

Über Cinchomeronsäurederivate

von

Siegfried Blumenfeld.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1895.)

Die Studien über die Ester der Pyridinmonocarbonsäuren, welche von H. Meyer¹ und Felix Pollak² angestellt wurden, liessen es wünschenswerth erscheinen, auch die mehrbasischen Säuren der Pyridinreihe einer Untersuchung zu unterziehen und ich habe die Cinchomeronsäure für meine Versuche gewählt, da dieselbe verhältnissmässig leicht rein und in grösseren Mengen zu beschaffen ist und die Chinolinsäure von A. Philips³ in dieser Richtung zum Theile bereits untersucht wurde.

Über die Erfahrungen, die ich bei meinen Beobachtungen gesammelt habe, will ich nun im Nachfolgenden berichten.

Cinchomeronsäurediäthylester.

Die Gewinnung desselben ist am zweckmässigsten durch weitere Esterification des von Strauche⁴ aus dem Cinchomeronsäureanhydrid dargestellten Cinchomeronsäuremonoäthylesters⁵ vorzunehmen.

Hiezu werden je 50 g des rohen Cinchomeronsäuremonoäthylesters in 200 *cm*³ absoluten Alkohol gelöst und in der Hitze so lange mit Chlorwasserstoff behandelt, bis derselbe un-

¹ Monatshefte für Chemie, 15, 164.

² Monatshefte für Chemie, 16, 45.

³ Ber., 27, 839.

⁴ Monatshefte für Chemie, 11, 135.

⁵ Die Bildung des sauren Esters aus dem Anhydrid erfolgt quantitativ.

absorbirt entweicht. Von diesem Zeitpunkte an erscheint es von Vortheil, die Einwirkung der Säure noch eine Stunde vor sich gehen zu lassen. Hierauf wird die erkaltete Lösung im Vacuum abdestillirt, um den Überschuss des Alkohols und der Salzsäure zu entfernen. Es hinterbleibt nunmehr eine syrupöse Masse, die mit Benzol übergossen und mit einer gesättigten Natroncarbonatlösung so lange versetzt wird, bis die Reaction der wässerigen Flüssigkeit nur noch mehr ganz schwach sauer ist. Die Ausbeute gestaltet sich günstiger, wenn die Lösung nicht ganz neutralisirt wird, wodurch offenbar einer partiellen Verseifung des Esters vorgebeugt ist. Das Benzol löst den in Freiheit gesetzten Cinchomeronsäurediäthylester sehr leicht auf. Durch 1—2 maliges Ausschütteln mit diesem Lösungsmittel wird die gesammte Menge desselben extrahirt.¹ Die vereinten Benzolauszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren den Cinchomeronsäurediäthylester als schwachgelbe, dickliche Flüssigkeit, die zur weiteren Reinigung im Vacuum wiederholt destillirt wird. Unter dem Drucke von 28 *mm* geht die gesammte Menge des Esters bei 181—182° C. (uncorr.) über, und nur eine ganz geringe Quantität einer braunen, nicht flüchtigen Masse hinterbleibt in den Destillationsgefäßen. Nach diesem Verfahren erhält man aus 50 g des Cinchomeronsäuremonoäthylesters circa 47 g des Cinchomeronsäurediäthylesters, das entspricht 82% der theoretischen Ausbeute.

Nach zweimaligem Destilliren ist der Ester vollkommen rein und bildet ein farbloses, geruchloses, öliges Liquidum, das einen brennenden Geschmack besitzt und sich beim Stehen am Lichte allmählig gelblich färbt. Bei einem Drucke von 21 *mm* siedet er bei 172·1° C. (corr.). Bei gewöhnlichem Drucke destillirt, zersetzt er sich. Kühlt man ihn auf etwa —40° ab, so wird er dickflüssig, bei —60° zäh und kann auch bei tieferen Temperaturen nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Der Cinchomeronsäurediäthylester wird vom warmen Wasser kaum aufgenommen. leicht löslich und in jedem Verhältniss mischbar ist er mit Alkohol, Äther, Benzol, Xylol, Ligroin etc.

¹ Aus der ausgeschüttelten Flüssigkeit kann die Cinchomeronsäure, die sich durch Verseifung zurückgebildet hat, durch Fällung mit Bleiacetat zurückgewonnen werden.

Die Analyse gab Zahlen, die mit der aus der Formel $C_5H_9N(COOC_2H_5)_2$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

0·23125 g Substanz gaben 0·5012 g Kohlensäure und 0·1235 g Wasser.

In 100 Theilen

	Berechnet	Gefunden
C	59·19	59·11
H	5·83	5·93

Die Äthoxylbestimmung nach Zeisel's Methode gab folgendes Resultat:

0·153 g Substanz gaben 0·3215 g Jodsilber.

In 100 Theilen

	Berechnet	Gefunden
C_2H_5O	40·35	40·36

Der Cinchomeronsäurediäthylester entsteht auch nach dem Verfahren, das van der Kolf und van Leent¹ bei der Cinchoninsäure in Anwendung gebracht haben, indem die in Alkohol vertheilte Cinchomeronsäure mit gasförmiger Salzsäure behandelt wird. Diese Darstellungsmethode wurde auch von C. Engler² zur Gewinnung einer grossen Zahl von Pyridin-carbonsäureester mit Erfolg verwendet.

Die erstangeführte Methode aus dem Cinchomeronsäuremonoäthylester ist dem letzteren Verfahren wegen der wesentlich grösseren Ausbeute unbedingt vorzuziehen. Aus Cinchomeronsäure direct konnte ich höchstens 67% der theoretischen Ausbeute an Ester erzielen.

Endlich will ich noch bemerken, dass die Bildung des Cinchomeronsäurediäthylesters auch nach der von H. Meyer³ für den Picolinsäureester ausgearbeiteten Bereitungsweise (Einwirkung von äthylschwefelsaurem Kali auf cinchomeronsaurem Kali bei Gegenwart von Alkohol, unter Druck bei der Temperatur von 170° C.) gelingt, doch findet hiebei nur eine

¹ Rec. trav. chim. 8, 217.

² Ber. 27, 1784.

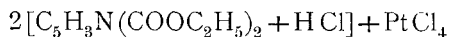
³ L. c.

theilweise Umsetzung statt und dürfte die Ursache in der Schwerlöslichkeit des cinchomeronsauren Kali liegen. Überdies bilden sich bei der hohen Temperatur aus dem Cinchomeronsäurediäthylester und den äthylschwefelsauren Salzen Additionsproducte in ziemlich grossen Quantitäten, so zwar, dass niemals mehr als 30% der theoretischen Ausbeute an Ester erzielt werden.

Der Cinchomeronsäurediäthylester ist in verdünnter Salzsäure leicht löslich. Beim Abdunsten jedoch krystallisirt die Salzsäure Verbindung nicht aus, sondern es restirt eine syrupöse sehr zerfliessliche Masse, aus welcher man durch Zugabe von Platinchlorid das

Chloroplatinat abscheiden kann. Dasselbe krystallisirt beim allmäligen Abdunsten der Lösung in kleinen matten, gelbgefärbten Krystallnadeln, die aus Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, umkrystallisirt wurden. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 142—144° C.

Die Analysen gaben Werthe, die zur Formel



führten.

I. 0·302 g Substanz gaben 0·06875 g Platin.

II. 0·218 g Substanz gaben 0·217 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt.....	22·69	22·76
Cl.....	24·91	24·71

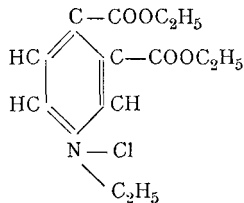
Die Cinchomeronsäure liefert bei Einwirkung von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung, wie Roser¹ gezeigt hat, ein Additionsproduct, aus welchem er die betaïnartig constituirte Apophyllensäure erhalten hat. Das Jodmethyladditionsproduct der Cinchomeronsäure selbst konnte Roser nicht isoliren.

Da der Cinchomeronsäurediäthylester bei Behandlung mit Jodalkylen aller Voraussicht nach ein Additionsproduct bilden

¹ Ann. 234, 119.

muss, so habe ich die Einwirkung von Jodäthyl vorgenommen und gefunden, dass thatsächlich eine Reaction (Addition) erfolgt.

Nach circa zweistündigem Erhitzen von Cinchomeronsäurediäthylester mit der doppelten Menge Jodäthyl am Rückflusskühler bildet sich eine gelblich-braune, jodhaltige Masse, die nach Entfernung des überschüssigen Jodids in Wasser äusserst leicht löslich ist und welche selbst nach langem Stehen nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Desswegen habe ich dieses Jodäthyladditionsproduct mit frisch gefälltem Chlorsilber in die entsprechende Chlorverbindung verwandelt und habe nach dem Concentriren einen fast farblosen Syrup gewonnen, welcher auch nicht krystallisirte. Diese offenbar nach der Formel



constituirte Substanz gibt indess ein schön krystallisirtes Platindoppelsalz. Dasselbe ist in Wasser und verdünnter Salzsäure leicht löslich und scheidet sich erst aus einer ziemlich concentrirten Lösung des Chloräthyladditionsproductes auf Zusatz einer concentrirten Platinchloridlösung aus. Nach dem Umkrystallisiren bildet es platte, sattgelb gefärbte Nadeln, die bei 184—185° C. unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen.

Die Analysen gaben Werthe, die mit den aus der Formel $2[\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{Cl}] + \text{PtCl}_4$ gerechneten übereinstimmen.

I. 0·311 g Substanz gaben 0·066 g Platin.

II. 0 212 g Substanz gaben 0·20125 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	21·29	21·22
Cl	23·38	23·56

Aus dem Jodäthyladditionsproduct des Cinchomeronsäure-diäthylesters entsteht durch Verseifung mit Silberoxyd eine der Apophyllensäure analog constituirte Verbindung, die ich als

Cinchomeronsäureäthylbetain

bezeichnen will.

Behufs Darstellung habe ich die verdünnte Lösung des Additionsproductes in der Kälte mit frisch gefälltem Silberoxyd so lange geschüttelt, bis alles Jod entfernt war. Das röthlichgelb gefärbte, mit Schwefelwasserstoff behandelte Filtrat scheidet selbst aus sehr concentrirten Lösungen nichts Krystallinisches aus. Erst durch Zusatz von Alkohol fallen kleine, farblose Kryställchen aus, die nach dem Absaugen der Mutterlauge in Wasser gelöst, nunmehr sehr bald in kleinen krystallwasserfreien Tafeln ausfallen, die sich bei 194° dunkel färben und bei 198° schmelzen.

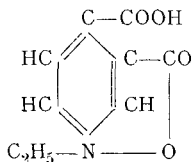
Die bei den Analysen gefundenen Werthe führten zur Formel $C_9H_9NO_4$.

- I. 0·21325 g Substanz gaben 0·43075 g Kohlensäure und 0·0943 g Wasser.
 II. 0·2175 g Substanz lieferten bei 24° C. und 749·5 B. 14·0 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	55·38	55·09
H	4·61	4·91
N	7·17	7·11

Dass der Verbindung die Formel



zugesprochen werden muss, beweist der Umstand, dass bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure unter den bei der Zeissel'schen Methode einzuhaltenden Versuchsbedingungen eine Jodäthylabspaltung nicht stattfindet. Dass die Substanz als

einbasische Säure fungirt, wurde durch einen Titrationsversuch bewiesen.

0·2035 g Substanz benötigten $10\cdot3\text{ cm}^3$ ($1/10$ -normal) Kalilauge. Dieses entspricht einem Säuregehalt von $98\cdot69\%$.

Weiters konnte ich ein gut krystallisirtes Silbersalz erhalten, welches die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_8\text{AgNO}_4$ besitzt.

Silbersalz. Dasselbe bildet eine aus feinen, langen, farblosen Nadeln bestehende lockere Masse, die sehr hygroskopisch und auch gegen Licht nicht unempfindlich ist. Das getrocknete Salz schmilzt bei 170° C. unter totaler Zersetzung. Man erhält die Verbindung durch anhaltendes Schütteln der Lösung des Cinchomeronsäureäthylbetaïns mit Silberoxyd, bis die Flüssigkeit völlig neutrale Reaction zeigt. Das Filtrat scheidet nach dem Concentriren auf Zusatz von Alkohol das Salz ab. — Eine Silberbestimmung ergab einen mit der obigen Formel übereinstimmenden Silbergehalt.

0·2625 g Substanz gaben 0·0935 g Silber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Ag	35·67	35·61

Das Cinchomeronsäureäthylbetaïn verbindet sich in derselben Weise, wie die Apophyllensäure mit Mineralsäuren. Ich habe das

Salzsaure Salz näher untersucht. Es wird in Form tafelförmiger, farbloser, glänzender Krystalle erhalten, wenn eine Lösung des Betaïns in verdünnter Salzsäure im Vacuum abdunsten gelassen wird. Die Verbindung ist krystallwasserfrei und schmilzt bei $214\text{—}216^\circ\text{ C.}$, erleidet dabei aber völlige Zersetzung.

Die Chlorbestimmung ergab einen Werth, der die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4 + \text{HCl}$ bestätigte.

0·260 g Substanz gaben 0·158 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl..	15·33	15·08

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass das Cinchomeronsäureäthylbetain ein ganz analoges Verhalten wie die Apophyllensäure aufweist und von dieser besonders durch den niederen Schmelzpunkt unterschieden ist.

Cinchomeronamid.

Ich habe diese Verbindung hergestellt, um sie der Einwirkung von Kaliumhypobromit in der von A. W. Hofmann¹ beschriebenen Weise zu unterwerfen. Diese Umwandlung verläuft glatt, wenn man nach dem folgenden Verfahren operirt.

Je 5 g des reinen Cinchomeronsäureäthylesters werden mit circa 15 cm³ alkoholischem Ammoniak, welches bei —10° C. gesättigt war (dasselbe enthält 19—20% Ammoniak), im Einschmelzrohr 6—7 Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit hatte die Flüssigkeit eine strohgelbe Farbe und waren reichliche Mengen von Krystallen ausgeschieden. Da eine vollkommene Umsetzung des Esters durch ein einmaliges Erhitzen nicht zu erzielen war, so habe ich den Röhreninhalt im Vacuum abdestillirt und den Rückstand mit absolutem Äther übergossen. Dadurch wurde einerseits das gebildete Cinchomeronamid unlöslich abgeschieden, andererseits wurde der nicht verbrauchte Ester gelöst. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten Cinchomeronsäureäthylester, der sofort mit neuen Quantitäten von alkoholischem Ammoniak behandelt wird. Nach 2—3 maliger Wiederholung ist aller Ester in das Amid verwandelt und erzielt man nahezu quantitative Ausbeuten.

Das Cinchomeronamid ist in Äther, Benzol unlöslich, sehr leicht aber in Wasser; auch wird es von Alkohol in reichlichen Mengen aufgenommen. Alkohol und Wasser bilden nicht selten übersättigte Lösungen. Zur weiteren Reinigung habe ich das rohe Amid aus Alkohol umkrystallisirt. Darnach stellt es ein Aggregat von glanzlosen, kleinen Krystallkörnern dar, die beim Erhitzen im Capillarrohre bei 163—165° (uncorr.) unter

¹ Ber. 14, 2725; 15, 407, 752. 17, 1407.

heftigem Aufschäumen schmelzen; die Masse erstarrt wieder und schmilzt unter gleichzeitiger Verfärbung bei 225° (uncorr.).

Die Analysen, die mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführt wurden, ergaben die der Formel $C_7H_7N_3O_2$ entsprechenden Werthe.

I. 0·2145 g Substanz gaben 0·4015 g Kohlensäure und 0·083 g Wasser.

II. 0·1725 g Substanz lieferten bei 19° C. und 743·63 B. 39·25 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	50·90	51·05
H	4·24	4·29
N	25·45	25·57

Die Bildung des Cinchomeronamids aus dem Cinchomeronsäurediäthylester erfolgt auch beim längeren Zusammenstehen mit alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, doch nur in untergeordneter Menge, dabei scheidet sich nicht selten das Amid in grösseren, glänzenden, gut ausgebildeten Krystallen ab.

Die Eigenschaft des Amids, einen doppelten Schmelzpunkt zu besitzen, ist darauf zurückzuführen, dass bei der Temperatur von 163° Ammoniak abgegeben und im Sinne der Gleichung



die Bildung von Cinchomeronimid, welches Strache¹ als Cinchomeronsäureimid beschrieben hat, erfolgt. Thatsächlich erhielt ich durch Erhitzen einer kleinen Quantität des Cinchomeronamids auf die Temperatur von 163° ein Product, das nach dem Umkrystallisiren aus Wasser alle die von Strache beschriebenen Eigenschaften des Imids zeigte und den Schmelzpunkt von 225° C. besass.

Wie H. Meyer² und Felix Pollak³ gezeigt haben, lassen sich das Picolin-, beziehungsweise Nicotinsäureamid durch

¹ Monatshefte 11, 141.

² L. c.

³ L. c.

Einwirkung von Kaliumhypobromit in der Weise, wie es Hofmann¹ gefunden hat, leicht in die entsprechende Amidopyridine verwandeln, und namentlich entsteht das α -Amidopyridin in nahezu quantitativer Ausbeute. Ich habe diese Reaction auch beim Cinchomeronamid durchgeführt, um zu erfahren, ob hiebei ein β - γ -Diamidopyridin entsteht, oder aber eine Amidopyridincarbonsäure gebildet wird, welche nach den Erfahrungen, die Hoogewerf und van Dorp² beim Succinphenylamid gemacht haben, auch erwartet werden konnte. Meine Versuche haben insoferne ein überraschendes Resultat ergeben, da neben Amidopyridincarbonsäure ein zweiter Körper, der von Cinchomeronamid nur durch den Minderbetrag von H_2 unterschieden ist, sich intermediär gebildet hat. Ich will denselben als Cinchomeronazid bezeichnen. Derselbe lässt, wie ich glaube, den Mechanismus der bei dem Abbau der Amide mit Kaliumhypobromit statthabenden Reaction in einem neuen Lichte erscheinen.

Noch hervorgehoben zu werden verdient, dass der Zerfall des Cinchomeronamids je nach der Kalimenge und der Concentration verschiedenartig verläuft, und deshalb sollen die einzelnen Versuchsreihen besonders beschrieben werden.

Einwirkung von Kaliumhypobromit.

I. Versuchsreihe.

Übergiesst man je 5 g getrocknetes Cinchomeronamid allmählig mit einer Lösung von 10 g Brom und 12 g 80% Kaliumhydroxyd (2 Mol. Br und 6 Mol. KOH) in 800 cm^3 Wasser, so findet Auflösung des Amids statt, dabei entwickelt sich eine reichliche Menge von Stickstoff. Der Verbrauch von Brom erfolgt anfänglich sehr rasch; in dem Maasse, als die Gasentwicklung weniger kräftig ist, verlangsamt sich der Verbrauch des wirk-samen Broms; die Lösung kühlt sich stark ab und es ist nothwendig, um die angegebene Menge von Brom zu verbrauchen, schliesslich am Wasserbade auf die Temperatur von 60—70° zu erwärmen, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von

¹ L. c.

² Rec. trav. chim. 9, 33.

Salzsäure beim Schütteln mit Chloroform eine Bromreaction nicht mehr zeigt. Während dieser Endstadien tritt auch noch eine geringe Gasentwicklung auf. Beim Erkalten der Lösung, beziehungsweise längerem Stehen scheidet sich eine kleine Quantität einer krystallinischen Substanz (*A*) aus. Das alkalische Filtrat, welches bläulich fluorescirt, gibt beim Schütteln mit Äther an diesen nichts ab; deshalb habe ich die Flüssigkeit mit Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt, wodurch nicht selten eine Ausscheidung des Productes (*A*) stattfindet. Die Hauptmenge desselben wird nach dem Abdampfen der Lösung zur Trockene und Auflösen des Rückstandes in Wasser als sandiges Krystallpulver abgeschieden.

Das Filtrat von dieser letzten Ausscheidung wird neuerdings zur Trockene gebracht, und nun kann der Salzmasse durch wiederholtes Extrahiren mit siedendem Alkohol ein zweites Product (*B*) entzogen werden, welches nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels krystallinisch hinterbleibt. In quantitativer Hinsicht erhält man aus 5 g Cinchomeronamid gegen 2·5 g des Productes (*A*) und ungefähr 2·0 g von (*B*).

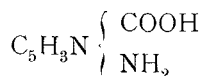
Ich will mit der Beschreibung von (*B*) beginnen.

β-Amido-γ-Pyridincarbonsäure.

(*B*) stellt die salzsaure Verbindung dieses Körpers in unreinem Zustande dar. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure, eventuell unter Anwendung von Kohle, wird die Substanz beim langsamen Abdunsten in reinen, gut ausgebildeten, farblosen Krystallen erhalten. Bei vorsichtigem Behandeln der verdünnten wässerigen Lösung mit Silberoxyd gelingt es, den Punkt zu treffen, bei welchem die Salzsäure in Form von Chlorsilber abgeschieden ist, ohne dass sich das Silbersalz der Amidosäure gebildet hat. Wird nun die Lösung vom Chlorsilber filtrirt und hierauf unter fortwährendem Umschütteln mit Silberoxyd, das allmählig eingetragen wird, behandelt, so scheidet sich ein nahezu weisses, schwerlösliches Salz ab. Die filtrirte, gut ausgewaschene Abscheidung wird in einer grösseren Quantität Wasser vertheilt und in der Kochhitze mit Schwefelwasserstoff zerlegt, da die freie Säure nur in der Siedehitze leicht löslich ist. Schon während des Abdampfens

scheidet sich aus der Flüssigkeit ein Haufwerk von gelblich-weissen, glänzenden Krystallnadeln ab, die nach dem Erkalten von der Mutterlauge getrennt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt werden. So dargestellt, bildet die β -Amido- γ -Pyridincarbonsäure ein Aggregat von dünnen, farblosen, krystallwasserfreien Prismen, die in kaltem Wasser kaum löslich sind; leichter lösen sie sich in siedendem Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen im Röhrchen schwärzt sich die Substanz bei 240° und schmilzt endlich bei 280° C. unter lebhafter Gasentwicklung. Eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure gibt mit Silbernitrat einen weissen, krystallinisch werdenden, mit Kupferacetat beim Erwärmen einen dunkelblaugrünen, flockigen Niederschlag.

Die Verbrennung lieferte Zahlen, aus welchen die Formel



gerechnet wurde.

0 205 g Substanz gaben 0·3895 g Kohlensäure und 0·076 g Wasser

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	52·16	51·81
H	4·34	4·11

Die vorliegende Amidosäure gibt ein prächtig krystallisirtes **Salzsaures Salz**, welches direct durch wiederholtes Umkrystallisiren der Rohausscheidung (*B*) aus verdünnter Salzsäure erhalten werden kann oder auch dadurch, dass die reine Säure in einer im Verhältniss 1 : 3 verdünnten Salzsäure gelöst und allmählig über Schwefelsäure und Kalk abdunsten gelassen wird. Auf diese Weise scheiden sich aus der Lösung meist grosse (1·5 *cm* lange), monocline, farblose oder schwach gelblich gefärbte, lebhaft glänzende, durchsichtige Krystallspiesse ab,¹ die beim längeren Liegen opak werden. Herr

¹ Beim Abdunsten erhält man oft nur ganz kleine Kryställchen, die indess durch wiederholtes Auflösen und Abdunsten sich endlich in grössere Krystalle verwandeln lassen

P. Dr. P. Heberdey hatte die Liebenswürdigkeit, die Substanz im mineralogischen Institute des Herrn Prof. A. Schrauf einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen. Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem: monoclin.

$\eta = 83^\circ 20'$.

Axenverhältnisse $a : b : c = 0.6859 : 1 : 0.8366$.

Vorkommende Formen: (001), ($\bar{1}01$), (110), (210), (010).

Wichtigste Winkel:

Indices	gemessen	gerechnet
010 : 110	$55^\circ 44'$	$55^\circ 44'$
010 : 210	70 38	70 40
001 : 110	84 30	84 30
110 : 210	14 58	14 56
$\bar{1}01 : 110$	52 02	52 07
$\bar{1}01 : 210$	48 28	48 28

Die Krystalle werden undurchsichtig an der Luft«.

Die salzsaure Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei $238\text{--}240^\circ\text{C}$. Die Analyse dieser wasserfreien, bei 100° zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergab Werthe, aus welchen die Formel $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{NH}_2)\text{COOH} + \text{HCl}$ abgeleitet werden konnte.

I. 0.2185 g Substanz gaben 0.3315 g Kohlensäure und 0.081 g Wasser.

II. 0.2445 g Substanz gaben 0.197 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	41.26	41.37	—
H	4.01	4.11	—
Cl	20.34	—	20.02

Salpetersaures Salz. Ich habe dasselbe erhalten, als ich die vorbesprochene salzsaure Verbindung mit Silbernitrat so lange versetzt habe, als Chlorsilber ausgeschieden wurde. Das Filtrat von diesem scheidet beim Concentriren ein sandiges Krystallpulver aus, das offenbar eine Doppelverbindung des

β -Amido- γ -Pyridincarbonsäuren-Silbers mit Silbernitrat darstellt, da beim Zersetzen dieses Productes mit Schwefelwasserstoff eine Lösung erhalten wurde, die bei entsprechender Concentration kleine, schwach gelblich gefärbte Krystallnadeln abschied, welche bei 182—184° C. schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Lösung gibt mit Eisenvitriol eine intensive Salpetersäurereaction.

Die Analyse erwies, dass das Salz nach der Formel $C_6H_6N_2O_2 + HNO_3$ zusammengesetzt ist.

- I. 0·2505 g Substanz gaben 0·327 g Kohlensäure und 0·083 g Wasser.
 II. 0·2015 g Substanz gaben 0·264 g Kohlensäure und 0·0615 g Wasser.
 III. 0·1995 g Substanz lieferten bei 14° C. und 748·75 B. 35·4 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C	35·81	35·59	35·73	—
H	3 48	3·68	3·39	—
N	20·89	—	—	20 55

Chloroplatinat. Diese prächtige Verbindung scheidet sich aus der verdünnten salzsauren Lösung der Amidosäure nach Zugabe von Platinchlorid bei sehr langsamem Abdunsten in grossen, triclinen Säulen ab. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich und zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen.

Herr P. Dr. P. Heberdey war so gütig, auch diese Verbindung zu untersuchen und theilt mir hierüber Folgendes mit:

»Krystalle säulenförmig; (100) und (010) gut entwickelt. Die Pyramidenflächen ausnahmslos stark gekrümmt; nach (001) sind sie gut spaltbar.

Krystallsystem: triclin.

$$A = 74^\circ 41'.$$

$$B = 81 \quad 43$$

$$C = 90 \quad 43$$

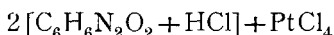
$$a : b : c = 1 \cdot 8372 : 1 : 1 \cdot 1258.$$

Formen: (100), (010), (001), ($\bar{1}11$), ($\bar{1}\bar{1}1$).

Winkelwerthe:

100:001.....	74° 25'
100:010.....	87 02
100:111.....	73 15
010:001.....	81 15
010:111.....	46 29. «

Der gefundene Platin- und Chlorgehalt dieser krystallwasserfreien Verbindung steht mit den der Formel



entsprechenden in guter Übereinstimmung.

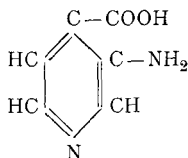
I. 0·203 *g* Substanz gaben 0·0575 *g* Platin.

II. 0·1865 *g* Substanz gaben 0·233 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	28·35	28·32
Cl	31·08	31·01

Dass die in Rede stehende Verbindung als β -Amido- γ -Pyridincarbonsäure



zu betrachten ist, beweist der Umstand, dass aus derselben verhältnissmässig leicht durch Kohlensäureabspaltung β -Amidopyridin gewonnen werden kann.

Diese Abspaltung tritt sowohl beim Erhitzen der freien Amidosäure mit Essigsäure (der etwas Essigsäureanhydrid zugegeben war) bei 180°, als auch durch Erhitzen der Amidosäure über ihren Schmelzpunkt ein. Bei beiden Reactionen jedoch wird ein Theil der Substanz tiefgehend verändert, so dass in quantitativer Hinsicht schlechte Resultate erzielt werden. In fast theoretischer Ausbeute erhält man das β -Amidopyridin aus der salzsauren Amidosäure durch längere Behandlung bei 250°; dabei schmilzt die Substanz und färbt sich braun.

Wird die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser aufgelöst, so erhält man nach dem Entfärben und Abdampfen eine fast weisse, krystallinische Salzmasse. Diese wird nun nach dem Trocknen in ein kleines Retörtchen eingebracht und rasch destillirt. Das salzsaure Amidopyridin verflüchtigt sich und wird auf diese Art schnell rein erhalten. Nur ein minimaler Theil wird bei dieser Reinigung in Folge Zersetzung verloren.

Das so erhaltene salzsaure β -Amidopyridin zeigte nach dem neuerlichen Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 175° . Felix Pollak¹ gibt denselben auch zu 175° C. an. War schon durch diesen Schmelzpunkt die Identität meiner Substanz mit salzsaurem β -Amidopyridin als wahrscheinlich zu betrachten, so habe ich doch nicht verabsäumt, dieselbe durch die Untersuchungen des Gold- und Platindoppelsalz zu erhärten.

Goldsalz. Dasselbe wurde in der von Pollak angegebenen Weise hergestellt und ist durch seine hyazinthrothe Farbe besonders charakterisirt. Es zeigte den mit den Angaben Pollak's übereinstimmenden Schmelzpunkt von 218° C. und liefert bei der Analyse Zahlen, welche mit den aus der Formel $C_5H_6N_2 + HCl + AuCl_3$ gerechneten völlig übereinstimmen.

Beim langsamen Verdunsten einer Lösung der Doppelverbindung in verdünnter Salzsäure bilden sich oft glänzende, dunkelgefärbte Krystallnadeln, deren Untersuchung Herr Dr. Heberdey mit folgendem Resultate vorgenommen hat:

»Die Krystalle aufgewachsen, säulenförmig bloss die Säulenflächen entwickelt, andere Flächen fehlen; eine Spaltbarkeit verläuft ungefähr senkrecht auf die Kanten der Säulenflächen, jedoch so unvollkommen, dass eine Messung nicht möglich war; da die Auslöschung parallel den Längskanten eine gerade ist, so scheint ein rhombisches Prisma vorzuliegen, und zwar $\infty P = 88^\circ 30'$. Die Krystalle zeigen Absorptionsdichroismus; Schwingungen senkrecht zur Kante der Prismenzone werden fast vollkommen absorbirt, der Krystall erscheint schwarz. Sind die Schwingungen parallel zur Kante (110), so erscheint der Krystall lichtroth. Ein Axenaustritt konnte nicht beobachtet werden«.

¹ L. c.

0·245 g Substanz gaben 0·1105 g Gold und 0·321 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Au	45·35	45·10
Cl	32·74	32·49

Chloroplatinat. Wurde in kleinen, matten Krystallkörnern erhalten, die bei 225° C. unter Zersetzung schmelzen. Auch diese mit den betreffenden Angaben Pollak's übereinstimmenden Beobachtungen beweisen die Identität des Amidopyridins.

Die Analyse ergab:

- I. 0·2055 g Substanz gaben 0·0665 g Platin.
 II. 0·2085 g Substanz gaben 0·3015 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	32·50	32·36
Cl	35·68	35·89

Die β -Amido- γ -Pyridincarbonsäure, welche durch Einwirkung von Kaliumhypobromit auf Cinchomeronamid gebildet wird, ist, wie ich gefunden habe, ein Zerfallsproduct der Substanz (A), die ich als

Cincheronazid

bezeichnet habe. Die Ausscheidungen (A), welche eine gelblich-weiße Farbe besitzen und in den meisten Lösungsmitteln, wie Wasser, Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol etc. selbst in der Siedehitze nahezu unlöslich sind, werden nur von ziemlich concentrirter Salzsäure und Ammoniak leichter aufgenommen. Zur vollständigen Reinigung habe ich das Rohazid in concentrirter Salzsäure gelöst. Nach dem Abfiltriren und Einengen scheidet sich zunächst die salzsaure Verbindung ab, welche durch Behandlung mit Wasser vollständig in die Componenten zerlegt wird. Das aus dem salzsauren Salz mit Wasser abgeschiedene Azid ist völlig rein und bildet ein Aggregat von kleinen, glanzlosen Krystallnadelchen,

die selbst bei sehr hoher Temperatur nicht verändert werden. Auch bei 380° C. schmilzt die Verbindung noch nicht.

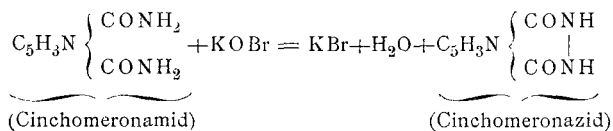
Die Analysen der zur Gewichtskonstanz getrockneten Proben ergaben Werthe, welche zur Formel $C_7H_5N_3O_2$ führten.

- I. 0.2245 g Substanz gaben 0.422 g Kohlensäure und 0.064 g Wasser
 II. 0.1796 g Substanz lieferten bei 16° C. und 745.4 B. 41.0 cm³ feuchten Stickstoff.
 III. 0.1550 g Substanz lieferten bei 16° C. und 746.8 B. 35.0 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C	51.53	51.26	—	—
H	3.06	3.16	—	—
N	25.76	—	26.08	25.85

Die Bildung dieses Azids aus dem Cinchomeronamid könnte im Sinne der Gleichung



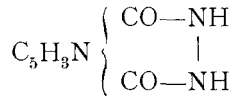
erfolgt sein. Da jedoch die Möglichkeit vorlag, dass aus zwei Molekülen Cinchomeronamid eine Dipyridilverbindung durch die condensirende Wirkung des Sauerstoffs entstanden war, so schien es geboten, eine Moleculargewichtsbestimmung dieser neuen Substanz vorzunehmen. Dieser Bestimmung stellten sich anfänglich grosse Schwierigkeiten entgegen, da die gesammten Lösungsmittel, die zu Depressimeterbestimmungen verwendet werden, das Azid entweder gar nicht zu lösen vermochten oder zu geringe Quantitäten desselben aufnahmen (Phenol, Benzamid, Benzanilid etc. nehmen weniger als 1% der Verbindung auf). Nach einigem Suchen habe ich gefunden, dass geschmolzenes Resorcin ein ausreichendes Lösungsvermögen für diese Substanz besitzt. Da die Constante des Resorcins noch nicht bestimmt worden war, so wurde erst mit Hilfe von reinem

Acetanilid, Benzamid und Benzanilid die Ermittlung derselben vorgenommen.¹

Die Werthe, welche ich bei der Moleculargewichtsbestimmung erhalten habe, finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Resorcin g	Substanz g	Substanz auf 100 g Lösungs- mittel	Beob- achtete De- pression	K	Moleculargewicht	
					gefunden	berechnet
19·698	0·32	1·59	0·69 ²	68·02	157	163

Durch diese Depressimeterbestimmung ist der Nachweis erbracht, dass das erste Einwirkungsproduct des Kaliumhypobromits auf Cinchomeramid nach der Formel



wirklich zusammengesetzt ist.

Die Richtigkeit der gegebenen Formel wurde noch durch eine Reihe von Verbindungen bestätigt.

¹ Das verwendete Resorcin wurde durch wiederholtes Destilliren im Vacuum gereinigt und auf Schmelzpunkt 110° gebracht.

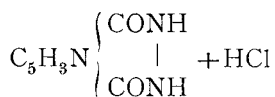
	g Lösungs- mittel	g Substanz	g Substanz in 100 g Lösungs- mittel	Molecular- gewicht	Beobachtete Depression	K
Acetanilid ...	21·202	0·3225	1·49	135	0·775	70·2
Benzamid ...	18·5568	0·30	1·59	121	0·887	67·3
Benzanilid ...	23·6253	0·3873	1·61	197	0·544	66·56

Nach diesen Versuchen hat K für Resorcin den Mittelwerth = 68·02.

² Diesen Werth habe ich bei wiederholten Beobachtungen gefunden.

Salzsaures Salz. Wie schon früher angegeben, entsteht dasselbe beim Abdunsten einer Lösung des Cinchomeronazids in concentrirter Salzsäure. Dasselbe bildet schöne glänzende, farblose Krystallplättchen, welche selbst über 300° C. eine Veränderung nicht erfahren. Wasser, verdünnter Alkohol entziehen der Verbindung die Salzsäure und hinterlassen reines Azid. Die Verbindung enthält nur 1 Molekül Salzsäure.

Die Chlorbestimmung ergab einen Werth, der mit dem aus der Formel



gerechneten Procentgehalt völlig übereinstimmt.

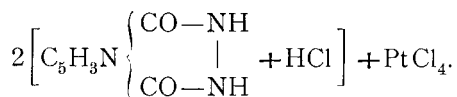
I. 0·205 g Substanz gaben 0·143 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl.....	17·79	17·32

Chloroplatinat. Beim Vermischen einer heissen Lösung von Platinchlorid mit salzsaurem Cinchomeronazid scheiden sich kleine, gelbroth gefärbte Krystallnadeln ab, die nach dem Waschen mit Salzsäure rein erhalten werden. Die Verbindung zersetzt sich in hoher Temperatur, ohne zu schmelzen.

Die Analyse führt zur Formel:



I. 0·221 g Substanz gaben 0·058 g Platin.

II. 0·1655 g Substanz gaben 0·194 g Chlorsilber.

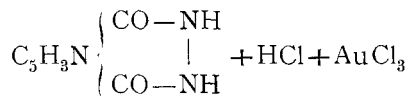
In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt.....	26·42	26·24
Cl	28·96	29·09

Goldverbindung bildet feine, hellgelb gefärbte, glänzende Nadeln, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Salzsäure bei

Zugabe von Goldchlorid zu der Lösung des Azids in concentrirter Salzsäure sofort ausfallen. Nach entsprechender Reinigung zeigt das Salz den Schmelzpunkt 240—243° C., dabei findet vollständige Zersetzung statt.

Der Gold- und Chlorgehalt stimmt mit den von der Formel



geforderten überein.

- I. 0.199 g Substanz gaben 0.0775 g Gold.
 II. 0.1505 g Substanz gaben 0.1695 g Chlorsilber.

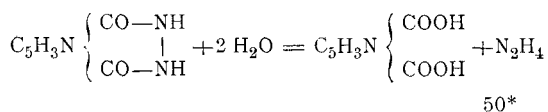
In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Au	38.89	38.94
Cl.	28.09	27.95

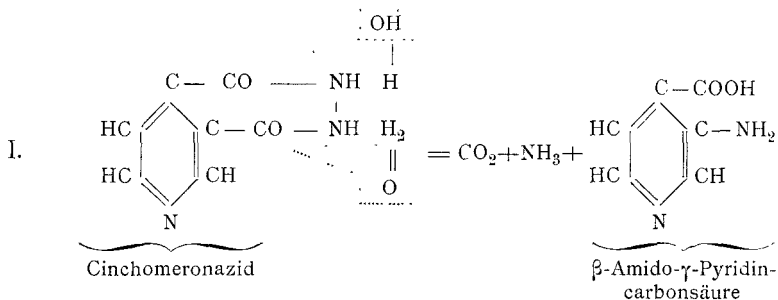
Das Cinchomeronazid gibt auch Metallverbindungen, welche jedoch keine einladenden Eigenschaften besitzen; so fällt aus der ammoniakalischen Lösung des Azids auf Zugabe von Silbernitrat ein weisser, gallertiger Niederschlag aus, der auch nach längerer Zeit nicht krystallinisch wird. Beim längeren Stehen im Lichte färbt sich die Verbindung dunkel und wird total zersetzt. Auf eine nähere Untersuchung derselben bin ich nicht eingegangen.

Das Cinchomeronazid lässt sich von Essigsäureanhydrid selbst bei Anwendung von Natriumacetat nicht acetyliren.

Die analytischen Resultate, sowie die gefundene Moleculargrösse erlauben wohl nur die Vorstellung, dass das Cinchomeronazid aus dem Cinchomeronamid durch Austritt (Oxydation) von H₂ entstanden und nach der angegebenen Formel zusammengesetzt ist. Von einer derartig constituirten Verbindung wäre zu erwarten, dass sie durch Säuren oder Alkalien gemäss der Gleichung

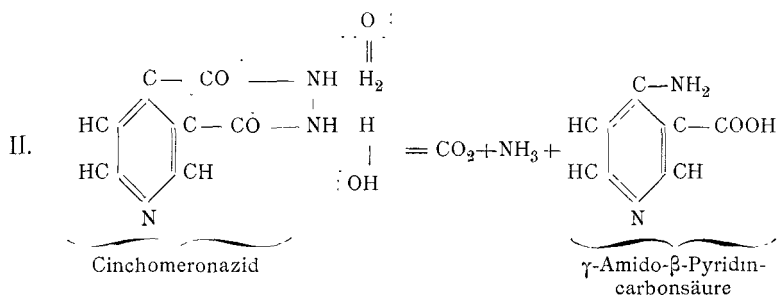


in Cinchomeronsäure und Hydrazin zerlegt werde. Die diesbezüglichen Versuche haben aber das Resultat ergeben, dass das Cinchomeronazid im Sinne der nachfolgenden Schemata gespalten wird und drei Zersetzungsproducte liefert.



Dabei würde also das in der β -Stellung befindliche NH durch Aufnahme von H_2 des einen Wassermoleküls Ammoniak bilden und der CO-Rest (β) durch den disponiblen Sauerstoff als Kohlensäure austreten, wobei gleichzeitig durch die Einwirkung des zweiten Wassermoleküles das COOH (γ) wieder hergestellt, und der anderseits gebildete NH_2 -Rest sich im Momente der Kohlensäureabspaltung in β anlagern würde.

Durch den analogen Vorgang

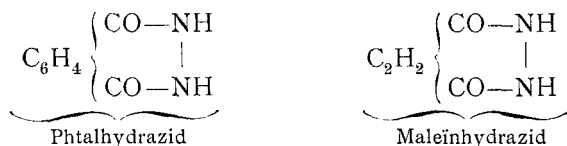


der sich in veränderter Reihenfolge abspielt, kann die Bildung einer γ -Amido- β -Pyridin-carbonsäure erfolgen.

III. Endlich kann Cinchomeronsäure dadurch entstehen, dass das Azid Hydrazin abspaltet, welches bei der hohen Temperatur unter Bildung von N , H , NH_3 zerlegt wird. Ein derartiger Zerfall

des Hydrazinchlorhydrats ist von Curtius und Jay¹ hauptsächlich festgestellt worden.

Die Zersetzungen, die das Cinchomeronazid erleidet, scheinen mir umsomehr ein Beweis für die Richtigkeit der gegebenen Constitution zu sein, als in jüngster Zeit von Foersterling² Hydrazide der Phtal- und Maleïnsäure beschrieben wurden, die durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phtal- beziehungsweise Maleïnsäureanhydrid erhalten wurden, deren Constitution durch die Formeln



auszudrücken ist. Diese beiden interessanten Körper sind durch ihre grosse Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien charakterisirt, durch welche eine Abspaltung von Hydrazin nicht mehr zu erzielen ist. Das Phtalhydrazid liefert nur bei Behandlung mit concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure Phtalsäure; dabei wird das Hydrazin vollständig zersetzt.

Ganz dieselben Verhältnisse liegen beim Cinchomeronazid vor; auch dieses zerfällt nur bei der Einwirkung concentrirtester Salzsäure in hoher Temperatur (180—190° C.) und beweisen die Spaltungen, über die ich jetzt berichten will, die Gleichartigkeit der Constitution des Cinchomeronazids mit der des Phtal- und Maleïnhydrazids.

Bei der Zersetzung des Cinchomeronazids mit Salzsäure bildet sich vorweg β -Amido- γ -Pyridincarbonsäure in geringer Quantität γ -Amido- β -Pyridincarbonsäure, während Cinchomeronsäure in ganz untergeordneter Menge auftritt.

Über die Durchführung dieser Spaltungsversuche will ich nun kurz referiren.

Je 2 g des Cinchomeronazids werden mit circa 20 *cm*³ concentrirter Salzsäure auf 180—190° C. erhitzt. Unterbricht man die Einwirkung nach 3 Stunden, so ist die Röhre mit

¹ J. f. pr. Ch. [2], 39, 39.

² J. f. pr. Ch. [2], 51, 376.

glänzenden Krystallen erfüllt, welche aber als unverändertes salzsaures Azid sich zu erkennen gaben. Um eine vollständige Zersetzung zu erzielen, muss man so lange erhitzen, bis alles in Lösung gegangen ist und sich beim Erkalten der Röhre nichts mehr ausscheidet. Um diesen Punkt zu treffen, ist es nothwendig, das Erhitzen 6—9 Stunden fortzusetzen. Nach dieser Zeit ist der Röhreninhalt gelbbraun gefärbt und durch eine geringe Quantität humöser Producte getrübt. Beim Öffnen entweicht unter starkem Drucke Kohlensäure (leider habe ich den Nachweis von freiem Wasserstoff versäumt). Die Lösung wird zunächst mit Wasser verdünnt, abfiltrirt und abgedampft. Die rückbleibende Salzmasse in Wasser gelöst, mit Kohle entfärbt, liefert bei entsprechender Concentration zuerst eine schwer lösliche Ausscheidung (1). Das Filtrat gibt beim weiteren Abdunsten wohlausgebildete Krystalle (2). In den Mutterlaugen endlich hinterbleibt eine leicht lösliche Substanz (3).

Untersuchung von (1).

Nach wiederholtem Umkrystallisiren der Rohausscheidung (1), wodurch eine kleine Menge von (2) abgetrennt wird, erhält man endlich ein farbloses Krystallpulver, welches den Schmelzpunkt von 250° zeigte, als Cinchomeronsäure erkannt und durch die Verbrennung als solche identificirt werden konnte.

0·218 g Substanz gaben 0·3975 g Kohlensäure und 0·056 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	50·29	49·72
H	2·99	2·85

Ich erhielt bei der Spaltung von 15 g Cinchomeronazid circa 0·5 g reiner Säure.

Untersuchung von (2).

Durch öfteres Umkrystallisiren der Partie (2) aus verdünnter Salzsäure wurden gut ausgebildete, farblose Krystalle erhalten, deren Aussehen lebhaft an jenes der salzsauren

β -Amido- γ -Pyridincarbonsäure erinnert. Dass hier wirklich diese Verbindung vorliegt, geht aus der krystallographischen Untersuchung, die ich Herrn Dr. Heberdey verdanke, hervor.

»Vorhandene Flächen: (210), (010), ($\bar{1}01$), (110).

Gemessene Winkel	Gerechnet nach der I. Messung
$\bar{1}01:010\dots$ 90°	90°
$\bar{1}01:210\dots$ 44 54'	45 28'
210:010... 71 10	70 38
210:2 $\bar{1}0\dots$ 38 40	37 40
110:010... 55 44	55 45
110:210... 15 25	14 56

Die Substanz kann also mit der ersten als krystallographisch identisch bezeichnet werden«.

Überdies ist der Schmelzpunkt, der zu 240° C. gefunden wurde, sowie die Analyse weitere Beweise für die Identität.

Die Analyse ergab:

0·2065 g Substanz gaben 0·3105 g Kohlensäure und 0·073 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	41·26	41·00
H	4·01	3·92

Die β -Amido- γ -Pyridincarbonsäure ist unstreitig das Hauptproduct der Reaction; ich erhielt aus 15 g Azid 8 g reine Substanz.

Untersuchung von (3).

Dieser leicht lösliche Theil enthält ziemlich beträchtliche Mengen von Chlorammonium und noch etwas von der Verbindung (2). Die Menge dieser Partie war ziemlich gering, aus 15 g Azid circa 2 g. Durch systematisches Krystallisiren gelang es, sowohl den Salmiak, als auch das schwer lösliche (2) abzutrennen. Es wurde schliesslich eine farblose, aus kleinen, nadelförmigen Krystallen bestehende Masse erhalten, die leicht löslich in Wasser ist und einen um 225° C. liegenden Schmelzpunkt besass.

Eine Analyse habe ich, um den Substanzvorrath nicht zu schmälern, unterlassen, und habe die vorliegende salzsaure Verbindung in der früher bei der Darstellung von β -Amidopyridin angegebenen Weise erst im Röhrchen auf circa 240 bis 250° C. erhitzt, wobei lebhaftere Kohlensäureentwicklung zu beobachten war, dann das durch Umkrystallisiren der Schmelze erhaltene Salz der Destillation unterworfen.

Die salzsaure Verbindung des Zersetzungsproductes ist, sowie die des β -Amidopyridins flüchtig und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Salzsäure den Schmelzpunkt 240° C. (uncorr.) Die Verbindung ist in Wasser schwerer löslich als die des β -Amidopyridins und zeigt nicht die Zerfliesslichkeit, die diesem eigenthümlich ist. Ich habe die Gold- und Platindoppelverbindung untersucht und konnte dadurch den Nachweis erbringen, dass hier die salzsaure Verbindung des bisher noch nicht bekannten γ -Amidopyridin vorliegt.

Goldverbindung bildet hellgelb gefärbte Krystallnadeln, die sich beim Abdunsten der Lösung des salzsauren γ -Amidopyridins, die mit Goldchlorid versetzt war, abschieden. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure zeigt das Salz den Schmelzpunkt 195–200° C. und ist nicht nur durch die Farbe, sondern auch durch die grössere Löslichkeit von der Goldverbindung des β -Amidopyridins unterschieden.

Die Gold- und Chlorbestimmung ergab Werthe, welche mit der aus der Formel $C_5H_6N_2 + HCl + AuCl_3$ übereinstimmen.

I. 0·209 g Substanz gaben 0·0945 g Gold.

II. 0·172 g Substanz gaben 0·2285 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Au	45·35	45·07
Cl	32·74	32·39

Chloroplatinat wurde in der gewöhnlichen Weise dargestellt und bildet nach entsprechender Reinigung hellgelbe, plättchenförmige Krystalle, die bei 190–200° C. unter Zersetzung schmelzen. Die Platinbestimmung ergab einen für die Formel $2(C_5H_6N_2 + HCl) + PtCl_4$ stimmenden Werth.

0·0925 g Substanz gaben 0·0295 g Platin.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt.....	32·5	32·0

Nach den mitgetheilten Beobachtungen ist es wohl zweifellos, dass hier γ -Amidopyridin vorliegt und dass das leicht lösliche, bei der Spaltung des Azids mit Salzsäure entstehende Product (3) als γ -Amido- β -Pyridincarbonsäure anzusprechen ist, welches bei der Destillation das γ -Amidopyridin geliefert hat. Die mir zur Verfügung stehende Menge an salzsaurem γ -Amidopyridin war zu gering, um die Base in freiem Zustand herzustellen.

Die folgende Zusammenstellung soll die Differenzen der drei Amidopyridine besonders zum Ausdruck bringen.

	α -Amido- pyridin	β -Amido- pyridin	γ -Amido- pyridin
Chlorhydrat		175°	240°
Platinsalz	}	227—228° (231°)	190—200°
Goldsalz			

Ich habe mich auch bemüht, das bei der Zersetzung des mit Salzsäure behandelten Cinchomeronsazids eventuell zu erhaltende Hydrazin nachzuweisen und habe zu wiederholten Malen versucht, durch Destillation des Reactionsproductes mit Alkalien das Hydrazin zu gewinnen, wie ich es auch nicht unterlassen habe, mit Hilfe von Benzaldehyd die Abscheidung desselben vorzunehmen. Niemals konnte ich aber bei diesen Versuchen zu einem positiven Resultat gelangen. Bei den Destillationsversuchen wurde stets Ammoniak erhalten.

Trotzdem das Hydrazin unter den Spaltungsproducten nicht aufgefunden wurde, wodurch freilich ein einwandfreier Beweis für die angegebene Constitution erbracht worden wäre, so ist, bezugnehmend auf die Arbeit von Foersterling und mit Rücksicht auf die Spaltungen, anzunehmen, dass bei Einwirkung von Kaliumhypobromit auf Cinchomeronsamid zunächst

das Azid entsteht, welches durch einen gleichzeitig anwesenden Überschuss an Kaliumhydroxyd zu β -Amido- γ -Pyridincarbon-säure abgebaut wird. Dass dies thatsächlich der Fall ist, be- weisen die Versuche, die ich noch zum Schlusse erwähnen will.

II. Versuchsreihe.

Lässt man auf 2 g Cinchomeronamid eine Lösung von Kaliumhypobromit (2 g Br. und 1.7 g 80% KOH in 100 cm^3 Wasser), in welcher kein überschüssiges Ätzkali vorhanden ist, einwirken, so entsteht in guter Ausbeute Cinchomeronazid. β -Amido- γ -Pyridincarbon-säure konnte dabei nicht aufgefunden werden.

Wird aber dem Kaliumhypobromit eine grössere Menge Kali beigegeben, so vollendet sich die Reaction rascher, dabei wird neben dem Azid aber die Amidosäure in umso grösserer Quantität erhalten, als der Kaliüberschuss betragen hat. Bei Anwendung einer Kalimenge, die zehnmal so gross als das theoretische Erforderniss war, wird gar kein Azid mehr erhalten, die gesammte Menge desselben wird zu Amidosäure verwandelt.

Auffallenderweise entsteht bei Anwendung von Natrium- statt Kaliumhydroxyd, auch dann, wenn man nur die berechnete Menge desselben anwendet, nur die Amidosäure.

Bei all den mitgetheilten Versuchen wurde trotz der mannigfachsten Variationen aus dem Cinchomeronamid ein Diamidopyridin niemals erhalten und ich muss es als dahin- gestellt sein lassen, ob diese Verbindung überhaupt aus dem Cinchomeronamid durch die Hoffmann'sche Reaction direct zu erzielen ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte sich durch den Abbau der Amidopyridincarbon-säureamide mit Kalium- hypobromit die Gewinnung der Diamidopyridine realisiren lassen.

Zum Schlusse erachte ich es als angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Weidel, für seine mir im Laufe der Arbeit zu Theil gewordene Unterstützung meinen ergebensten Dank hiemit auszudrücken.
