

# Zur Kenntniss der Orthodicarbonsäuren des Pyridins

von

Dr. H. Strache.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität und dem chemischen Laboratorium des Prof. Pohlen der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1890.)

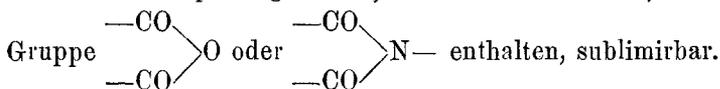
Vor einem Jahre veröffentlichten Dr. G. Goldschmiedt und ich in diesen Sitzungsberichten<sup>1</sup> eine vorläufige Mittheilung über die Orthodicarbonsäuren des Pyridins; Herr Dr. Goldschmiedt hatte die Freundlichkeit, mir anlässlich meines Austrittes aus dem Laboratorium des Herrn Prof. v. Barth die weitere Ausarbeitung dieses Gegenstandes zu überlassen, wofür ich an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Im Folgenden ist zunächst nur die  $\beta\gamma$ -Pyridindicarbonsäure (Cinchomeronsäure) in Berücksichtigung gezogen worden, und fasse ich die wesentlichsten Resultate meiner Versuche nachstehend kurz zusammen:

Die Cinchomeronsäure besitzt die Fähigkeit der Anhydridbildung; durch Alkohol wird das Anhydrid in den entsprechenden sauren Ester übergeführt. Durch Erhitzen des neutralen Ammoniumsalzes der Cinchomeronsäure entsteht das Imid. Ähnlich wirken monosubstituirte Amine. Durch Lösen in siedendem Anilin erhält man ein Dianilid, welches beim Erhitzen in das Cinchomeronsäurephenylimid übergeht. In derselben Weise ist eine Verbindung mit zwei Molekülen Phenylhydrazin zu erhalten, welche ebenfalls in der Wärme 1 Molekül Phenylhydrazin abspaltet. Während die Cinchomeronsäure beim Erhitzen unter

<sup>1</sup> Monatsh. f. Chem., X, 156.

Kohlensäureabspaltung zerfällt, sind alle ihre Derivate, welche die



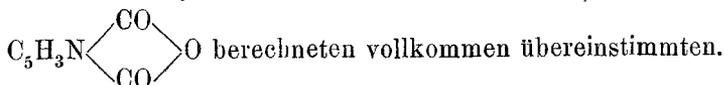
Über andere *o*-Dicarbonsäuren und auch über  $\alpha\beta\gamma$ -Pyridin-tricarbonsäure soll später berichtet werden.

### Cinchomeronsäureanhydrid.

Zur Darstellung des Cinchomeronsäureanhydrids kocht man die fein gepulverte Cinchomeronsäure mit etwa der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid bis zur vollkommenen Lösung, was etwa ein bis zwei Stunden in Anspruch nimmt. Wird das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Abdestilliren aus der braun gefärbten Lösung entfernt, so verflüchtigt sich ein beträchtlicher Theil des Cinchomeronsäureanhydrids mit den Dämpfen des ersteren. Es ist daher vortheilhafter, die Lösung im Vacuum über Ätzkalk einzudunsten. Der dunkelbraun gefärbte. in grossen sechsseitigen Tafeln und Prismen krystallisirte Rückstand lässt sich leicht durch Umkrystallisiren aus Chloroform, in welchem die Cinchomeronsäure nicht, deren Anhydrid aber leicht löslich ist, reinigen.

Die erhaltenen Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von  $77^{\circ}$ — $78^{\circ}$ . In Chloroform und Benzol lösen sie sich leicht; Wasser und Alkohol wirken verändernd auf die Substanz ein, indem das Anhydrid in die Säure, respective deren Ester verwandelt wird. An der Luft verwittern die Krystalle rasch unter Aufnahme von Wasser.

Die Analyse ergab Zahlen, die mit den für die Formel



0·1674 g Substanz gaben 0·3463 g Kohlensäure, entsprechend 0·0944 g Kohlenstoff und 0·0331 g Wasser, entsprechend 0·0037 g Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_3$
C . . . .	56·4	56·35
H . . . .	2·2	2·02

Das Cinchomeronsäureanhydrid beginnt schon bei 120° unter geringer Zersetzung zu sublimiren.

### Cinchomeronsäuremonoäthylester.

Durch Auflösen des Cinchomeronsäureanhydrides in absolutem Alkohol, Eindampfen und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Benzol werden tafelförmige Krystalle erhalten, die bei 131—133° schmelzen. Es ist jedoch nicht nothwendig, das Anhydrid in reinem Zustande darzustellen; man löst die Cinchomeronsäure in siedendem Essigsäureanhydrid, lässt erkalten, versetzt mit einem Überschuss von absolutem Alkohol, kocht unter Rückfluss mit Thierkohle, filtrirt und dampft ein. Der Rückstand erstarrt bei einigem Stehen krystallinisch und kann dann aus heissem Benzol in schwach gefärbten Krystallen erhalten werden.

Sie lösen sich ziemlich leicht und ohne Veränderung in Wasser, Alkohol und Benzol, die wässrige Lösung reagirt sauer; auch beim Kochen mit Wasser tritt keine Verseifung ein (Schmelzpunkt des Verdampfungsrückstandes 126—128°), leicht jedoch durch verdünnte Säuren und Alkalien. Essigsäures Kupfer erzeugt in der siedenden wässrigen Lösung keinen Niederschlag.

Die Verbrennungsanalyse lieferte mit der Formel eines Monoäthylesters übereinstimmende Resultate:

0·1782 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·3615 g Kohlensäure, entsprechend 0·0986 g Kohlenstoff und 0·0754 g Wasser, entsprechend 0·0084 g Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für
C . . . . . 55·3	$\begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_3\text{N} \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases} \\ \hline 55\cdot36 \\ 4\cdot63 \end{array}$
H . . . . . 4·7	

Erhitzt man den Ester über seinen Schmelzpunkt, so beginnt er sich gegen 190° unter Gasentwicklung und Dunkel-färbung zu zersetzen. Aus dem zähflüssigen Product liess sich nur eine ganz geringe Menge einer in kaltem Alkohol schwer löslichen, in Nadeln krystallisirenden, gegen 300° schmelzenden,

sublimirbaren Substanz, wahrscheinlich Isonicotinsäure, gewinnen.

Silbersalz. Die kalte wässrige Lösung des Cinchomeronsäuremonoäthylesters gibt mit Silbernitrat keinen Niederschlag, doch wird derselbe durch Zusatz eines Tropfens Ammoniak hervorgerufen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem sich das Salz schwer löst, kann es in langen Nadeln krystallisirt erhalten werden.

Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

0·2174 *g* der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0·2826 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0771 *g* Kohlenstoff, 0·0487 *g* Wasser, entsprechend 0·0054 *g* Wasserstoff und 0·0780 *g* Silber.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_5H_5N \begin{cases} COOAg \\ COOC_2H_5 \end{cases}$
C . . . . 35·5	35·76
H . . . . 2·5	2·66
Ag . . . . 35·9	35·74

Wird die wässrige Lösung des Esters mit überschüssigem Ammoniak eingedampft, so tritt theilweise Verseifung ein; der erhaltene Syrup, in Wasser aufgenommen, wird durch Silbernitrat weiss gefällt. Heisses Wasser löst diesen Niederschlag nur theilweise auf; der Rückstand besteht aus einhomeronsaurem Silber, wie die Analyse desselben bewies:

0·2352 *g* Substanz gaben 0·1944 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0530 *g* Kohlenstoff und 0·0220 *g* Wasser, entsprechend 0·0024 *g* Wasserstoff und 0·1327 *g* Silber.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_5H_5N(COOAg)_2$
C . . . . . 22·6	22·05
H . . . . . 1·0	0·79
Ag . . . . . 56·4	56·67

Aus der Lösung krystallisirte beim Erkalten ein Gemisch von cinchomeronsaurem Silber mit dem Silbersalz des Esters aus.

### Cinchomeronsäuremonomethylester.

Der Methylester wird auf dieselbe Weise wie der Äthylester unter Anwendung von Methylalkohol erhalten; beim Reinigen durch Auflösen in Chloroform und Eindampfen gelangt man zu einem, erst beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrenden Syrup.

Verbrennungsanalyse:

0·1855 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·3573 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0974 *g* Kohlenstoff und 0·0665 *g* Wasser, entsprechend 0·0074 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_3\text{N} \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOCH}_3 \end{cases}$
C . . . . .	52·5	53·02
H . . . . .	4·0	3·88

Der Schmelzpunkt des Methylesters liegt bei 152°—154°. Sein Verhalten gegen Wasser und andere Lösungsmittel entspricht vollkommen dem des Äthylesters.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zersetzt er sich schon gegen 170° unter Gasentwicklung. Der Gewichtsverlust entsprach einem Moleküle Kohlensäure.

2·3013 *g* Substanz verloren bei 170—180° 0·5810 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
CO <sub>2</sub> . . . . .	25·24	24·31

Aus dem Rückstande konnte durch Lösen in Alkohol, Entfärben mit Thierkohle, Eindampfen und Umkrystallisiren aus Alkohol neben einem leicht löslichen Syrup schwerer lösliche Nadeln gewonnen werden, die sich beim Erhitzen im Capillarröhrchen gegen 220° bräunten und bei 250° noch nicht geschmolzen waren.

## Einwirkung von Ammoniak auf Cinchomeronsäureanhydrid.

### Cinchomeronaminsaures Ammonium.

Wie bereits vorläufig mitgeteilt wurde, fällt trockenes Ammoniakgas aus einer heissen benzolischen Lösung von Cinchomeronsäureanhydrid einen weissen voluminösen Niederschlag, der seiner Zerfliesslichkeit halber nicht durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt werden konnte. Es musste daher durch Einleiten eines grossen Überschusses von Ammoniak die Einwirkung zu einer möglichst vollkommenen gemacht werden. Das überschüssige Ammoniak, sowie das Benzol wurde dann durch Abdunsten im Luftpumpenexsiccator vertrieben. Die hinterbleibende rein weisse, leichte, mikrokristallinische Substanz bestand aus cinchomeronaminsaurem Ammonium, wie nachstehende Analyse beweist:

0·1272 g Substanz lieferten 0·2115 g Kohlensäure, entsprechend 0·0577 g Kohlenstoff und 0·0564 g Wasser, entsprechend 0·0063 g Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N \begin{cases} \text{CONH}_2 \\ \text{COONH}_4 \end{cases}$
C . . . . .	45·3	45·85
H . . . . .	4·9	4·93

Das Ammoniumsalz sintert bei 50—60° zusammen und schmilzt dann erst bei 228—229°. In Wasser ist es äusserst leicht löslich.

### Cinchomeronaminsaures Silber.

Die wässrige Lösung des cinchomeronaminsauren Ammoniums wird durch Silbernitrat weiss gefällt. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Wasser erhält man das cinchomeronaminsaure Silber als mikro-

skopische, weisse, lichtbeständige Nadelchen; in Wasser lösen sie sich schwer.

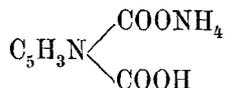
Eine Verbrennung ergab die folgenden Resultate:

0·2159 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·2427 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0662 *g* Kohlenstoff, 0·0400 *g* Wasser, entsprechend 0·0044 *g* Wasserstoff und 0·0856 *g* Silber.

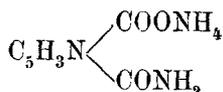
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_5H_3N \begin{cases} CONH_2 \\ COOAg \end{cases}$
C . . . . .	30·7	30·76
H . . . . .	2·0	1·84
Ag . . . . .	39·7	39·53

Da das saure einchomeronsaure Ammonium



in Bezug auf Kohlenstoff und Wasserstoff eine sehr ähnliche procentische Zusammensetzung wie das einchomeronaminsaure Ammonium



besitzt und dieser Übelstand auch bei den entsprechenden Silbersalzen besteht, so war es von Wichtigkeit, um jeden Zweifel zu beseitigen, im einchomeronaminsauren Silber das Vorhandensein der Gruppe  $NH_2$  thatsächlich nachzuweisen. Es konnte dies leicht durch Erwärmen mit concentrirter Kalilauge geschehen, da hiebei beträchtliche Mengen von Ammoniak entweichen.

Durch Zerlegen des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man die freie Cinchomeronaminsäure in wässriger Lösung; beim Eindampfen verwandelt sich jedoch dieselbe unter Wasseraufnahme in saures einchomeronsaures Ammonium, welches bei

weiterem Eindampfen Ammoniak abspaltet und Cinchomeronsäure hinterlässt. Eine irrthümliche Angabe des Schmelzpunktes  $237^{\circ}$  der Aminsäure in der vorläufigen Mittheilung ist auf diesen Umstand zurückzuführen. Die wässrige Lösung, bis zur eben beginnenden Krystallisation eingeengt, schied beim Erkalten die secundär gebildete Cinchomeronsäure ab, während aus der Mutterlauge durch Eindunsten in der Kälte über Schwefelsäure das saure Ammoniumsalz in Gestalt eines sich blumenkohlartig ausscheidenden feinkörnigen Krystallmehles erhalten wurde. Im Capillarröhrchen rasch erhitzt, schmolz es bei  $205\text{--}206^{\circ}$  C. unter Aufschäumen, wurde dann wieder fest und zeigte als zweiten Schmelzpunkt  $228\text{--}230^{\circ}$ , woraus zu schliessen ist, dass durch das rasche Erhitzen das Imid entstanden war. Anders verhält es sich jedoch im Luftbade bei  $125\text{--}135^{\circ}$ , es spaltet bei dieser Temperatur gerade wie beim Eindampfen der wässrigen Lösung langsam (innerhalb 15—20 Stunden) alles Ammoniak ab und hinterlässt freie Cinchomeronsäure (Sm:  $245\text{--}247^{\circ}$  unter Gasentwicklung).

Die Analysenresultate der beiden Producte stimmten mit den berechneten überein.

Cinchomeronsäure:

0·2019 *g* Substanz gaben 0·3723 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1015 *g* Kohlenstoff und 0·0605 *g* Wasser, entsprechend 0·0067 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N(COOH)_2$
C . . . . .	50·2	50·28
H . . . . .	3·3	3·00

Saures Ammoniumsalz:

0·2109 *g* der bei  $95^{\circ}$  getrockneten Substanz gaben: 0·3550 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0968 *g* Kohlenstoff und 0·0799 *g* Wasser, entsprechend 0·0089 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N \begin{cases} COOH \\ COONH_4 \end{cases}$
C . . . . 45·9	45·63
H . . . . 4·2	4·36

Zur Controle dieser Verhältnisse stellte ich saures, einchomeronsaures Ammonium durch Auflösen von Cinchomeronsäure in der berechneten Menge titrirter Ammoniaklösung bei gelinder Wärme und Eindunsten über Schwefelsäure dar. Sämmtliche Eigenschaften desselben bewiesen die Identität mit dem aus der Cinchomeronaminsäure erhaltenen Salze. Ebenso verlor es im Luftbade bei 130° Ammoniak und der Rückstand hatte die Zusammensetzung und den Schmelzpunkt der Cinchomeronsäure.

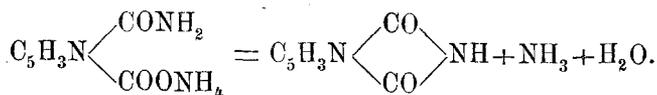
0·2264 g Substanz gaben 0·4172 g Kohlensäure, entsprechend 0·1138 g Kohlenstoff und 0·0656 g Wasser, entsprechend 0·0073 g Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_7H_5NO_4$
C . . . . . 50·3	50·28
H . . . . . 3·2	3·00

### Cinchomeronsäureimid.

Beim Erhitzen des oben beschriebenen einchomeronaminsauren Ammoniums im Luftbade auf circa 120° tritt unter Sintern und Bräunung leicht Verlust von Wasser und Ammoniak ein nach der Gleichung



0·1771 g Substanz lieferten 0·0351 g Wasser + Ammoniak.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet
$NH_3 + H_2O$ . . . . . 19·8	19·14

Der Rückstand besteht aus Cinchomeronsäureimid und lässt sich durch Sublimation leicht reinigen. Man erhält ein nahezu weisses Sublimat, das bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung zeigte.

0·1923 *g* Substanz gaben 0·4003 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1092 *g* Kohlenstoff und 0·0465 *g* Wasser, entsprechend 0·0052 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für <chem>C5H3N(CO)2</chem>
C . . . . .	56·8	56·72
H . . . . .	2·7	2·71

Einfacher lässt sich das Imid durch Erhitzen des neutralen cinchomeronsauren Ammoniums erhalten. Dieses schmilzt bei 210° unter heftiger Ammoniakentwicklung, erstarrt wieder und schmilzt dann zum zweiten Male bei 228—229°; durch Sublimation gereinigt ergab es bei der Verbrennungsanalyse folgende Zahlen:

- I. 0·1768 *g* Substanz lieferten 0·3652 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0996 *g* Kohlenstoff und 0·0448 *g* Wasser, entsprechend 0·0050 *g* Wasserstoff.
- II. 0·2371 *g* Substanz gaben 39·4 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff bei 21° C. und 744·7 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C . . . . .	56·3	—	56·72
H . . . . .	2·8	—	2·71
N . . . . .	—	18·54	18·97

Es schmilzt glatt und ohne Zersetzung bei 229—230° und sublimirt in Form baumähnlich aneinander gereihter oft centimeterlanger Nadeln. Es löst sich mässig in siedendem Alkohol und krystallisirt daraus unverändert in mikroskopischen, con-

centrisch zu Warzen vereinigten Nadeln aus. Schwer löslich ist das Imid in Äther und Chloroform.

In siedendem Wasser löst es sich, jedoch nicht ohne Veränderung; wendet man möglichst wenig Wasser an und kocht man nur bis zur vollkommenen Lösung, so krystallisirt beim Erkalten ein Theil des Imides unverändert aus, kocht man längere Zeit und wendet man mehr Wasser an, so tritt dies nicht ein und die Lösung enthält dann Cinchomeronsäure, saures cinchomeronsaures Ammonium und Cinchomeronsäure. Die beiden letzteren lassen sich, wie bereits erwähnt, mittelst ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit in Wasser leicht von einander trennen. Die leichter lösliche Substanz zeigte wieder alle Eigenschaften des oben beschriebenen sauren cinchomeronsauren Ammoniums. Der Gewichtsverlust bei längerem Erhitzen desselben auf  $150^{\circ}$  liess wieder auf den Verlust von ein Molekül Ammoniak schliessen; es hinterblieb Cinchomeronsäure.

0.2065 g Substanz verloren bei  $150^{\circ}$  0.0199 g an Gewicht.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet nach der Gleichung $C_5H_3N(COOH)_2 \cdot NH_3 = C_7H_5NO_4 + NH_3$
NH <sub>3</sub> . . . . 9.6	9.26

Die zurückgebliebene Substanz wurde direct für die Analyse I verwendet, zur Analyse II wurde diese aus Wasser umkrystallisirt.

- I. 0.1866 g Substanz gaben 0.3446 g Kohlensäure, entsprechend 0.0940 g Kohlenstoff und 0.0563 g Wasser, entsprechend 0.0062 g Wasserstoff.
- II. 0.1918 g Substanz lieferten 0.3519 g Kohlensäure, entsprechend 0.0960 g Kohlenstoff und 0.0530 g Wasser, entsprechend 0.0059 g Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für $C_7H_5NO_4$
I	II	
C . . . . 50.4	50.1	50.28
H . . . . 3.3	3.1	3.00

Die Cinchomeronsäure konnte ich dagegen nur einmal aus der wässrigen Lösung des Imides erhalten, sie krystallisirte beim Erkalten derselben in Form verfilzter mikroskopischer Nadelchen, die beim raschen Erhitzen im Schmelzröhrchen bei 229° unter Gasentwicklung schmolzen. Bei sehr langsamem Erwärmen trat schon gegen 204° unter Aufschäumen Verflüssigung ein; die wieder erstarrte Schmelze gab dann den zweiten Schmelzpunkt 227—228°.

In Wasser ist die Säure leicht löslich, schwerer in Alkohol. Die Verbrennung ergab mit den berechneten übereinstimmende Zahlen.

0·1841 g Substanz (bei 110° getrocknet) lieferten 0·3440 g Kohlensäure, entsprechend 0·0938 g Kohlenstoff und 0·0642 g Wasser, entsprechend 0·0071 g Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
C . . . . .	50·9	$\begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_3\text{N} \begin{cases} \text{CONH}_2 \\ \text{COOH} \end{cases} \\ \hline 50·57 \end{array}$
H . . . . .	3·9	3·62

Wird das Cinchomeronsäureimid in Alkohol gelöst, ungefähr das gleiche Volum Äther zugesetzt, ebenso Natrium (auf ein Molekül Imid ein Atom Natrium) in Alkohol gelöst und mit demselben Volum Äther gemengt, so entsteht beim Vermischen dieser beiden Lösungen entweder sogleich eine gallertartige, oder erst nach einigem Stehen eine krystallinische Ausscheidung der Imidnatriumverbindung. An der Luft zerfließt dieselbe sehr rasch und konnte deshalb nicht der Analyse unterworfen werden.

Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak (bei 0° gesättigt) im geschlossenen Rohr auf 110° geht das Imid in einen bei 175° unter Aufschäumen schmelzenden Körper über, der bei weiterem Erhitzen wieder erstarrt und dann den Schmelzpunkt des Imids (228—230°) zeigte. Wahrscheinlich liegt hier

das Cinchomeronsäureamid  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N} \begin{cases} \text{CONH}_2 \\ \text{CONH}_2 \end{cases}$  vor.

**Cinchomeronsäuredianilid.**

Cinchomeronsäure löst sich in ungefähr der vierfachen Menge Anilin allmählig auf, die braune Lösung erstarrt nach dem Vertreiben des Anilinüberschusses am Wasserbade concentrisch krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol (vier Theile Alkohol, 1 Theil Wasser) und Waschen der Krystalle mit wenig absolutem Alkohol, eventuell durch nochmaliges Umkrystallisiren erhält man schwach gelblich gefärbte Nadelchen vom Schmelzpunkt 199—206°.

Die Analyse ergab die folgenden Resultate:

- I. 0·2354 *g* der bei 80—90° getrockneten Substanz gaben 0·6183 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1686 *g* Kohlenstoff und 0·1030 *g* Wasser, entsprechend 0·0114 *g* Wasserstoff.
- II. 0·2685 *g* Substanz gaben 34·0 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff bei 22·0° C. und 736·0 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_5H_3N(CO.NHC_6H_5)_2$
C . . . .	71·6	—	71·89
H . . . .	4·9	—	4·78
N . . . .	—	13·87	13·25

Das Cinchomeronsäuredianilid ist unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, schwer löslich in verdünnter Salzsäure, leicht in concentrirter, ebenso schon in der Kälte leicht löslich in Alkohol, mässig in Benzol und Chloroform, spurenweise in Äther.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt spaltet es ein Molekül Anilin ab.

**Cinchomeronsäurephenylimid.**

Durch Sublimation des Cinchomeronsäuredianilids wurden unter Entweichen von Anilin lange, gelbliche Nadeln gewonnen, die gegen 210° erweichten und bei 212—215·5° schmolzen. Sie zeigten die Zusammensetzung eines Cinchomeronsäureimid, in welchem das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom durch die Phenylgruppe ersetzt ist.

- I. 0·2036 *g* Substanz gaben 0·5223 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1424 *g* Kohlenstoff und 0·0694 *g* Wasser, entsprechend 0·0077 *g* Wasserstoff.
- II. 0·1632 *g* Substanz gaben 0·4168 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1137 *g* Kohlenstoff und 0·0568 *g* Wasser, entsprechend 0·0063 *g* Wasserstoff.
- III. 0·3166 *g* Substanz lieferten 36·0 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff bei 19·0° C. und 741·0 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

Gefunden			Berechnet für
I.	II.	III.	$  \begin{array}{c}  \text{CO} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{C}_5\text{H}_3\text{N} \quad \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{CO}  \end{array}  $
C . . . 69·9	69·7	—	69·61
H . . . 3·8	3·9	—	3·58
N . . . —	—	12·73	12·53

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in heissem Alkohol, schwer in heissem Wasser, kaltem Alkohol und Äther; aus letzterem krystallisiert sie in feinen glänzenden Nadeln. Verdünnte Salzsäure oder Kalilauge lösen sie in der Hitze leicht.

Die wässrige Lösung hinterlässt beim Eindampfen Cinchomeronsäure (Sm: 251—253).

### Cinchomeronsäurediphenylhydrazid.

Siedendes Phenylhydrazin löst leicht Cinchomeronsäure auf; aus der rothbraun gefärbten Lösung wird durch Zusatz von Äther manchmal sogleich, manchmal erst nach einigem Stehen ein gelber, flockiger, krystallinischer Niederschlag gefällt; durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet, besitzt er die nachstehende, mit der berechneten übereinstimmende Zusammensetzung:

- 0·2008 *g* Substanz lieferten 0·4830 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1317 *g* Kohlenstoff und 0·0892 *g* Wasser, entsprechend 0·0099 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N(CO.N_2H_2C_6H_5)_2$
C . . . . .	65·6	65·66
H . . . . .	4·9	4·91

Das Cinchomeronsäurediphenylhydrazid löst sich leicht in verdünnten Säuren und Alkalien, mässig in Alkohol (durch Wasser nicht fällbar), aus welchem es in büschelförmig vereinigten feinen Nadeln krystallisirt. Schwer löslich ist es in Wasser und Äther, etwas leichter in Benzol.

### Cinchomeronsäurephenylhydrazid.

Schon bei 100—110° erleidet das beschriebene Diphenylhydrazid unter geringer Dunkelfärbung Zersetzung. Der hiebei eintretende Gewichtsverlust entsprach der Abgabe eines Moleküles Phenylhydrazin:

0·5806 *g* Substanz verloren bei 100—110° 0·1765 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet nach der Gleichung $C_{19}H_{17}N_5O_2 = C_6H_5N_2 + C_{13}H_9N_3O_2$
Gewichtsverlust . . .	30·4	31·13

Die Analyse bewies die Richtigkeit der Formel  $C_{13}H_9N_3O_2$

I. 0·1653 *g* Substanz gaben 0·3942 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1075 *g* Kohlenstoff und 0·0612 *g* Wasser, entsprechend 0·0068 *g* Wasserstoff.

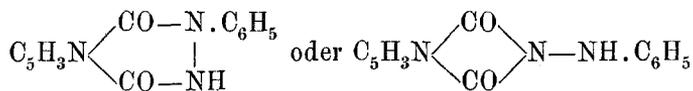
II. 0·1700 *g* Substanz lieferten 26·3 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff bei 17·5° C. und 730·0 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C . . . . .	65·0	—	65·27
H . . . . .	4·1	—	3·77
N . . . . .	—	17·23	17·62

Die Verbindung schmilzt oberhalb 260°, sublimirt aber schon in geringerer Wärme in Gestalt eines citronengelben Pulvers. Sie löst sich schwer in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in verdünnter Salzsäure oder verdünnter Natronlauge, durch Zusatz von mehr concentrirter Natronlauge entsteht eine in Wasser wieder lösliche Trübung.

Bezüglich ihrer Constitution sind die beiden Formeln:



möglich.