

# Über $\beta$ -Benzoylpicolinsäure und $\beta$ -Phenylpyridylketon

von

Dr. **Berthold Jeteles.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1896.)

Das Studium des zuerst von Goldschmiedt<sup>1</sup> dargestellten und später von Hirsch<sup>2</sup> im hiesigen Laboratorium genauer untersuchten Oxims des Papaveraldins (Tetramethoxyphenylisochinolyketon) hat Resultate ergeben, die es wünschenswerth erscheinen liessen, die Erscheinungen bei der Oximbildung eines möglichst einfachen Phenylpyridylketons zu studiren. Als geeignetes Ausgangsmaterial erschien das von Bernthsen und Mettegang<sup>3</sup> dargestellte  $\beta$ -Phenylpyridylketon, da dasselbe verhältnissmässig leicht zu erhalten ist. Die genannten Autoren berichten in einer kurzen Notiz über die Darstellung desselben. Sie behandelten Chinolinsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid und gelangten so zu einer Benzoylpyridincarbonsäure, die den Schmelzpunkt 147° hatte und beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in  $\beta$ -Phenylpyridylketon sich verwandelte, dessen Constitution dadurch aufgeklärt wurde, dass es bei der Oxydation Nicotinsäure gab, daher die Carbonylgruppe in  $\beta$ -Stellung zum Stickstoff besitzt. Ich verfuhr ganz nach der Vorschrift der genannten Autoren, wobei ich noch folgende Einzelheiten hinzufügen möchte. Das Chinolinsäureanhydrid, das, aus Benzol umkrystallisirt, prächtige, lange

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1886, 489.

<sup>2</sup> Ebenda, 1895, 828.

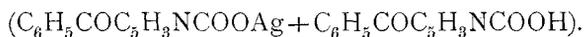
<sup>3</sup> Berl. Ber., XX, 1209.

Nadeln von schwachbrauner Farbe darstellte, wurde in Benzol gelöst und mit frisch bereitetem Aluminiumchlorid in kleinen Portionen versetzt, und zwar solange, bis sich am Boden eine harte, schwarze Kruste gebildet hatte und die obenstehende Benzollösung schwach gelb gefärbt und ganz klar erschien. Das Reaktionsgemisch wurde 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung, die anfangs ziemlich stürmisch war, fast gänzlich erlosch. Nach dem Erkalten wurde das klare Benzol abgegossen und für weitere Condensationen stets aufs Neue benützt. Die schwarze am Boden fest anhaftende Masse wurde vorsichtig mit Wasser versetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles, mit Ausnahme ganz geringer Spuren eines Harzes, in Lösung ging. Zur Trennung von der etwa unverändert gebliebenen Chinolinsäure wurde folgendermassen verfahren. Die stark salzsaure Lösung (es war ja Aluminiumchlorid im Überschusse vorhanden und durch Wasser zerlegt worden) wurde mit Kupfersulfat versetzt. Es entstand sofort ein hellblau-violetter Niederschlag, der auch beim Kochen der Lösung sich nicht verminderte. Derselbe wurde abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen. Im Filtrate fiel nach tagelangem Stehen eine dunkelblaue Krystallkruste aus, die sich als chinolinsaures Kupfer erwies. Der violette Niederschlag wurde in Wasser suspendirt und unter Erwärmen durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt.

Das Filtrat vom Schwefelkupfer wurde sehr stark eingeeengt und lieferte schön ausgebildete, strahlenförmig gelagerte Nadeln vom Schmelzpunkt  $147^{\circ}$  (unter Gasentwicklung).

Zur völligen Identificirung dieser Benzoylpyridincarbonsäure wurde ein Silbersalz dargestellt und analysirt. Die wässrige Lösung der Säure wurde heiss mit Silbernitrat versetzt. Beim langsamen Erkalten schossen dicke, prismatische Krystalle an, die aus verdünnter Salpetersäure unverändert auskrystallisirten und gegen Licht völlig unempfindlich waren.

Die Analyse zeigte, dass ein sogenanntes »übersaures Salz« vorlag von der Formel



0·2201 g Substanz gaben 0·4485 g Kohlensäure, 0·0688 g Wasser und 0·0424 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C . . . . .	55·57	55·61
H . . . . .	3·47	3·03
Ag . . . . .	19·26	19·25

### Darstellung der Oxime des $\beta$ -Phenylpyridylketons.

Die Benzoylpyridincarbonsäure wurde im Ölbad bei 147° bis 150° so lange erwärmt, bis keine Kohlensäureentwicklung merkbar war. Der braune, dickflüssige Rückstand,  $\beta$ -Phenylpyridylketon, wurde in absolutem Alkohol gelöst, mit 5 bis 6 Molekülen salzsaurem Hydroxylamin und der genau berechneten Menge wasserfreier Soda versetzt und 4—5 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Aus der vom unlöslichen Natriumchlorid filtrirten Lösung fielen Krystallkörner, die in Krusten am Boden des Gefäßes anhafteten, aus. Sie zeigten bei 136° Sinterung und bei 141—143° Verflüssigung. Der Schmelzpunkt konnte selbst durch dreimaliges Umkrystallisiren nicht erhöht werden. In Wasser ist die Substanz fast unlöslich, in heissem Alkohol hingegen sehr leicht; doch auch kalter Alkohol nimmt beträchtliche Mengen auf.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet.

- I. 0·2278 g Substanz gaben 0·6066 g Kohlensäure und 0·1108 g Wasser.  
 II. 0·2209 g gaben bei 19° C. und  $B = 751 \text{ mm}$ ,  $27·2 \text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$
C . . . . .	72·62	—	72·72
H . . . . .	5·40	—	5·05
N . . . . .	—	13·98	14·14

Bei Anwendung von nur  $2\frac{1}{2}$  Molekülen Hydroxylaminchlorhydrat bei im Übrigen gleicher Behandlung, fielen aus dem alkoholischen Filtrate dicke Prismen vom Schmelzpunkte  $162^\circ$  bis  $163^\circ$ . In Wasser sind dieselben unlöslich, auch kalter Äther nimmt fast gar nichts auf. Hingegen ist die Löslichkeit in heissem Alkohol sehr gross und auch in kaltem ziemlich beträchtlich.

- I.  $0.2279\text{ g}$  Substanz gaben  $0.6046\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.1046\text{ g}$  Wasser.  
 II.  $0.1599\text{ g}$  gaben bei  $19.5\text{ C.}$  und  $B = 745\text{ mm}$   $20.1\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$
	I	II	
C.....	72.35	—	72.72
H.....	5.09	—	5.05
N.....	—	14.12	14.14

Die Umwandlung der einen Oximmodification in die andere wurde nach der von Hantzsch<sup>1</sup> angegebenen Methode der Fällung der Chlorhydrate mit Wasser und Natriumcarbonat versucht. Hierbei gab die niedrigschmelzende Modification ins Chlorhydrat verwandelt und mit Soda gefällt, einen Niederschlag, der denselben Schmelzpunkt zeigte. Die Zersetzung des Chlorhydrates mit Wasser gelang nicht; beim Eindunsten erhielt ich stets einen dicken Syrup, der sehr schwer krystallisirte und unverändertes Chlorhydrat war. Hingegen zeigte das bei  $162\text{—}163^\circ$  schmelzende Oxim beim Lösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Natriumcarbonat insoweit eine Veränderung, als der erhaltene Niederschlag bei  $140^\circ$  sinterte und bei  $153^\circ$  schmolz.

Es ist also eine theilweise Verwandlung in die niedrigschmelzende Modification vor sich gegangen. Da ich nur sehr verdünnte Salzsäure bei gelinder Wärme verwandte, so konnte die Umlagerung gemäss den Angaben Hantzsch's<sup>2</sup> keine

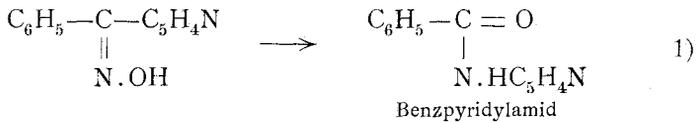
<sup>1</sup> Berl. Ber. XXIV, 38.

<sup>2</sup> Ebenda.

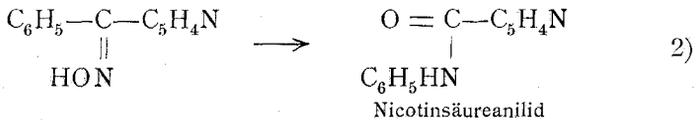
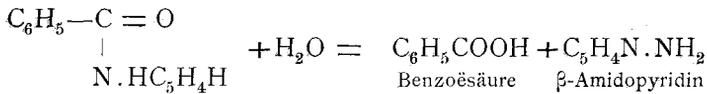
vollständige sein. Von der Behandlung mit concentrirter Säure in der Wärme musste ich absehen, da diese das Ketoxim in das Keton zurückverwandelt.

**Configurationsbestimmung der stereoisomeren Phenylpyridylketoxime.**

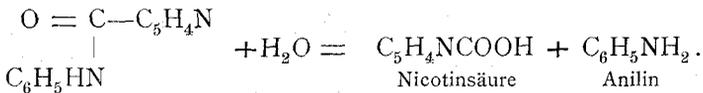
Um zu erfahren, welche Stellung in den beiden durch ihren Schmelzpunkt verschiedenen Oximmodifikationen die Hydroxylgruppe zum Phenyl-, respective Pyridinrest einnimmt, wurden mit beiden Oximen Configurationsbestimmungen ausgeführt, und zwar mit Phosphorpentachlorid in absolut ätherischer Lösung. Die erhaltenen Umlagerungsproducte mussten nun Benzpyridylamid und Nicotinsäureanilid darstellen, wie aus folgendem Schema ersichtlich ist:



Bei der hydrolytischen Spaltung musste entstehen:



und dieses nach hydrolytischer Spaltung



Bei dem Synphenylpyridylketoxim waren demnach als Endproducte Nicotinsäure und Anilin, beim Antiderivate Benzoësäure und β-Amidopyridin zu erwarten.

Die Umlagerung wurde folgendermassen ausgeführt. 2 g des höher schmelzenden Ketoxims wurden fein verrieben und in etwa 250 cm<sup>3</sup> absoluten Äthers suspendirt. Nach und nach

wurde Phosphorpentachlorid eingetragen, bis ein deutlicher Bodensatz desselben bemerkbar war. Das Ganze wurde bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln etwa 30 Stunden stehen gelassen. Es hatte sich eine gelbe, ziemlich fest anhaftende Kruste am Boden des Kölbchens gebildet, von der die klare, ätherische Flüssigkeit abgegossen wurde. Zur Zerlegung des überschüssigen Phosphorchlorids wurde tropfenweise mit Wasser versetzt. Die stark saure, röthlich gefärbte Lösung wurde mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaction versetzt, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfiel, der beim Erwärmen unter Wasser schmolz und beim Erkalten als fester Kuchen erstarrte. Daneben fielen nach längerem Stehen schön ausgebildete, weisse Nadeln aus, die bei  $114 - 117^{\circ}$  schmolzen.

Der gesammte Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht, sorgfältig gewaschen und mit concentrirter Salzsäure im eingeschlossenen Rohre durch 4 Stunden bei  $160^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich die Flüssigkeit ganz klar, ein Beweis, dass Benzoësäure in irgend erheblicher Menge nicht entstanden war; mit Sicherheit konnte constatirt werden, dass sie überhaupt nicht gebildet war, da beim Ausschütteln der salzsauren Lösung mit Äther der letztere nur äusserst geringe Spuren organischer Substanz aufnahm, die nicht Benzoësäure waren. Die salzsaure Lösung wurde zur Abscheidung des Anilins, respective Amidopyridins mit Kalilauge deutlich alkalisch gemacht und mit Äther geschüttelt. Derselbe lieferte nach dem Abdunsten ein gelbes Öl in ziemlich geringer Quantität. Dasselbe begann bei etwa  $180^{\circ}$  zu sieden, doch bald stieg das Thermometer continuirlich, so dass die Destillation unterbrochen werden musste. Die ersten Tropfen, die übergingen, zeigten deutlichen Anilingeruch und gaben die Chlorkalk-, sowie die Fichtenspahnreaction des Anilins. Im Kölbchen blieb ein dickflüssiges, braunes Öl zurück, das als Phenylpyridylketon erkannt wurde. Das Auftreten desselben hat nichts Auffallendes, da die Behandlung mit concentrirter Salzsäure das bei der Beckmann'schen Umlagerung nicht völlig umgewandelte Oxim in Keton und Hydroxylaminchlorhydrat spalten musste. Auch bei der Umlagerung des niedrig schmelzenden Oxims konnte ich, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist, Phenylpyridylketon nachweisen.

Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure genau neutralisirt, in Alkohol gegossen und von den ausgeschiedenen anorganischen Salzen abfiltrirt. Nach Verjagen des Alkohols wurde die Lösung mit essigsäurem Kupfer und wenigen Tropfen Essigsäure versetzt. Es entstand sofort ein blaugrüner Niederschlag, der in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt wurde. Beim Eindampfen krystallisirten aus dem Filtrate vom Schwefelkupfer kleine Nadelchen aus, die bei 228—230° schmolzen, also Nicotinsäure darstellten. Im Ganzen erhielt ich ungefähr  $\frac{1}{2} g$  der Säure. Eine kleine Quantität wurde behufs völliger Identificirung mit CaO gemengt in einem kleinen Glasröhrchen erhitzt. Die auftretenden Dämpfe zeigten deutlichen Pyridingeruch. Sie wurden in Salzsäure eingeleitet und gaben mit Platinchlorid ein Doppelsalz, das nach dem Umkrystallisiren genau denselben Zersetzungspunkt hatte, wie ein zum Vergleiche dargestelltes Pyridinchlorhydrat-Platindoppelsalz. Es ergibt daher das Resultat der Beckmann'schen Umlagerung des bei 162—163° schmelzenden Oxims, dass in demselben die Hydroxylgruppe dem Benzolkern benachbart ist; es ist demnach als Synphenylpyridylketoxim zu bezeichnen.

Auch das niedriger schmelzende Phenylpyridylketoxim wurde der Beckmann'schen Umlagerung unterworfen. Dieselbe wurde unter ganz analogen Verhältnissen wie oben ausgeführt. Das durch Natriumcarbonat gefällte Umlagerungsproduct hatte den Schmelzpunkt 59—65°. Nach der hydrolytischen Spaltung desselben zeigten sich in der salzsauren Flüssigkeit Krystalle suspendirt. Beim Ausschütteln mit Äther wurden sie von demselben aufgenommen und sowohl durch ihren Schmelzpunkt (122°), als auch durch die Fällung mit Eisenchlorid und charakteristischen Geruch der kochenden wässrigen Lösung als Benzoësäure erkannt. Die salzsaure Lösung wurde mit Kalilauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten hinterliess dieser ein braunes Öl, das aus einem kleinen Fractionirkölbchen destillirt wurde. Das Öl begann bei 250° zu sieden ( $\beta$ -Amidopyridin siedet nach Pollak<sup>1</sup> bei 250°), doch stieg das Thermometer continuirlich, so dass bei der kleinen

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1895, 55.

Menge Substanz, die destillirt wurde, eine Trennung von Fractionen ganz unmöglich erschien. Es stellte sich, wie später gezeigt werden wird, heraus, dass das Öl im Wesentlichen Phenylpyridylketon war, welches nach Bernthsen bei  $306^{\circ}$  übergeht. Das Entstehen desselben findet mit Leichtigkeit seine Erklärung dadurch, dass bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid nicht das gesammte Oxim umgelagert wurde, sondern zum Theile unverändert blieb, so dass dann beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $160^{\circ}$  das freie Keton aus dem Ketoxim regenerirt wurde.

Dass sich in der Lösung salzsaures Hydroxylamin befand, konnte ich durch die Reduction von Fehling'scher Lösung mit Sicherheit nachweisen.

Das Öl wurde mit wenigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt, worin es sich zu einem dicken Syrup löste, der erst nach tagelangem Stehen über Kalk und Schwefelsäure kry stallinisch erstarrte und ganz fest wurde. Der Schmelzpunkt dieser Substanz, die radiär aggregirte Nadeln von ziemlich dunkler Farbe darstellte, war ganz derselbe, den ein zur Probe dargestelltes Phenylpyridylketonchlorhydrat zeigte. Bei  $145^{\circ}$  begann sie zu sintern und verflüssigte sich bei  $156^{\circ}$ . Aus dem Chlorhydrat wurde das Platindoppelsalz dargestellt. Bei der geringen Menge, die zu Gebote stand, konnte eine Stickstoffbestimmung am ehesten sicheren Aufschluss darüber geben, welcher Körper vorlag. In der ätherischen Lösung sollte sich ja, wie von vornherein erwartet werden musste,  $\beta$ -Amidopyridin vorfinden. Es war zwar der Schmelzpunkt des Chlorhydrates sowie der Zersetzungspunkt des Platindoppelsalzes — derselbe liegt bei  $245^{\circ}$  — ganz identisch mit jenen der entsprechenden Phenylpyridylketonderivate, allein immerhin erschien es zur völligen Sicherheit geboten, eine Analyse zu machen. Beim Amidopyridinplatinsalz hätte sich mehr als die doppelte Menge Stickstoff ergeben, als thatsächlich gefunden wurde.

0.1400 g Substanz gaben bei  $25^{\circ}$  C. und  $B = 749 \text{ mm } 5 \text{ cm}^2$  feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5COOC_5H_4N \cdot HCl)_2PtCl_4$
N. ....	3·92	3·61

Da bei der Beckmann'schen Umlagerung dieses bei 141° bis 143° schmelzenden Oxims als Reactionsproduct Benzoesäure mit Sicherheit nachgewiesen wurde, so ergibt sich für diese Configuration der Schluss, dass die Hydroxylgruppe dem Pyridinkern benachbart ist, dass es demnach die Antiform darstellt.

#### Einwirkung von Hydroxylamin auf $\beta$ -Benzoylpicolinsäure.

2 g der Säure, in absolutem Alkohol gelöst, wurden mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 3·4 g Soda circa 2 Stunden am Wasserbade erwärmt. Nach dem Abfiltriren vom Kochsalze fielen bei langsamem Abdunsten des Alkohols weissglänzende, massive, schiefe Prismen aus, die zu Drusen gruppirt waren und unebene Flächen zeigten. Sie verwitterten bald unter dem Exsiccator. Beim Veraschen hinterliess die Substanz einen Rückstand von Natriumcarbonat, es lag somit ein Natronsalz vor, und zwar, wie die Analyse der Substanz zeigte, das der  $\beta$ -Benzoylpicolinketoximsäure.

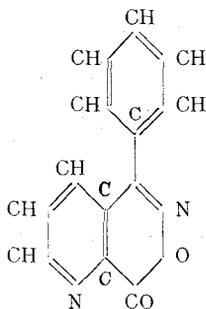
0·1963 g Substanz gaben 0·4227 g Kohlensäure und 0·0728 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5CNOHC_5H_3NCO_3Na$
C. ....	58·72	59·09
H. ....	4·12	3·40

Beim Ansäuern der concentrirten Lösung dieses Natronsalzes entstand nicht das freie Oxim der Säure, sondern ein anhydridartiger Körper, den ich auch bei nachstehend beschriebener Darstellung des Oxims der Säure erhielt. Es wurden 2 g der Carbonsäure mit 3·5 g salzsaurem Hydroxylamin und 12 g Ätzkali und circa 100  $cm^3$  Wasser bei gelinder Wärme durch

6 Stunden digerirt, hierauf 2 Tage stehen gelassen, mit verdünnter Salzsäure versetzt und eingedampft. Es fielen rosettenförmige Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, worin sie sehr schwer löslich sind, bei 187° Sinterung und 193° Verflüssigung bei schwacher Gasentwicklung zeigten. Aus der Mutterlauge fielen glänzende Schuppen von demselben Schmelzpunkte. Die Analyse der Substanz zeigte, dass, wie zu erwarten war, ein Oximanhydrid der  $\beta$ -Benzoylpicolinsäure entstanden war. Es bilden nämlich die benachbarten = N.OH- und COOH-Gruppen unter Wasserabspaltung einen Ring, ein Fall, der bereits von Gabriel<sup>1</sup> bei der Oximierung der Acetophenoncarbonsäure und von Hantzsch und Miolati<sup>2</sup> und später von Thorp<sup>3</sup> bei der Oximierung der Benzoylbenzoësäure — unter analogen Bedingungen — beobachtet wurde. Die mir erhaltene Substanz könnte man als Phenylpyridyl- $\beta$ -Ketoxim- $\alpha$ -Carbonsäureanhydrid oder als Phenylpyridortho-oxazinon bezeichnen nach der folgenden Constitutionsformel:



Diese Formel liefert zugleich Aufschluss über die Configuration des intermediär entstandenen Oxims. Es muss nämlich angenommen werden, dass die OH-Gruppe dem Pyridin-kern zunächst liegt.

Die Analyse hatte folgendes Ergebniss:

- I. 0·2405 g Substanz gaben 0·6126 g Kohlensäure und 0·0842 g Wasser.

<sup>1</sup> Berl. Ber., XVI, 1992.

<sup>2</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, XI, 747.

<sup>3</sup> Berl. Ber., XXIV, 1261 und 1795.

II. 0·1936 g Substanz gaben bei 23° C. und  $B = 744$  mm  
22·1  $cm^3$  feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_8N_2O_2$
	I	II	
C . . . . .	69·46	—	69·64
H . . . . .	3·88	—	3·57
N . . . . .	—	12·58	12·50

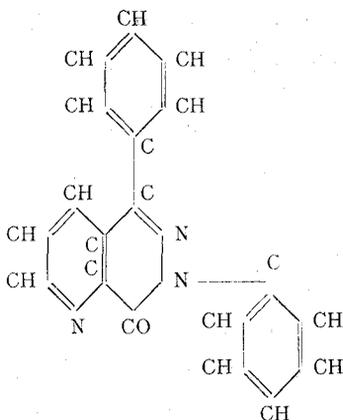
Das Chlorhydrat dieser Substanz stellt eine dickflüssige, zähe Masse dar, die nur sehr langsam nach tagelangem Stehen im Exsiccator krystallinisch erstarrte. Ihre leichte Zersetzbarkeit durch Wasser machte eine Analyse unmöglich.

#### Behandlung der $\beta$ -Benzoylpicolinsäure mit Phenylhydrazin.

2 g Säure wurden in Alkohol gelöst und mit Phenylhydrazin 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde die klare Lösung in Wasser gegossen, wo sich sofort ein Niederschlag von gelben Krystallen abschied, deren Schmelzpunkt bei 233—235° lag. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sich der Schmelzpunkt nicht wesentlich änderte.

Die Substanz stellt glänzende, schwach gelbgefärbte Täfelchen von ziemlicher Dicke dar, ist in Wasser ganz unlöslich und wird auch von siedendem Alkohol ziemlich schwer aufgenommen. In Natriumcarbonat ist sie unlöslich, was darauf hindeutet, dass hier, wie vorausgesetzt werden musste, keine Säure vorliegt, sondern ein anhydridartiger Körper (Lactazam), dessen Carboxylgruppe nicht mehr intact ist. In der That hat die Nähe der Carboxylgruppe und des Phenylhydrazinrestes eine Ringschliessung unter Wasserabspaltung verursacht, wie aus der Analyse der Substanz deutlich hervorgeht. Eine solche innere Anhydridbildung ist auch bei der Darstellung des Benzoylbenzoësäurehydrazons von Roser<sup>1</sup> beobachtet worden. Die Constitution, die dem Anhydrid des  $\beta$ -Benzoylpicolinsäurehydrazons zukommt, muss folgende sein:

<sup>1</sup> Berl. Ber. XVIII, 805.



In Analogie mit dem von Gabriel<sup>1</sup> eingeführten Namen Phtalazon könnte man diesen Körper mit 1*n*-Phenyl-3-Phenylchinolinazon bezeichnen.<sup>2</sup>

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet.

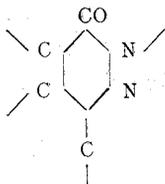
- I. 0·2023 g Substanz gaben 0·5643 g Kohlensäure und 0·0766 g Wasser.  
 II. 0·1847 g Substanz gaben bei 25° C. und  $B = 740 \text{ mm}$   $24 \cdot 1 \text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{13}N_3O$
	I	II	
C.....	76·07	—	76·25
H.....	4·20	—	4·34
N.....	—	14·15	14·04

<sup>1</sup> Berl. Ber., XXVI, 524.

<sup>2</sup> Nachdem der zwei Stickstoffe enthaltende Ring im Namen »Phtalazon« durch »Azon« bezeichnet wird, so lässt sich der in analoger Weise von der Chinolinsäure derivirende Körper als »Chinolinazon« ansprechen. Die auffällige Zweideutigkeit des Namens findet ihre Erklärung in dem Umstande, dass die Bezeichnung »Chinolinsäure« für  $\alpha\beta$ -Pyridindicarbonsäure nur vom genetischen Standpunkte ihre Berechtigung hat. Nennt man hingegen den Kern



»Pyridazon« (Liebermann, Berl. Ber., XXVI, 531), so hiesse

die neue Substanz »1-Phenyl-3-Phenylpyridopyridazon«.

Die Substanz gibt mit concentrirter Salzsäure behandelt, in der sie sich mit Leichtigkeit löst, eine Salzsäureverbindung, die in gelben, dünnen Nadeln krystallisirt; das salpetersaure Salz stellt flache Blättchen dar, die radiär gelagert sind.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

### Anhang.

Ich habe Herrn Dr. M. Freund veranlasst, mit dem von Goldschmiedt und Strache dargestellten Cinchomeronsäureanhydrid eine analoge Versuchsreihe auszuführen, wie die im Vorstehenden von Jetteles mitgetheilte. Die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen, doch sei vorläufig mitgetheilt, dass auch in diesem Falle die Condensation mit Benzol, unter dem Einflusse von Aluminiumchlorid erfolgt.

Die entstehende Ketonsäure ist  $\alpha$ -Benzoylpicolinsäure, die für sich erhitzt kein Kohlendioxyd abspaltet. Destillirt man sie mit Kalk, so erhält man dasselbe Phenylpyridylketon, welches auch aus dem Condensationsproduct des Chinolinsäureanhydrids beim Erhitzen für sich entsteht. Herr Dr. Freund wird demnächst ausführlich über diesen Gegenstand berichten.

Goldschmiedt.

---