

## 25. C. Böttinger: Ueber Aniluvitoninsäure.

(Eingegangen am 11. Januar.)

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

Die Bildungsweisen und die Eigenschaften der Aniluvitoninsäure<sup>1)</sup> sind von mir in den Annalen der Chemie und Pharmacie ausführlich beschrieben worden.

Die Säure krystallisirt in zwei Modifikationen, verwirrte, weisse, feine Nadeln, oder durchsichtige, vierseitige Nadeln und bindet ein Molekül Wasser, welches sie aber schon bei längerem Liegen an trockener Luft, rasch im Exsiccator verliert.

0.522 g Substanz verloren bei 100° 0.0460 g Wasser entspr. 8.81 pCt. H<sub>2</sub>O.

0.1938 g lufttrockne Säure lieferten 0.4587 g CO<sub>2</sub> und 0.0981 g H<sub>2</sub>O entspr. 64.54 pCt. C, 5.62 pCt. H.

Die Formel C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O verlangt: 8.78 pCt. H<sub>2</sub>O, 64.39 pCt. C, 5.36 pCt. H.

Das aniluvitoninsäure Silber krystallisirt in kleinen Blättchen. Das Salz darf für die Analyse nur bei 100° getrocknet werden. Bei höherer Temperatur erleidet es allmählich geringfügige Zersetzung, welche sich bei der Analyse zu erkennen giebt, indem der Silbergehalt zu-, der Kohlenstoffgehalt abnimmt.

0.3445 g Substanz lieferten 0.5623 g CO<sub>2</sub> und 0.0940 g H<sub>2</sub>O entspr. 44.52 pCt. C, 3.03 pCt. H.

0.176 g Substanz lieferten 0.0647 g Ag entspr. 36.77 pCt. Ag.

Berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>AgNO<sub>2</sub>; C = 44.88 pCt., H = 2.72 pCt., Ag = 36.74 pCt.

Zum besseren Vergleiche stelle ich hier die in meiner oben citirten Abhandlung angegebenen analytischen Werthe mit denjenigen zusammen, welche die neue Formel verlangt.

Bei 110° getrocknete Säure verschiedener Darstellung hatte die Werthe ergeben:

C = 70.66, 70.90, 70.09, 70.84, 70.93, 70.41 pCt. }  
 H = 5.36, 5.19, 5.29, 5.27, 5.27, 5.37 - } im Mittel C = 70.64 pCt.  
 H = 5.29 -

Die Formel C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub> verlangt: C = 70.59 pCt.  
 H = 4.86 -

Im lufttrocknen Chlorhydrat wurden früher gefunden:

C = 55.05 pCt., H = 5.17 pCt., Cl im Mittel = 14.4 pCt.

In demselben sind neuerdings gefunden worden:

0.1784 g Substanz lieferten 0.1052 g AgCl. entspr. 14.59 pCt. Cl.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 191, 321.

Berechnet für  $C_{11}H_9NO_2 + H_2O + HCl$ ; C = 54.65 pCt., H = 4.97 pCt., Cl = 14.7 pCt.

Dass das Chlorhydrat der Aniluvitoninsäure beim Erhitzen Wasser und Salzsäure verliert, habe ich in meiner Abhandlung analytisch belegt; es sei daher auf dieselbe verwiesen.

Die Analyse des lufttrocknen Platindoppelsalzes der Aniluvitoninsäure hatte die Werthe ergeben:

C = 32.26, H = 3.20, Cl = 25.71, Pt = 24.00 pCt.

Die Formel  $(C_{11}H_9NO_2)_2 \cdot 2HCl + 2H_2O + PtCl_4$  verlangt: C = 32.21, H = 2.92, Cl = 25.9, Pt = 23.98 pCt.

Im Barytsalze sind gefunden worden im Mittel 26.82 pCt. Ba. Berechnet für  $C_{11}H_9BaNO_2$ : 26.91 pCt. Ba.

Aniluvitoninsaures Kupfer scheidet sich in Form eines grünlichen Pulvers ab, wenn die wässrige Lösung der Säure mit essigsäurem Kupfer versetzt und gekocht wird.

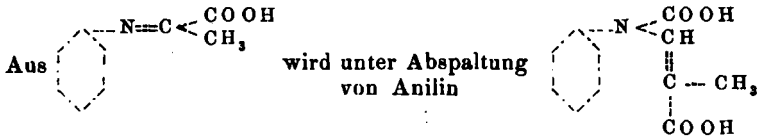
Uebermangansäures Kalium wandelt die Aniluvitoninsäure in eine Carbonsäure des Pyridins um, welche mit Eisenvitriol eine rothe Farbreaktion giebt, ein unlösliches Baryumsalz bildet, deren Studium aber noch nicht beendigt ist.

In die oben citirte Abhandlung hat sich ein Fehler eingeschlichen, insofern in derselben angegeben worden ist, dass die Aniluvitoninsäure<sup>1)</sup> bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure neben einem eigenthümlichen Reduktionsprodukt Anilin bilde. Es bildet sich bei dem Prozesse kein Anilin, die Angabe, welche sich auch nicht in meinen Notizen verzeichnet findet, ist eine irrthümliche. Das Reduktionsprodukt der Aniluvitoninsäure wird, wie ich gezeigt habe, schon durch Behandeln mit Platinchlorid zu Aniluvitoninsäure oxydirt.

Die Base, welche beim Erhitzen der salzsauren Aniluvitoninsäure mit Natronkalk entsteht, beginnt bei 233° zu destilliren und ist bei 240° übergegangen. Da reines Chinolin bei 225° siedet, so weist die Siedepunktdifferenz auf eine Verunreinigung meiner Base mit einer homologen Substanz hin. In der That enthalten Platinsalze, welche aus den höhersiedenden Antheilen der Base dargestellt worden sind, etwas weniger Platin als Chinolinplatinchlorid, obwohl die Salze selbst bei Betrachtung mit dem Mikroskop nicht von einander zu unterscheiden sind. Gefunden 29.01 pCt. Pt. Berechnet 29.5 pCt. Pt. Vielleicht dürfte bei der Destillation reiner Aniluvitoninsäure mit Natronkalk nur die homologe Base entstehen.

<sup>1)</sup> In derselben Abhandlung ist auch die Reduktionsfähigkeit der Uvitoninsäure hervorgehoben worden. Ob diese Säure beim Verschmelzen mit Kali in eine aromatische Säure umgewandelt wird (Ann. Chem. Pharm. 188, 835), soll neuerdings geprüft werden.

Wenn man sich erinnert, dass die Brenztraubensäure beim Kochen der zum Theil mit Baryhydrat neutralisirten, wässrigen Lösung in Brenzweinsäure übergeht, so hat man einen Anhaltspunkt für die Deutung der Bildung der Aniluvitoninsäure.



Welche Stelle des Benzolringes bei der Condensation dieses hypothetisch angenommenen Gebildes zu Aniluvitoninsäure in Mitleidenschaft gezogen wird, bleibt vorläufig unentschieden, denn aus dem Umstand, dass Orthotoluidin und Anthranilsäure<sup>1)</sup> mit Brenztraubensäure dieselbe Condensation zeigen wie das Anilin,<sup>2)</sup> kann nicht geschlossen werden, dass die Condensation nicht doch in der Nachbarschaft des Stickstoffs erfolgt.

München, 8. Januar 1881.

## 26. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Aminen auf Chinone.

Zweite Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. Januar 1881.)

Vor Kurzem habe ich in diesen Blättern (1879, 1641) einige Versuche der HHrn. Pjlimpton und Hof über die Verbindungen des Naphtochinons und Phenanthrenchinons mit Ammoniak resp. primären Aminen mitgetheilt. Diese Versuche wurden hauptsächlich begonnen, um Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution der verschiedenen Chinone zu gewinnen, und die entstehenden Verbindungen schienen in der That zu diesem Zweck ganz geeignet zu sein. So wurde z. B. im Phenanthrenchinon 1 Atom Sauerstoff durch  $\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{H}$  oder  $\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{CH}_3$  ersetzt, während im Naphto- und Benzochinon unter gleichen Umständen kein Austausch von Sauerstoff stattfand, sondern unter Elimination von Wasserstoff resp. Bildung von Hydrochinon eine Ver-

<sup>1)</sup> Das Ann. Chem. Pharm. 188, 340 beschriebene Condensationsprodukt der Anthranilsäure liefert beim Erhitzen mit Natronkalk dieselbe Base wie die Aniluvitoninsäure.

<sup>2)</sup> Für die ersten Condensationsprodukte der Brenztraubensäure mit Anilin u. s. w. ist die intensiv blaue Farbe der Kalischmelze charakteristisch. Trägt man die Körper in concentrirte Kalilauge ein und kocht, so entweicht zunächst Anilin; sobald die Masse dickliche Beschaffenheit angenommen hat, wird sie intensiv blau und entwickelt eine Base vom Geruch des Chinolins.