

lyrirte Barium und Calcium angeben, während alle Angaben von silberweisser Farbe zuverlässig nur für das Amalgam zutreffen. Bunsen <sup>1)</sup> stellte schon 1854 aus Calcium- und Bariumamalgam die betreffenden Metalle dar, indem eine von einem dichten Strom durchflossene, amalgamirte Platinelektrode in einen schwach salzsauren, wässrigen, auf 100° erwärmten Brei von Chlorbarium oder Chlorcalcium gesenkt wurde. Bariumamalgam wurde auf diese Weise leicht in Mengen von 1 g fest, silberweiss, krystallinisch erhalten. Im ausgeglühten Kohlenschiffchen im Wasserstoffstrom erhitzt, erscheint das Metall als „eine poröse, aufgeblähte, dunkel angelaufene Masse, in deren Blasenräumen oft eine silberweisse, metallglänzende Oberfläche sichtbar ist.“ Von dem auf diese Weise gewonnenen Calcium giebt Bunsen an, dass es etwas Quecksilber enthält. Zweifellos gilt dies auch für jenes Barium.

Aus diesem Grunde wird auch wahrscheinlich durch die Methode von S. Kern <sup>2)</sup> — Erhitzen von Bariumoxyd oder besser von Jodbarium mit Natrium, Ausziehen mit Quecksilber und Destilliren des Amalgams — kein besseres Resultat zu erzielen sein. Das Barium ist demnach nur noch durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorides am reinsten zu erhalten.

Graz, Polytechnikum. Laborat. d. Prof. Maly.

### 196. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp: Ueber die Oxydation von Chinolin vermittelt Kaliumpermanganat.

(Eingegangen am 21. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In letzterer Zeit sind die Oxydationsprodukte der Chinaalkaloide von verschiedenen Seiten untersucht <sup>3)</sup>, und dabei Säuren erhalten worden, welche sich vom Chinolin oder vom Pyridin ableiten. Speciell für das Cinchonin wurde nachgewiesen, dass dieses sowohl Chinolinmonocarbonsäure als Tricarboxypyridinsäure liefern kann.

Diese Resultate machen es wahrscheinlich, dass das Chinolin in naher Beziehung zum Pyridin steht. Es ist uns nun gelungen, diese Ansicht experimentell zu bestätigen. Wird das Chinolin mit einer wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat kochend oxydirt, so erhält man eine Säure, welche nach Analyse und Eigenschaften als Dicarboxypyridinsäure  $C_7H_5NO_4$  anzusprechen ist.

<sup>1)</sup> Briefl. Mittheil, Pogg. Annal. 91, 623.

<sup>2)</sup> Jahresber. 1875, 198

<sup>3)</sup> Weidel, Liebig's Ann. 173, 76. — Ramsay, diese Ber. XI, 324 und XII, 392. — Koenigs, diese Ber. XII, 97. — Hoogewerff und van Dorp, diese Ber. XII, 158. — Skraup, diese Ber. XII, 230.

Diese krystallisirt in kurzen, glänzenden Prismen, welche wasserfrei sind und bei 222—225° schmelzen, nachdem sie schon vorher sich allmählig dunkler gefärbt haben<sup>1)</sup>.

Die Säure löst sich in Wasser und Spiritus in der Kälte schwer, beim Erwärmen reichlicher, in Aether und Benzol ist sie sehr schwer löslich.

Von den Salzen haben wir bislang die normalen Barium- und Silbersalze untersucht. Sie werden aus der mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung durch essigsäures Barium resp. salpetersäures Silber gefällt. Beide bilden gallertartige Massen, welche bei Wasserbadwärme krystallinisch werden. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche mit den Formeln  $C_7H_3NO_4Ba$  und  $C_7H_3NO_4Ag_2$  übereinstimmen.

Zur Gewinnung der Säure benutzt man am Besten ihre Eigenschaft, ein schwerlösliches, neutrales Silbersalz zu bilden. Die Ausbeute betrug bislang ungefähr 34 pCt. des angewandten Chinolins, wird sich aber wohl noch höher stellen.

Erhitzt man das Kalksalz der Säure mit überschüssigem Kalk, so erhält man ein alkalisch reagirendes Destillat, das den Geruch der Dippel'schen Basen zeigt.

Von anderen Oxydationsprodukten haben wir vorläufig nur Ammoniak constatirt, das in ziemlich erheblichen Mengen auftritt.

Unsere Säure scheint nicht identisch zu sein mit einer der drei von Ramsay<sup>2)</sup> beschriebenen, bei der Oxydation von Picolin und Lutidin erhaltenen Dicarbopyridinsäuren<sup>3)</sup>.

Dewar<sup>4)</sup> hat vor Kurzem aus Chinolin aus Theer bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Säure von der Zusammensetzung  $C_9H_9NO_3$  erhalten, welche ein Zwischenprodukt zu sein scheint. Er verwendet auf 1 Theil Base 3 Theile Kaliumpermanganat, während bei uns das Verhältniss ungefähr wie 1:12 ist. Wir haben bei diesen Versuchen ebenfalls Steinkohlentheechinolin benutzt.

Wir werden jetzt auch Chinolin aus Cinchonin der Oxydation unterwerfen und beide Säuren genau vergleichen.

Rotterdam/Amsterdam, im April 1879.

<sup>1)</sup> Diese Färbung deutet darauf hin, dass vor dem Schmelzen Zersetzung stattfindet. Vielleicht geht die Säure dabei in die Monocarbopyridinsäure über, welche zuletzt von Laiblin (diese Ber. X, 2136) untersucht wurde; diese zeigt den nämlichen Schmelzpunkt.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Society 196, 262.

<sup>3)</sup> Eine andere Dicarbopyridinsäure wurde von uns aus der Tricarbopyridinsäure erhalten, welche in einer vorigen Notiz beschrieben wurde, und zwar durch Erhitzen auf 185—190°. Diese Dicarbonsäure, über welche wir in Kurzem Näheres mitzutheilen beabsichtigen, schmilzt bei 254° und giebt mit essigsäurem Kupfer in der Hitze einen Niederschlag, der beim Erkalten verschwindet.

<sup>4)</sup> Jahresber. f. Chem. 1877, 445.