Bräunfärbung bei  $280^\circ$  ein, der Schmelzpunkt wurde bei  $287^\circ$  bis  $289^\circ$  gefunden. Die Säure enthält kein Krystallwasser und ist in kaltem Wasser, Äther und Alkohol nahezu unlöslich. Die Analyse der bei  $105^\circ$  getrockneten Substanz ergab Werthe, welche mit jenen, die sich für eine Oxy-pyridindicarbonsäure berechnen, vollkommen übereinstimmen.

- I. 0·3035 Grm. Substanz gaben 0·5142 Grm. Kohlensäure und 0·0791 Grm. Wasser.  
 II. 0·2871 Grm. Substanz gaben 0·4841 Grm. Kohlensäure und 0·0748 Grm. Wasser.  
 III. 0·3202 Grm. Substanz gaben 22·1 CC. Stickstoff bei  $17\cdot6^\circ$  C. und 739·3 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_5$
C . . . . .	46·20	46·00	—	45·90
H . . . . .	2·89	2·89	—	2·73
N . . . . .	—	—	7·72	7·65.

Es sind bereits zwei Säuren beschrieben worden, welche die angegebene Zusammensetzung haben, und daher als Oxy-pyridindicarbonsäure zu betrachten sind; und zwar die Ammonchelidonsäure<sup>1</sup> und die  $\alpha$ -Oxychinolinsäure von Königs und Körner.<sup>2</sup> Mit diesen beiden Säuren kann die von uns aus dem Dichinolyl erhaltene Säure nicht identisch sein; wie dies die folgende Zusammenstellung zeigt:

<sup>1</sup> Litzenmayer, Inaug. Diss. Erlangen 1878, Lieben u. Haitinger, Monatsh. VI, p. 286.

<sup>2</sup> Berl. Ber. XVI, p. 2158.

	Ammon- chelidonsäure	$\alpha$ -Oxychinolinsäure	$\alpha$ -Oxyisocinchomeronsäure
Schmelzpunkt	—	färbt sich beim Erhitzen im Capillarrohr schwarz ohne zu schmelzen	färbt sich beim Erhitzen auf 280° braun und schmilzt unter Aufschäumen bei 287—289°
Verhalten gegen Eisenchlorid	wird rothgelb	wässrige Lösung wird lichtroth gefärbt	gibt keine Farbenreaction
Verhalten gegen Eisenvitriol	gibt eine gelbe Färbung	gibt keine Farbenreaction	färbt intensiv gelb

Weiters unterscheidet sich unsere Säure von der  $\alpha$ -Oxychinolinsäure durch das Verhalten gegen Baryum- und Silberlösungen. Während eine wässrige Lösung der  $\alpha$ -Oxychinolinsäure bei Zugabe von Silbernitrat oder Chlorbaryum ein saures Silbersalz, beziehungsweise ein saures Baryumsalz ausscheidet, liefert unsere Säure bei analoger Behandlungsweise schön krystallisirte neutrale Salze; wir haben sowohl das Silber-, als das Baryumsalz hergestellt und haben durch die Untersuchung die Formel verificiren können.

Silbersalz. Dasselbe scheidet sich beim längeren Stehen einer mit Silbernitrat versetzten verdünnten wässrigen Lösung der  $\alpha$ -Oxyisocinchomeronsäure in schwach glänzenden, farblosen Krystallnadeln ab, die vollkommen lichtbeständig, krystallwasserfrei und einmal auskrystallisirt selbst in siedendem Wasser kaum mehr löslich sind. Eine Silberbestimmung in dem bei 100° getrockneten Salze gab:

0.3288 Grm. Substanz gaben 0.1778 Grm. Silber.

In 100 Theilen:



Barytsalz. Diese Verbindung scheidet sich aus einer mit Chlorbaryum versetzten Lösung der  $\alpha$ -Oxyisocinchomeronsäure

in feinen, seidenglänzenden, dünnen Nadeln ab, die kaum in Wasser löslich sind. Die Baryumbestimmung des bei  $180^\circ$  getrockneten Salzes ergab:

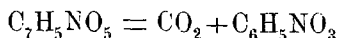
0·2746 Grm. Substanz gaben 0·1979 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:



Unsere  $\alpha$ -Oxyisochinomeronsäure ist aber auch von den beiden anderen bekannten Oxypyridindicarbonsäuren durch ihr Verhalten bei höherer Temperatur unterschieden.

Die Ammonchelidonsäure liefert beim Erhitzen mit Wasser auf  $195^\circ$  neben Kohlensäure das  $\gamma$ -Oxypyridin; die  $\alpha$ -Oxychinolinsäure liefert unter denselben Umständen die Oxynicotinsäure, aus welcher das  $\alpha$ -Oxypyridin entsteht; unsere Säure verändert sich beim Erhitzen mit Wasser auf  $195^\circ$  gar nicht und verträgt auch ein Erhitzen bis auf  $250^\circ$  ohne Zersetzung zu erleiden. Sie wird auch nicht verändert, wenn das Erhitzen statt mit Wasser mit Eisessig auf  $195^\circ$  vorgenommen wird. Sie spaltet sich aber im Sinne der Gleichung:



wenn sie mit Eisessig, dem circa 2% Essigsäureanhydrid zugesetzt wurden, im geschlossenen Rohre auf  $210^\circ$ <sup>1</sup> während 3—4 Stunden erhitzt wird. Nach dem Erhitzen ist die Röhre erfüllt mit einer Ausscheidung von schön glänzenden, schwach gelblich gefärbten Krystallnadeln, die von einer gelblichbraunen Lauge durchtränkt sind. Beim Öffnen der Röhre entweicht etwas Kohlensäure. Das Zersetzungsproduct, welches wohl als  $\alpha$ -Oxynicotinsäure zu betrachten ist, kann ausserordentlich leicht rein erhalten werden, wenn das Reactionsproduct in einem Schälchen zum Trocknen eingedampft wird, der Rückstand in Wasser gelöst, mit etwas Thierkohle entfärbt und dann langsam verdunsten gelassen wird.

<sup>1</sup> Das genaue Einhalten dieser Temperatur ist unbedingt notwendig, da eine Zersetzung der Säure nur wenige Grade unter derselben nicht erfolgt, wenige Grade aber über dieser Temperatur totale Zersetzung (Schwarzfärbung) eintritt.



Es krystallisirt aus dieser Lösung eine vollkommen weisse Masse, welche ein Aggregat von äusserst feinen, lebhaft glänzenden Nadeln darstellt. Häufig erreichen die Krystalle eine Länge von mehreren Centimetern. Die  $\alpha$ -Oxynicotinsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, leichter im heissen löslich; die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht verändert, Eisenvitriol färbt die Lösung schwach gelblich, Silbernitrat ruft nach einiger Zeit die Ausscheidung eines krystallinischen Silbersalzes hervor. Die Substanz enthält kein Krystallwasser; beim Erhitzen schmilzt sie, ohne Zersetzung zu erleiden. Der Schmelzpunkt wurde bei  $256^\circ$  (uncorr.) gefunden. Über diese Temperatur erhitzt, tritt Zersetzung ein. Die Analyse der bei  $105^\circ$  getrockneten Substanz ergab die mit der Formel  $C_6H_5NO_3$  übereinstimmenden Zahlen:

- I. 0·2695 Grm. Substanz gaben 0·5125 Grm. Kohlensäure und 0·0895 Grm. Wasser.  
 II. 0·2157 Grm. Substanz gaben 20·7 CC. Stickstoff bei  $26\cdot5^\circ$  C. und 746·6 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_6H_5NO_3$
C.....	51·86	—	51·79
H.....	3·68	—	3·59
N.....	—	10·42	10·07.

Die gegebene Formel wurde durch die Untersuchung eines Silbersalzes controlirt. Dasselbe wird erhalten, indem eine verdünnte kalte, mit Ammoniak genau neutralisirte Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber versetzt und längere Zeit sich selbst überlassen wird. Es scheiden sich dann aus der Flüssigkeit weisse, feine, seidenartig glänzende Krystallnadeln ab, die vollständig lichtbeständig sind. Die Silberverbindung enthält kein Krystallwasser. Die bei  $110^\circ$  getrocknete Substanz gab:

0·2310 Grm. Substanz gaben 0·1009 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	$C_6H_4AgNO_3$
Ag.....	43·68
	43·90.

Unsere Oxypyridincarbonsäure ist mit den Producten gleicher Zusammensetzung, welche bis nun beschrieben sind, nicht identisch.

Von den zehn theoretisch möglichen Oxyipyridinmonocarbonsäuren sind zur Zeit vier beschrieben, und zwar: die von der Picolinsäure derivirenden

$\alpha$ -Oxypicolinsäure von Ost<sup>1</sup>

$\beta$ -Oxypicolinsäure von Ost<sup>2</sup>

$\gamma$ -Oxypicolinsäure von Bellmann<sup>3</sup>

ferner die von der Nicotinsäure derivirende

Oxynicotinsäure von Geigy.<sup>4</sup>

Die zwischen den aufgezählten Säuren und unserer Säure obwaltenden Differenzen möge die folgende Tabelle zum Ausdruck bringen.

	$\alpha$ -Oxypicolinsäure	$\beta$ -Oxypicolinsäure	$\gamma$ -Oxypicolinsäure	$\alpha$ -Nicotinsäure	neue Säure
Schmelzpunkt	217°	250°	258°	302°	256°
Krystallwassergehalt	1 Mol.	- 1 Mol.	1 Mol.	frei	frei
Verhalten gegen Eisenchlorid	gelbe Färbung	gelbrothe Färbung schwächer als die $\alpha$ -Säure	gelbe Färbung	keine Färbung	keine Färbung

Bevor wir zur Aufstellung einer rationellen Formel schreiten, wollen wir den Zerfall beschreiben, welchen unsere Oxysäure erleidet, wenn sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird.

### Bildung von $\alpha$ -Oxyipyridin.

Wird die Säure in einem kleinen Retörtchen vorsichtig und ganz allmählich über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so färbt sich die

<sup>1</sup> Journ. f. pr. Chem. 27, 289.

<sup>2</sup> Journ. f. pr. Chem. 27, 291 und 29. 64.

<sup>3</sup> Journ. f. pr. Chem. 29, 7.

<sup>4</sup> Berl. Ber. 1885.

anfangs zu einer farblosen Flüssigkeit geschmolzene Säure schwach gelblich, es tritt lebhaftes Aufschäumen ein und schliesslich destillirt (bei weiterem sehr vorsichtigem Erhitzen) ein farbloses dickliches Öl, welches schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrt. Nur eine minime Menge der Säure wird hiebei unter Kohlenstoffabscheidung zersetzt.

Das krystallinische Reactionsproduct ist leicht löslich in Wasser, Benzol, Äther etc. und ist am leichtesten rein zu erhalten, wenn man das Product in Benzol auflöst, die Lösung durch Schütteln mit Thierkohle entfärbt und die etwas concentrirte Lösung in Benzol, wie Geigy angibt, mit Petroleumäther versetzt. Nach wenigen Minuten scheiden sich aus der Flüssigkeit prächtig glänzende, farblose Nadeln ab, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt von  $107^{\circ}$  hatten und in allen Eigenschaften Übereinstimmung mit dem  $\alpha$ -Oxyppyridin von Geigy zeigten. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0.2633 Grm. Substanz gaben 0.5746 Grm. Kohlensäure und 0.1266 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		<u>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NO</u>
C . . . . .	62.97	63.15
H . . . . .	5.34	5.26.

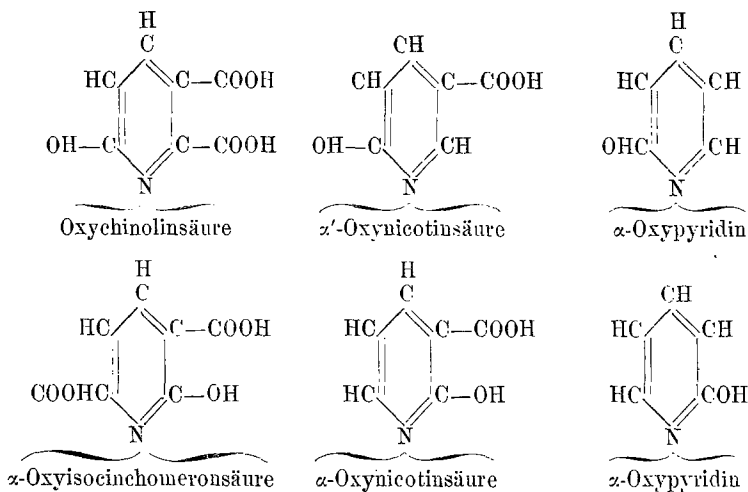
Die Identität des  $\alpha$ -Oxyppyridins mit dem aus unserer Säure gewonnenen Producte wird auch bestätigt durch das Verhalten desselben gegen Bromwasser. Das  $\alpha$ -Oxyppyridin liefert nach Geigy ein Bibromproduct, welches bei  $206$ — $207^{\circ}$  schmilzt.

Wir haben nach der Angabe Geigy's das Bibromproduct aus unserer Substanz hergestellt und gefunden, dass sich dasselbe bei  $195^{\circ}$  braun färbt und bei  $205^{\circ}$  schmilzt.

Das  $\alpha$ -Oxyppyridin erhält man auch bei der trockenen Destillation des Silbersalzes der  $\alpha$ -Isocinchomeronsäure, nur ist die Ausbeute wesentlich geringer.

Durch die beschriebenen Reactionen ist der sichere Nachweis erbracht, dass unsere Oxyppyridinmonocarbonsäure, beziehungsweise die Oxyisocinchomeronsäure die Hydroxylgruppe in der  $\alpha$ -Stellung enthält.

Weiters hat sich durch die Untersuchungen von Hantsch und Anderen gezeigt, dass aus allen Pyridindicarbonsäuren, welche eine der beiden Carboxylgruppen in der  $\alpha$ -Stellung haben, beim Erhitzen der Säure für sich oder mit Eisessig die Abspaltung der in der  $\alpha$ -Stellung befindlichen Carboxylgruppe stattfindet. Wir glauben daher berechtigt zu sein, anzunehmen, dass unsere Oxypyridinmonocarbonsäure die Carboxylgruppe in der Meta ( $\beta$ )-Stellung enthält. Die Oxynicotinsäure Geigy's entsteht aus der Oxychinolinsäure, welche ebenfalls die Hydroxylgruppe in der  $\alpha$ -Stellung besitzt, so dass die Säure Geigy's als  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure, unsere Säure aber als  $\alpha$ -Oxynicotinsäure zu bezeichnen wäre. Die folgenden Formeln erläutern die aufgestellten Behauptungen:



### Aufarbeitung und Reinigung von *D* und *E*.

Die mit *D* und *E* bezeichneten Partien werden zweckmässigerweise vereinigt und zunächst in verdünnter Salzsäure gelöst. Aus dieser Lösung krystallisiert nach dem Concentriren eine Substanz in schönen, schwach gelblich gefärbten Krystallen aus, die von der dunkel gefärbten Mutterlauge durch Absaugen getrennt werden. Aus dieser Lauge kann noch etwas von dieser Ausscheidung gewonnen werden; schliesslich trocknet dieselbe zu einer braunen, nicht mehr krystallisirenden, schmierigen Masse ein, welche umsoweniger einer eingehenden Untersuchung unter-

zogen wurde, als ihre Menge im Vergleiche zu den übrigen Producten eine sehr geringe war. Die gewonnenen Krystalle werden in einer grösseren Quantität Wasser gelöst und neuerdings mit Äther wiederholt ausgeschüttelt; der Äther hinterlässt nach dem Abdestilliren eine schwach gelblich gefärbte Krystallmasse, welche leicht als ein Gemisch zweier Substanzen erkannt wird, wovon die eine in Äther leicht, die andere wesentlich schwerer löslich ist. Die leichter lösliche Substanz ist, wie wir gleich bemerken wollen, Anthranilsäure, die schwerer lösliche ist Chinaldinsäure. Die späteren Ausschüttelungen enthalten deshalb grössere Mengen von Chinaldinsäure als die ersteren.

Die rückbleibende wässerige Lösung wird nach dem Ausschütteln mit Äther wieder eingedampft und nachdem die freigewordene Salzsäure verflüchtigt ist, wird der Rückstand neuerdings in Wasser gelöst und wieder mit Äther ausgeschüttelt; so erhält man wieder eine gewisse Menge ziemlich reiner Chinaldinsäure (die Salzsäureverbindung der Chinaldinsäure wird nämlich durch Wasser theilweise zersetzt). Die verschiedenen Krystallisationen aus den ätherischen Ausschüttelungen werden nun am besten aus siedendem Benzol umkrystallisirt, weil die Löslichkeitsdifferenz der Chinaldinsäure und Anthranilsäure aus diesem Lösungsmittel eine grössere ist.

Die Chinaldinsäure ist in heissem Benzol ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus demselben in wasserfreien Krystallen. Wir haben die Thatsache nirgends angegeben gefunden. Prof. Skraup hatte die Liebenswürdigkeit gehabt, uns eine kleine Quantität von Chinaldinsäure zu überlassen, die aus Chinaldin hergestellt war und an diesem Präparate konnten wir constatiren, dass sich Chinaldinsäure in heissem Benzol leicht auflöst.

Aus der Lösung der Rohkrystallisation in Benzol kann eine Krystallfraction gewonnen werden, welche reicher an Chinaldinsäure ist und welche durch systematisches Umkrystallisiren (schliesslich Entfärbung) reine Chinaldinsäure liefert.

Dieses so gereinigte Präparat besass einen Schmelzpunkt von  $155^{\circ}$ , gab alle die Reactionen, die für Chinaldinsäure angegeben sind<sup>1</sup> und unterschied sich nur durch den Mangel des

---

<sup>1</sup> Müller und Döbner.

Krystallwassers. Als eine Probe aber aus Wasser umkrystallisirt wurde, erhielten wir auch ein Product mit 2 Molekülen Wasser.

Die Substanz lieferte bei der Analyse Zahlen, welche mit den für Chinaldinsäure gerechneten vollkommen übereinstimmen.

- I. 0·2909 Grm. Substanz gaben 0·7408 Grm. Kohlensäure und 0·1089 Grm. Wasser.  
 II. 0·3017 Grm. Substanz gaben 21 CC. Stickstoff bei 14·8° C. und 749·8 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$
C . . . . .	69·45	—	69·36
H . . . . .	4·15	—	4·04
N . . . . .	—	8·24	8·09.

Die aus Wasser umkrystallisirte Säure gab bei der Trockenbestimmung:

0·5079 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0867 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	17·07	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 17·22.
--------------------------------	-------	--

Für die Identität dieses Oxydationsproductes mit Chinaldinsäure spricht auch das

Platindoppelsalz, welches wir aus unserer Säure hergestellt haben, und welches ebenfalls mit der Beschreibung, die Döbner und Müller von dieser Verbindung gegeben haben, übereinstimmt.

Dieses Doppelsalz wurde in der gewöhnlichen Weise durch Zusammenmischen der salzsauren Lösung der Chinaldinsäure mit Platinchlorid hergestellt. Es scheiden sich aus der Flüssigkeit beim ruhigen Stehen schöne morgenrothe Krystalle aus, die aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure in prächtigen, triklinen Tafeln wieder erhalten werden.

Wir haben auf gleiche Weise aus der Chinaldinsäure, die uns von Herrn Prof. Skraup zur Verfügung gestellt war, ein Platindoppelsalz dargestellt. Diese, sowie die aus unserer Säure hergestellte Verbindung hat Herr Dr. Březina gütigst einer kry-

stallographischen Untersuchung unterzogen, über welche er folgende Mittheilung macht:

I. Das Chloroplatinat der Chinaldinsäure (aus Chinaldin dargestellt) ergab:

Krystallsystem: Triklin

Elemente:  $a : b : c = 0.8999 : 1 : 1.3265$

$\xi = 86^\circ 30^m$ ,  $\alpha = 85^\circ 10'$ ,  $\zeta = 96^\circ 39'$

Formen  $a(100)$ ,  $b(010)$ ,  $m(\bar{1}\bar{1}0)$ ,  $p(111)$ ,  $q(\bar{1}\bar{1}1)$ ,  $s(1\bar{1}1)$

Winkel:

		Rechnung	Messung
$a b$	(100) (010)	83° 3'	83° 3'
$a p$	(100) (111)	46 0	45 55
$p q$	(111) ( $\bar{1}\bar{1}1$ )	90 27	90 22
$a s$	(100) ( $1\bar{1}1$ )	54 11	54 3
$b p$	(010) (111)	49 52	49 47
$p s$	(111) ( $1\bar{1}1$ )	75 47	75 42

II. Das Chloroplatinat der Säure aus  $Py_\alpha$ — $Py_\alpha$ -Dichinolyll gab Resultate, welche die Identität der beiden Substanzen beweisen:

Winkel	Rechnung	Messung
$a p$	46° 0'	45° 59'
$p q$	90 27	90 43
$a s$	54 11	53 4
$p s$	75 47	74 51

Durch diese Mittheilung ist die Identität unseres, aus dem Dichinolyll gewonnenen Productes mit Chinaldinsäure ausser Frage gestellt. Die Analyse des Platindoppelsalzes lieferte die mit der Theorie in Einklang stehenden Werthe:

I. 0.3715 Grm. Substanz gaben 0.0953 Grm. Platin.

II. 0.3114 Grm. Substanz gaben 0.3564 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$\underbrace{2(C_{10}H_7NO_2+HCl)+PtCl_4}$
Pt . . . . .	25·65	—	25·73
Cl . . . . .	—	28·31	28·19.

Die lufttrockene Substanz enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welche bei 105° vollkommen entweichen.

0·3898 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0183 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$\underbrace{2(C_{10}H_7NO_2+HCl)+PtCl_4+2H_2O}$
H <sub>2</sub> O . . . . .	4·69	4·54.

Die vorhin erwähnte, in Benzol leicht lösliche Substanz ist Anthranilsäure, deren Gewinnung und Trennung von der sie begleitenden Chinaldinsäure in folgender Art gelingt. Die Lösung dieser, etwas chinaldinsäurehaltigen Substanz in Benzol wurde mit kleinen Mengen Petroleumäther versetzt. Dadurch fällt der letzte Rest der Chinaldinsäure und eine kleine Menge einer gelblichen, harzigen Substanz aus. Nach Verjagen des Benzols und Petroleumäthers hinterbleibt die Anthranilsäure wesentlich reiner. Wir haben sie dann noch aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und erhielten beim Auskrystallisiren der concentrirten Lösung (die Lösung zeigte die für Anthranilsäure charakteristische blaue Fluorescenz) feine, weisse Krystallnadeln, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt von 142° besaßen und alle Reactionen der Anthranilsäure gaben. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab ebenfalls die für diese Säure geforderten Procentgehalte.

- I. 0·3011 Grm. Substanz gaben 0·6804 Grm. Kohlensäure und 0·1431 Grm. Wasser.
- II. 0·2554 Grm. Substanz gaben 23·6 CC. Stickstoff bei 21·4° C. und 750·5 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$\underbrace{C_7H_7NO_2}$
C . . . . .	61·29	—	61·31
H . . . . .	5·28	—	5·11
N . . . . .	—	10·36	10·22.



Zum Überfluss haben wir noch einen kleinen Theil unserer Säure mit salpetriger Säure behandelt und hierbei Salicylsäure erhalten, deren Bildung wir durch die charakteristische Eisenreaction nachgewiesen haben.

---

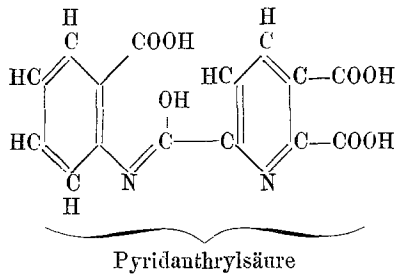
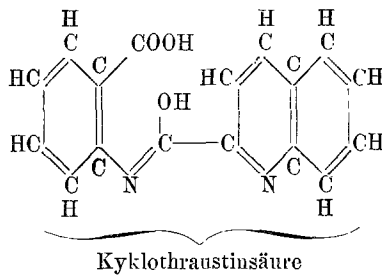
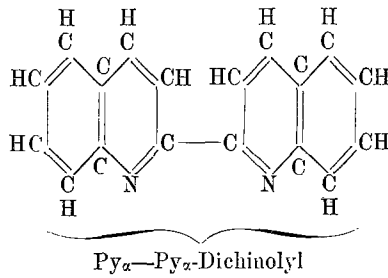
Was die Ausbeute an den aufgezählten Oxydationsproducten anbelangt, so ist dieselbe als eine günstige zu bezeichnen, umso mehr, da die complicirten Darstellungs-, Trennungs- und Reinigungsmethoden die Menge wesentlich schmälern. Wir erhielten aus 70 Grm. Dichinolyl:

- 15 Grm.  $\alpha$ -Oxyisocinchomeronsäure,
- 11 Grm. Kyklothraustinsäure,
- 8 Grm. Chinaldinsäure und
- 7 Grm. Anthranilsäure.

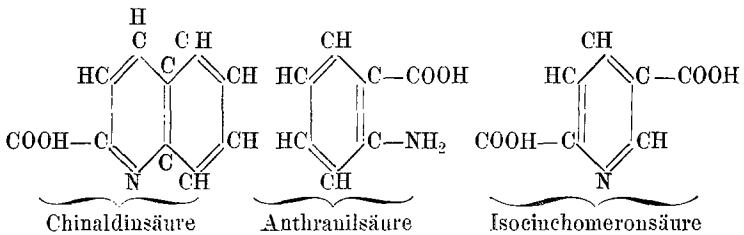
Obzwar nach den gegebenen Zahlen die Ausbeute an Chinaldinsäure gering erscheint, so glauben wir doch behaupten zu dürfen, dass bei der Oxydation des ( $Py\alpha$ — $Py\alpha$ )-Dichinolyls diese Säure als Hauptproduct gebildet wird und die gefundene Menge ist nur desshalb so klein, weil die Darstellung und Reinigung mit grossen Verlusten verbunden ist. Überdies hat die Chinaldinsäure auch die Eigenschaft, namentlich in nicht völlig reinem Zustande sich zu verändern.

---

Die Entstehung dieser aufgezählten Oxydationsproducte lässt sich wohl nur erklären, wenn man unserem Dichinolyl die  $\alpha Py$ — $\alpha Py$ -Stellung zuschreibt, denn nur aus einem solchen Producte kann die Kyklothraustinsäure entstehen, welche bei weiterer Oxydation in alkalischer Lösung die Isocinchomeronsäure ( $\alpha\beta$ -Pyridindicarbonsäure) neben Anthranilsäure liefert. Weiters findet auch die Bildung der Chinaldinsäure und der  $\alpha$ -Oxyisocinchomeronsäure (des Oxydationsproductes der Kyklothraustinsäure in saurer Lösung) durch diese Annahme ihre Erklärung. Die obwaltenden Verhältnisse werden durch die nachstehenden Formeln am besten veranschaulicht.



Bei weiterer Oxydation können aus den beiden Säuren die folgenden Verbindungen hervorgehen:



Wir haben die Oxydation des Dichinolyls auch in alkalischer Lösung ausgeführt und gefunden, dass hierbei Isocinchomeronsäure, Anthranilsäure und die Säure  $C_{15}H_{10}N_2O_7$  gebildet wird und zwar entsteht die Isocinchomeronsäure und Anthranilsäure in überwiegender Menge. Kyklothraustinsäure und Chinaldinsäure entstehen hierbei nicht.

Die Oxydation wurde in der folgenden Weise vorgenommen:

Gefälltes Dichinolyl wurde in Wasser vertheilt und mit übermangansaurem Kali anhaltend gekocht. Die Einwirkung findet ausserordentlich langsam statt und es ist zweckmässig, die Oxydation öfters zu unterbrechen (sobald vollständige Entfärbung des übermangansauren Kalis eingetreten ist), vom ausgeschiedenen Braunstein zu filtriren, den Niederschlag wieder in Wasser zu suspendiren und weiter zu oxydiren, das Filtrat hingegen aufzuarbeiten. Auf diese Art wird die Bildung von Oxalsäure, die offenbar aus der Anthranilsäure erfolgt, vermieden. Um alles Dichinolyl, welches in dem Braunstein enthalten ist, zu oxydiren, braucht es ein 5—6 tages Kochen mit grossen Mengen Kaliumpermanganat.

Die Gewinnung der Oxydationsproducte wurde conform der Gewinnung, welche bei der Oxydation der Kyklothraustinsäure beschrieben ist, durchgeführt.

Fasst man die Resultate der vorstehenden Untersuchung zusammen, so ergibt sich:

1. Das Dichinolyl, welches durch die Einwirkung von Natrium auf Chinolin gebildet wird, liefert bei der Oxydation:  $C_{17}H_{12}N_2O_3$  Kyklothraustinsäure,  $C_{10}H_7NO_2$  Chinaldinsäure,  $C_7H_5NO_5$   $\alpha$ -Oxyisocinchomeronsäure und  $C_7H_7NO_2$  Anthranilsäure.

2. Aus der Kyklothraustinsäure entsteht bei weiterer Oxydation eine Säure von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{10}N_2O_7$ , aus welcher Isocinchomeronsäure ( $\alpha/\beta$ -Pyridindicarbonsäure) und Anthranilsäure entsteht.

3. Die Oxyisocinchomeronsäure liefert beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt eine als  $\alpha$ -Oxynicotinsäure zu betrachtende

Säure ( $C_6H_5NO_3$ ), welche bei der Destillation in Kohlensäure und in das  $\alpha$ -Oxy pyridin ( $C_5H_5NO$ ) zerfällt.

4. Die Entstehung der aufgezählten Oxydationsproducte, welche sämmtlich als in der  $\alpha$ -Stellung substituirte Chinolin-, beziehungsweise Pyridinderivate zu betrachten sind, beweisen, dass die beiden, das Dichinolyl constituirenden Chinolylreste im Pyridinring in der  $\alpha$ -Stellung verbunden sind und daher dem  $\alpha$ -Dichinolin die Formel  $Py_\alpha-Py_\alpha$ -Dichinolyl zugesprochen werden muss.

---