

moniak durch Nessler'sches Reagens nicht nachweisen lasse. Auch diese Angabe entspricht nicht der Wirklichkeit. Bevor ich meine Versuche begann, war in unserem Laboratorium diese Thatsache bereits nachgewiesen worden. Ich habe sie deshalb nicht erwähnt, weil sie gegenüber meinen quantitativen Versuchen belanglos erscheint. Dass der Harnstoff beim Kochen mit Permanganat in schwach saurer Lösung zersetzt wird, giebt Jolles¹⁾ in seiner an Schulz gerichteten Entgegnung als längst bekannte Thatsache zu, aber er hilft sich mit der einem Chemiker ganz unfassbaren Behauptung, dass die Zersetzung des aus der Harnsäure gebildeten Harnstoffes erst dann beginne, wenn die Oxydation der ganzen Menge Harnsäure gerade vollendet sei.

Zur Kennzeichnung der von Jolles gemachten Angaben reichen die von Schulz und von mir angestellten Nachprüfungen vollständig aus. Damit werden aber auch alle anderen Resultate hinfällig, welche Jolles nach dem gleichen Verfahren erhalten zu haben angiebt.

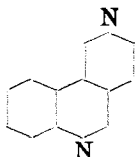
Für mich ist diese Angelegenheit hiermit abgethan.

44. W. Marckwald und H. Dettmer: Ueber das Isochino- β -pyridin.

[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 7. Januar 1902.)

Durch Anwendung der Skraup'schen Chinolin- und der Doebner-v. Miller'schen Chinaldin-Synthese auf das γ -Amidochinaldin hat W. Marckwald²⁾ Verbindungen vom Typus



dargestellt und als Chinochinoline bezeichnet. Für solche Verbindungen hat neuerdings Willgerodt³⁾ eine andere Nomenclatur in Vorschlag gebracht, der wir uns im Folgenden anschliessen werden.

¹⁾ Jolles, Zeitschr. für physiolog. Chem. 34, 30.

²⁾ Ann. d. Chem. 279, 1 [1894].

³⁾ Chemiker-Zeitung 24, 311 und 437 [1900]. Hr. Willgerodt kündigt in dieser Abhandlung Versuche an, welche die Frage entscheiden sollen, ob sich bei der Anwendung der Skraup'schen Reaction auf substituirte Phenylendiamine nur Chinochinoline von phenanthrenartiger oder auch solche von anthracenartiger Constitution bilden könnten. Der Autor hat offenbar

Danach sind die früher beschriebenen Basen als Chinopyridine zu bezeichnen.

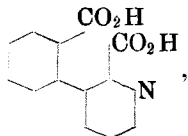
Eine dieser Körperklasse nahestehende Verbindung haben wir ausgehend von der (*Bz-2, Py-2*)-3-Phenyl-pyridindicarbonsäure dargestellt, welche Skraup und Cobenzl¹⁾ durch Oxydation des β -Naphtochinolins erhalten haben. Für die letztere Verbindung ist ein in Alkohol nicht, in Wasser leicht lösliches Bisulfat charakteristisch, welches sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit überschüssiger Schwefelsäure in hellgelben Nadeln abscheidet. Es schmilzt bei 90°.

0.2675 g Sbst.: 0.2222 g BaSO₄.

C₁₃H₉N.H₂SO₄. Ber. S 11.6. Gef. S 11.4.

Den Schmelzpunkt der

(*Bz-2, Py-2*)-Phenylpyridindicarbonsäure,



fanden wir etwas niedriger als die genannten Autoren, nämlich bei 196—197°. Die Säure wurde in das

Anhydrid

umgewandelt. Dabei muss man zur Erzielung guter Ausbeuten, um von uns nicht weiter verfolgte Nebenreactionen zu vermeiden, der folgenden Vorschrift folgen: Die vom Krystallwasser befreite und gut gepulverte Säure wird mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid übergossen und unter fortwährendem Schütteln nicht über 120° erhitzt, bis alles gelöst ist. Dann wird das überschüssige Acetanhydrid im Vacuum aus dem Wasserbade abdestillirt. Das Anhydrid der Phenylpyridindicarbonsäure hinterbleibt in gelblich gefärbten Krystallen, die nach dem Waschen mit Aceton zur Weiterverarbeitung genügend rein sind. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol erhält man die Verbindung in weissen, bei 183° schmelzenden Krystallen, die in Chloroform leicht, in kaltem Benzol, Aceton und Aether schwer löslich sind.

übersehen, dass diese Frage von mir schon vor längerer Zeit sehr eingehend experimentell geprüft worden ist, und dass das Ergebniss gegen die Annahme centrischer Bindungen im Benzolring, also auch gegen die Willgerodt'sche Naphtalin- und Chinolin-Formel, entschieden hat. (Vergl. diese Berichte 23, 1015 [1890]; Ann. d. Chem. 274, 331 [1893]; Ahrens, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge 2, 1 [1897] u. a. m.) W. Marckwald.

¹⁾ Monatshefte für Chemie 4, 436 [1884].

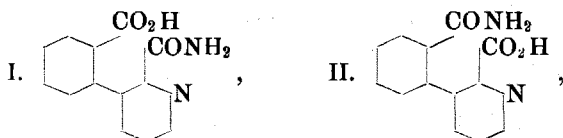
0.2073 g Sbst.: 0.5244 g CO₂, 0.0646 g H₂O.

C₁₃H₇O₃N. Ber. C 69.3, H 3.6.

Gef. » 69.0, » 3.5.

Phenylpyridindicarbonaminsäure.

Das Anhydrid löst sich unter Bildung einer Aminsäure in concentrirtem, wässrigem Ammoniak auf. Dabei könnten zwei isomere Säuren, entsprechend den Formeln:



entstehen. Wir haben nur die Bildung der der Formel I entsprechenden Verbindung, die in überwiegender Menge entsteht, festgestellt. Daneben wird ein Theil des Anhydrids in die Dicarbonsäure zurückverwandelt. Es scheint, als ob in geringer Menge auch die isomere Carbonsäure sich bildet. Zur Isolirung des Hauptproductes der Reaction verfährt man so, dass man die ammoniakalische Lösung nach Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks mit nicht zu viel Essigsäure versetzt. Beim Rühren der Lösung krystallisirt dann die Aminsäure aus, während die Dicarbonsäure aus ihren Salzen durch Essigsäure nicht abgeschieden wird. Die Aminsäure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Sie bildet weisse, bei 200° schmelzende Krystalle, die sich in Mineralsäuren wie auch in Alkalien unter Salzbildung lösen. Die Constitution der Verbindung wird weiter unten erwiesen.

0.2290 g Sbst.: 23.2 ccm N (20°, 750 mm).

C₁₃H₁₀O₃N₂. Ber. N 11.6. Gef. N 11.7.

Das Pikrat krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, bei 174—175° schmelzenden Krystallen, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

0.1604 g Sbst.: 20.8 ccm N (24°, 753.5 mm).

C₁₃H₁₀O₃N₂.C₆H₃O₇N₃. Ber. N 14.9. Gef. N 14.9.

Das Bichromat scheidet sich in gelben, schwer löslichen Kryställchen aus, die sich beim Trocknen im Dampfbade bräunen.

0.2048 g Sbst.: 0.0445 g Cr₂O₃.

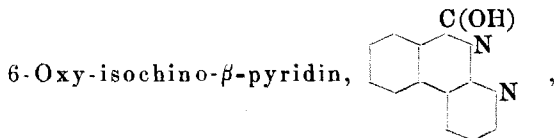
C₁₃H₁₀O₃N₂.H₂Cr₂O₇. Ber. Cr 14.9. Gef. Cr 14.8.

Das Silber Salz fällt auf Zusatz von Silbernitratlösung zur heissen, verdünnten Lösung des Ammoniumsalzes der Aminsäure in weissen Kryställchen aus.

0.1478 g Sbst.: 0.0459 g Ag.

C₁₃H₉O₃N₂Ag. Ber. Ag 31.0. Gef. Ag 31.1.

Die Aminsäure wird durch alkalische Bromlösung in das



übergeführt, für welches selbstverständlich auch die tautomere Lactamformel in Betracht zu ziehen ist. Man löst die Säure in der zehnfachen Menge etwa 15-procentiger Natronlauge auf und fügt auf je ein Gramm der Säure 11—12 ccm einer mit der äquivalenten Menge Brom versetzten Normalnatronlauge hinzu. Die Lösung wird dann kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Ausscheidung von Krystallen erfolgt und hierauf noch heiss mit Schwefligsäure gesättigt. Dadurch gelangt das Oxyisochinopyridin, vollständig in weissen, verfilzten Nadeln zur Abscheidung.

Die Verbindung ist auch in siedendem Wasser sehr schwer löslich; nicht viel leichter löst sie sich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Wohl aber geht sie mit heissen, verdünnten Mineralsäuren, wie auch mit Laugen ziemlich leicht in Lösung, scheidet sich aus beiden aber beim Erkalten wieder ab. Sie schmilzt bei 274—276° und sublimirt völlig unzersetzt bei höherer Temperatur.

0.2003 g Sbst.: 0.5410 g CO₂, 0.0789 g H₂O. — 0.2485 g Sbst.: 32 ccm N (21.5°, 742 mm).

C₁₂H₈ON₂. Ber. C 73.50, H 4.6, N 14.3.

Gef. » 73.60, » 4.4, » 14.4.

Das Pikrat der Verbindung scheidet sich in gelben Kryställchen ab, wenn man zur heissen, essigsauren Lösung der Base wässrige Pikrinsäurelösung fügt. Das Salz schmilzt gegen 260° unter Zersetzung.

0.1317 g Sbst.: 20 ccm N (21°, 745.8 mm).

C₁₂H₈ON₂.C₆H₃O₇N₃. Ber. N 16.5. Gef. N 16.7.

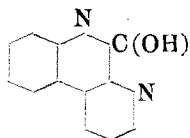
Das Chloroplatinat fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur heissen, salzsauren Lösung der Base in gelben Krystallen aus, wird aber schon durch Waschen mit Wasser hydrolytisch gespalten. Es wurde daher mit Aceton gewaschen und so analysenrein gewonnen. Beim Erhitzen auf 300° schmilzt das Salz nicht.

0.1462 g Sbst.: 0.0350 g Pt.

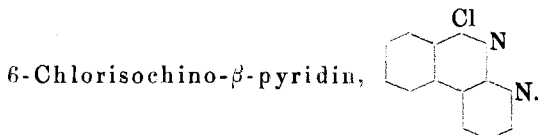
(C₁₂H₈ON₂)₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 23.7. Gef. Pt 23.9.

Es ist oben erwähnt worden, dass für die Phenylpyridindicarbonaminsäure zwei mit I und II bezeichnete Constitutionsformeln in Betracht zu ziehen sind. Demgemäss ist für das Abbauprodukt, neben

der noch zu erweisenden Formel des 6-Oxyisochino- β -pyridins, auch die Formel eines 5-Oxychinopyridins



zu berücksichtigen. Die Entscheidung zwischen den beiden letzteren Formeln liefert das Verhalten der Base gegen Kaliumpermanganat. Durch Oxydation entsteht aus ihr nämlich Phtalsäure, deren Bildung aus der Isochinopyridinverbindung zu erwarten war, während sich aus dem Oxychinopyridin Chinolinsäure hätte bilden sollen. Die Reaction geht in stark alkalischer Lösung am glattesten vor sich. Die Phtalsäure wurde in üblicher Weise isolirt und identificirt. Durch diese Beobachtung ist auch für die Phenylpyridindicarbonaminsäure die Formel I festgelegt.



10 Theile Oxyisochinopyridin werden mit 12 Theilen Phosphor-pentachlorid und 20 Theilen Phosphoroxychlorid 4—5 Stdn. auf 180° erhitzt. Es entsteht eine klare Lösung, welche sich unter heftiger Reaction mit Wasser mischt. Die wässrige Lösung enthält das Chlorhydrat der in der Ueberschrift genannten Base. Diese selbst wird durch Ammoniak als gelbes Krystallpulver gefällt. Sie ist in Alkohol leicht, in Aceton und Benzol schwer, in Ligroin kaum löslich und lässt sich am besten aus siedendem Toluol umkrystallisiren. Man erhält so gelbbraune, bei $182-183^{\circ}$ schmelzende Nadeln.

0.1851 g Sbst.: 0.1223 g AgCl.

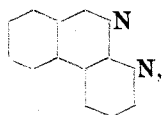
$C_{12}H_7N_2Cl$. Ber. Cl 16.5. Gef. Cl 16.3.

Das Pikrat der Base fällt in gelben, schwer löslichen Kryställchen aus, die sich gegen 240° zersetzen.

0.1433 g Sbst.: 19.7 ccm N (19° , 748 mm).

$C_{12}H_7N_2Cl \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 15.8. Gef. N 15.6.

Das Chlorisochinopyridin ist sehr geneigt, unter Ersatz des Chloratoms durch die Hydroxylgruppe sich wieder in das Oxyisochinopyridin zurückzuverwandeln. Diese Eigenschaft machte sich unerwünscht bemerkbar, als die Reduction der chlorirten Base zum

Isochino- β -pyridin,

versucht wurde. Diese gelingt nämlich weder durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure, noch durch Jodwasserstoffsäure von 1.7 spec. Gewicht. In beiden Fällen wird ausschliesslich oder vorwiegend Oxyisochinopyridin gebildet. Dagegen verlief die Reduction nahezu glatt in dem gewünschten Sinne, als je 1 g Chlorisochinopyridin mit 0.5 g Phosphor und 5 ccm concentrirtester Jodwasserstoffsäure 5—6 Stdn. auf 150—160° erhitzt wurde. Die entstandene, hellgelbe Lösung wurde zur Verjagung der überschüssigen Jodwasserstoffsäure abgedampft und mit Wasser aufgenommen. Dabei schieden sich nur sehr geringe Mengen Oxyisochinopyridin ab. Aus der Lösung fällt Ammoniak das Isochinopyridin in weissen Kryställchen. Sie sind in Aether, heissem Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin und Wasser auch in der Hitze sehr schwer löslich. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt die Base bei 113—114°. Sie siedet unzersetzt oberhalb 360°.

0.1676 g Sbst.: 0.4917 g CO₂, 0.0733 g H₂O. — 0.1569 g Sbst.: 21.4 ccm N (21°, 736 mm).

C₁₂H₈N₂. Ber. C 80.0, H 4.4, N 15.5.

Gef. » 80.0, » 4.8, » 15.4.

Die Base ist einsäurig. Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich dagegen in verdünnter Salzsäure. In concentrirter Salzsäure löst es sich leicht, wohl unter Aufnahme eines zweiten Säuremoleküls. Das Salz krystallisirt mit zwei Molekülen Wasser in schwach gelb gefärbten Nadeln, deren äusserst verdünnte Lösung stark fluorescirt. Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 99°, geben aber bei längerem Erhitzen auf 90° alles Wasser ab, wobei sie sich braungelb färben. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 207°. Die wasserfreie Substanz zeigt die Erscheinung der Phototropie, worüber der Eine von uns an anderer Stelle¹⁾ berichtet hat. Dasselbst ist versehentlich der Krystallwassergehalt des Salzes unrichtig angegeben worden.

0.5273 g Sbst.: 0.0738 g H₂O.

C₁₂H₈N₂.HCl + 2 H₂O. Ber. H₂O 14.3. Gef. H₂O 14.0.

0.2077 g Sbst.: 0.1334 g AgCl.

C₁₂H₈N₂.HCl. Ber. Cl 16.3. Gef. Cl 16.0.

Das Pikrat fällt in gelben, bei 213° schmelzenden, schwer löslichen Kryställchen aus.

0.1693 g Sbst.: 26 ccm N (20.5°, 754 mm).

C₁₂H₈N₂.C₆H₃O₇N₃. Ber. N 17.1. Gef. N 17.5.

¹⁾ W. Marckwald, Zeitschr. für phys. Chem. 30, 140 [1899].

Das Bichromat bildet einen bräunlichen, krystallinischen Niederschlag, der sich gegen 170° zu zersetzen beginnt, ohne zu schmelzen.

0.1572 g Sbst.: 0.0422 g Cr_2O_3 .

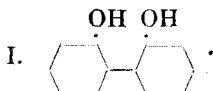
$(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Ber. Cr 18.0. Gef. Cr 18.4.

45. Otto Diels und Arthur Bibergeil: Zur Kenntniss des *o*-Diphenols.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

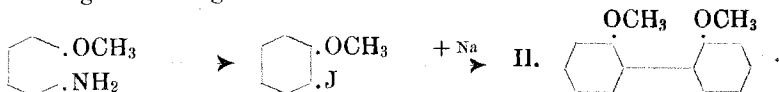
(Eingegangen am 7. Januar 1902.)

Vor Kurzem ist es Krämer und Weissgerber¹⁾ gelungen, aus der Fluorenkalischmelze ein Phenol zu isoliren, welches sich identisch erwies mit dem zuerst von Hodgkinson und Matthews²⁾, später von Limpricht³⁾ dargestellten 2.2'-Dioxybiphenyl:



Hr. Prof. Krämer⁴⁾ hat uns die nähere Untersuchung des interessanten Körpers freundlichst überlassen, und wir wollen im Folgenden unsere Resultate mittheilen.

Dass der Verbindung wirklich die Formel eines *o*-Diphenols zukommt, geht aus dem sehr glatten Uebergang in das bekannte Diphenylenoxyd hervor, der sich unter der Wirkung wasserabspaltender Mittel vollzieht, und den bereits Krämer und Weissgerber⁵⁾ beobachtet haben. — Als zweiten Beweis können wir die Thatsache anführen, dass der von uns dargestellte Dimethyläther des *o*-Diphenols identisch mit einem Producte ist, welches Jannasch und Köllitz⁶⁾ auf folgendem Wege erhielten:



Weiterhin haben wir die Einwirkung verschiedener Dihalogenide, nämlich des Methylenjodids, Aethylenbromids und Trimethylenbromids

¹⁾ Diese Berichte 34, 1662 [1901]. ²⁾ Chemical Society 1882 I, 168.

³⁾ Ann. d. Chem. 261, 332 [1891].

⁴⁾ Hrn. Prof. Krämer, der uns jederzeit in der liberalsten Weise mit Material unterstützt hat, sagen wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank.

⁵⁾ loc. cit.

⁶⁾ Diese Berichte 31, 1745 [1898].