

### 312. C. Riedel: Zur Kenntniss der Carbonsäuren des Chinolins und des Pyridins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]  
(Eingegangen am 28. Juni.)

Um über die Natur der Alkaloïde Aufschluss zu erhalten, ist die Kenntniss der Constitution der aus ihnen entstehenden Pyridincarbon-säuren von grösster Bedeutung.

Vor Allem ist es von Interesse, die Stellungsfrage der Pyridinmono-carbonsäuren, als der einfachsten und charakterisirtesten Säuren des Pyridins zu lösen.

Zur Aufklärung der Constitution dieser Säuren schien das von Baeyer und Jackson<sup>1)</sup> synthetisch dargestellte  $\beta$ -Aethylbenzo-chinolin<sup>2)</sup> von grosser Wichtigkeit zu sein.

Es war zu erwarten, das  $\beta$ -Aethylbenzochinolin werde sich gegen Oxydationsmittel ebenso verhalten wie das Lepidin.

Hogewerff und van Dorp<sup>3)</sup> haben gezeigt, dass die Oxydation des Lepidins in zwei Phasen vor sich geht.

Anfangs wirkt die Uebermangansäure leicht ein; unterbricht man die Oxydation sobald die Reaktion träge zu werden beginnt, so lässt sich aus der Lauge eine Säure gewinnen, welche als Methylpyridin-dicarbonensäure erkannt wurde.

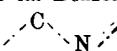
Auf diese Weise hoffte ich durch Oxydation aus dem  $\beta$ -Aethylbenzochinolin eine  $\beta$ -Aethylpyridindicarbonensäure zu erhalten, welche über Kalkhydrat destillirt  $\beta$ -Aethylpyridin liefern müsste.

Durch weitere Oxydation dieses Aethylpyridins müsste man zur  $\beta$ -Pyridincarbonensäure gelangen, die mit einer der drei bekannten Pyridin-carbonsäuren identisch wäre.

<sup>1)</sup> Baeyer und Jackson, diese Berichte XIII, 115.

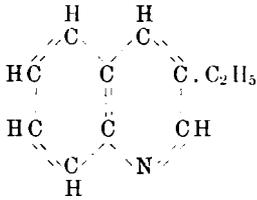
<sup>2)</sup> Anmerkung: Nach Skraup (Wiener Monatsh. 1881, S. 153) sind unter Chinolinen solche Körper zu verstehen, welche durch Anlagerung eines Pyridinkerns an einen um 2CH verminderten aromatischen Körper entstanden, gedacht werden können.

Gewöhnliches Chinolin ist dann Benzochinolin, ein Chinolin, in dem eine Methylgruppe im Benzolkern sitzt, ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -) Toluchinolin, ein solches, das eine Methylgruppe im Pyridinkern enthält, ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -) Methylbenzochinolin (Lepidin) u. s. w. zu nennen (Naphtochinolin, Anthrachinolin).

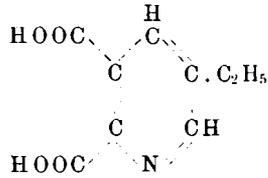
Analog dieser Nomenklatur habe ich die aus dem  $\beta$ -Aethylbenzochinolin entstandene Säure  $\beta$ -Benzochinolincarbonensäure genannt; eine Chinolincarbon-säure, welche die Carboxylgruppe im Benzolkern enthält, würde dann  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - (immer von der Gruppe  gezählt) Chinolinbenzoësäure zu nennen sein.

<sup>3)</sup> Hogewerff und van Dorp, diese Berichte XIII, 1639.

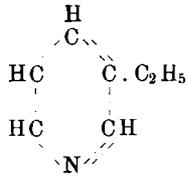
Diese Vorgänge mögen in folgenden Formeln ihren Ausdruck finden:



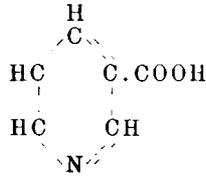
$\beta$ -Aethylbenzochinolin



$\beta$ -Aethylpyridindicarbonsäure.



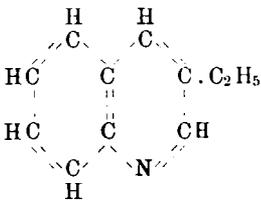
$\beta$ -Aethylpyridin



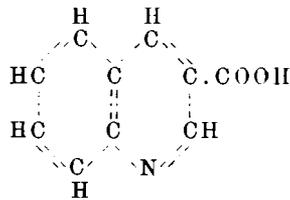
$\beta$ -Pyridincarbonsäure.

Die angestellten Versuche haben jedoch gezeigt, dass das Verhalten des  $\beta$ -Aethylbenzochinolins ein vom Lepidin verschiedenes ist.

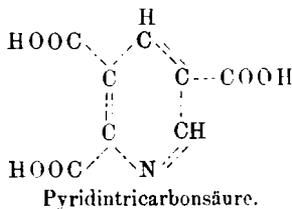
Während nämlich beim Lepidin zuerst der Benzolkern angegriffen wird und dann erst die Methylgruppe, giebt  $\beta$ -Aethylbenzochinolin in erster Linie  $\beta$ -Benzochinolincarbonsäure und diese geht dann bei weiterer Oxydation unter Sprengung des Benzolkerns in die Pyridintricarbonsäure über.



$\beta$ -Acetylbenzochinolin.



$\beta$ -Benzochinolincarbonsäure.



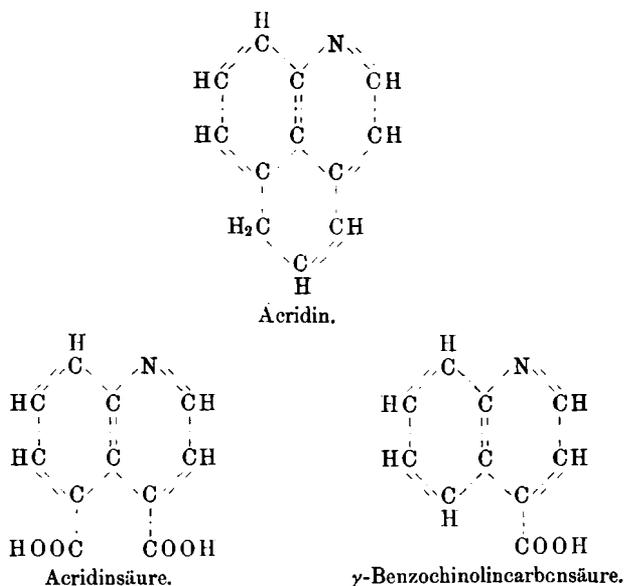
Die Ursache des verschiedenen Verhaltens des  $\beta$ -Aethylbenzochinolins und des Lepidins ist in der verlängerten Seitenkette (der Aethyl- statt der Methylgruppe) zu suchen; denn  $\beta$ -Methylbenzochinolin, das ich ebenfalls synthetisch aus Methylhydrozimmtsäure dargestellt

habe, verhält sich ganz ebenso wie das Cincholepidin, Versuche, über die ich später eingehender berichten werde.

Es sind nun zwei Chinolincarbonsäuren bekannt; die eine, durch Oxydation von Cinchonin erhalten und deshalb Cinchoninsäure genannt, giebt ein charakteristisches, violettes Kupfersalz; die andere wurde von Graebe und Caro aus der durch Oxydation von Acridin erhaltenen Acridinsäure, welche als Chinolindicarbonsäure aufzufassen ist, beim Erhitzen auf  $130^{\circ}$  erhalten.

Mit letzterer Säure ist nun die aus  $\beta$ -Aethylbenzochinolin dargestellte  $\beta$ -Benzochinolincarbonsäure identisch.

Die Constitutionsformel, welche Graebe und Caro einstweilen für das Acridin in Rücksicht auf sein Verhalten aufgestellt haben, ist dann natürlich unmöglich, da aus dem Acridin dann wohl die  $\gamma$ -, nicht aber die  $\beta$ -Benzochinolincarbonsäure entstehen kann.



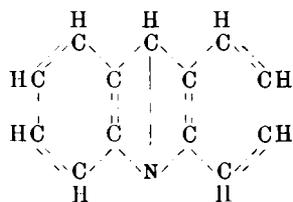
Das Acridin scheint mir, seinen Reaktionen<sup>1)</sup> nach, als ein Anthracen aufgefasst werden zu müssen, in welchem eine der beiden die 2 Benzolreste verbindenden Methylgruppen durch Stickstoff ersetzt ist.

Die empirische Formel würde in diesem Falle allerdings  $C_{13}H_9N$  sein, statt der von Graebe und Caro gefundenen  $C_{12}H_9N$ ; doch stimmen die von genannten Forschern ausgeführten Analysen von

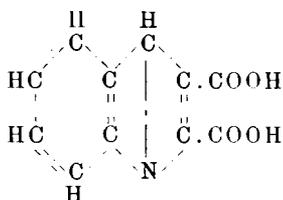
<sup>1)</sup> Graebe und Caro, Ann. Chem. Pharm. 158, 265.

Salzen und Derivaten des Acridins ganz gut auch für die Formel  $C_{13}H_9N$ .

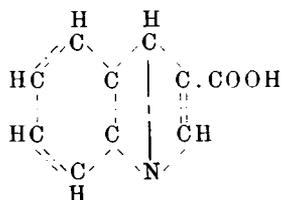
Die Bildung der Acridinsäure und der  $\beta$ -Benzochinolincarbonsäure aus dem Acridin würde dann folgendermassen verlaufen:



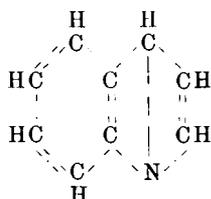
Acridin.



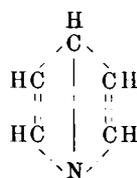
Acridinsäure.

 $\beta$ -Benzochinolincarbonsäure.

Auch für das Chinolin und das Pyridin dürften sich dann folgende Constitutionsformeln ergeben:



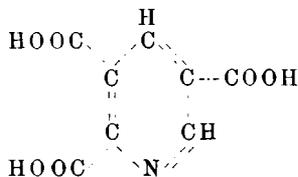
Chinolin.



Pyridin.

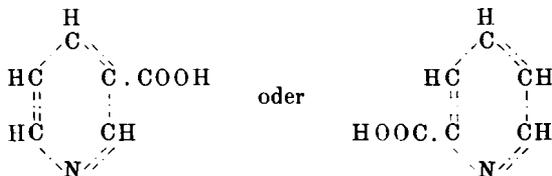
Leider bin ich jetzt nicht in der Lage direkte Beweise für die Richtigkeit meiner Ansicht zu bringen und möchte dieselbe bei ihrer Tragweite auch nur mit allem Vorbehalt angeführt haben. —

Unterwirft man die  $\beta$ -Benzochinolincarbonsäure der weiteren Oxydation, so erhält man die entsprechende Pyridintricarbonsäure (1, 2, 3, 5; N in 1):



Dieselbe scheint mit keiner der drei bekannten Pyridintricarbon-säuren identisch zu sein.

Beim Erhitzen giebt diese Tricarbonsäure 2 Moleküle Kohlensäure ab und geht in die  $\gamma$ -Pyridinmonocarbon-säure über:



Die  $\gamma$ -Pyridinmonocarbon-säure enthält daher die Carboxylgruppe in der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung zum Stickstoff<sup>1)</sup>.

Im Folgenden sei das thatsächliche Material kurz zusammen-gestellt.

#### $\beta$ -Benzochinolincarbon-säure.

Die  $\beta$ -Benzochinolincarbon-säure erhielt ich am besten nach fol-gendem Verfahren:

3 Theile  $\beta$ -Aethylbenzochinolin werden in der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und unter Erwärmen im Wasserbad nach und nach mit einer Lösung von 3.5 Theilen Chromsäure in 15 Theilen Wasser und soviel Schwefelsäure versetzt, als zur Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd erforderlich ist.

Ist alle Chromsäure reducirt (was bei 3 g Aethylbenzochinolin in 8 bis 10 Stunden geschehen ist), so giebt man zu der so erhaltenen Lösung überschüssiges Barytwasser, um die Schwefelsäure zu fällen und die gebildete Chinolinmonocarbon-säure an Baryt zu binden. Nach der Fällung des überschüssigen Barythydrats mittelst Kohlensäure kocht man noch einige Zeit, um unangegriffenes Aethylbenzochinolin zu verjagen und den gelösten doppelt kohlensauren Baryt zu zerlegen.

Giebt man nun zum eingengten Filtrat ebensoviel Schwefelsäure, um allen Baryt zu fällen, so scheiden sich nach dem Filtriren bei weiterem Eindampfen schwach gelblich gefärbte, undeutliche Krystalle aus, die aus fast vollständig reiner  $\beta$ -Benzochinolincarbon-säure bestehen.

Die Ausbeute ist eine befriedigende; man erhält leicht 50 pCt. des angewandten Gewichts von  $\beta$ -Aethylbenzochinolin.

Die  $\beta$ -Benzochinolincarbon-säure ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, ziemlich leicht löst sie sich in heissem Alkohol; sie schmilzt bei 271—272° (uncorrigirt); beim Schmelzen bräunt sie sich etwas und giebt dann unter Aufblähen Kohlensäure ab; je nach

<sup>1)</sup> Vergleiche Skraup, Wiener Monatshefte 1881, 800 und Hogewerff und van Dorp, diese Berichte XIII, 1680.

dem rascheren oder langsameren Erhitzen ist der Schmelzpunkt ein etwas verschiedener, da die Zersetzungstemperatur mit der Schmelztemperatur fast zusammenfällt.

Die Verbrennung der aus verdünntem Alkohol krystallisirten und bei 130° getrockneten Säure gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{10}H_7O_2N$	Gefunden		
		I.	II.	
C	69.36	69.07	69.03	pCt.
H	4.05	4.45	4.38	»

Die  $\beta$ -Benzochinolincarbonsäure giebt Salze mit Säuren und mit Basen.

Die Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser leicht löslich; das chlorwasserstoffsäure Salz krystallisirt in langen, farblosen Nadeln.

Das in kaltem Alkohol schwer lösliche pikrinsäure Salz erhält man, wenn man zur heiss gesättigten Lösung der Säure in Alkohol eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Pikrinsäure giebt; das pikrinsäure Salz scheidet sich dann beim Erkalten in langen, feinen, glänzenden Nadeln aus, die büschelförmig vereinigt sind. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 216°.

Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich; schwerer die der alkalischen Erden. Destillirt man dieselben über Kalkhydrat, so wird Kohlensäure abgespalten und Chinolin geht über.

So gut wie unlöslich in Wasser ist das Kupfer- und das Silbersalz, welche man erhält, wenn man zur Lösung des Ammoniaksalzes der Chinolinmonocarbonsäure Kupfer- oder Silbersalzlösung giebt.

Das Kupfersalz ist blaugrün; das Silbersalz ist weiss, färbt sich jedoch bald am Lichte violett; in heissem Wasser ist es etwas löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr kleinen Prismen.

Bringt man zu einer heissen concentrirten Lösung von salzsaurer  $\beta$ -Benzochinolincarbonsäure Platinchlorid, so scheidet sich nach längerem Stehen das Platindoppelsalz in derben, orange gelben, concentrisch gruppirten Nadeln aus; bei weiterem Umkrystallisiren erhält man messbare Krystalle.

Das Platindoppelsalz löst sich beträchtlich in kaltem, leicht in heissem Wasser; es enthält kein Krystallwasser und hat nach den Ergebnissen der Analyse die Zusammensetzung  $(C_{10}H_7NO_2, HCl)_2PtCl_4$ .

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.99	26.19 pCt.

Ganz ebenso wie die  $\beta$ -Benzochinolincarbonsäure verhält sich die Chinolinmonocarbonsäure, welche man durch Erhitzen der Acridinsäure auf 130° erhält.

Hrn. Dr. Caro, welcher die Güte hatte, mir zur Vergleichung der beiden Säuren vorzüglich reine Acridinsäure zur Verfügung zu stellen, statue ich hiermit meinen verbindlichsten Dank ab.

Einen zwingenden Beweis für die Identität der beiden Säuren liefert endlich die Krystallmessung ihrer schön krystallisirten Platin-doppelsalze, welche Hr. Prof. Dr. Carl Haushofer auszuführen die Güte hatte.

Weitere Oxydation der  $\beta$ -Benzochinolincarbonsäure.

Unterwirft man die  $\beta$ -Benzochinolincarbonsäure der weiteren Oxydation, so erhält man die entsprechende Pyridintricarbonsäure (1, 2, 3, 5: N in 1).

3 g  $\beta$ -Benzochinolincarbonsäure werden in Kalilauge gelöst, mit etwas Wasser verdünnt und unter Erwärmen im Wasserbad 13.5 g Kaliumpermanganat in 3 procentiger Lösung tropfenweise unter stetem Umschütteln zugefügt.

Die Entfärbung des Permanganats geht Anfangs rasch vor sich, zum Schluss aber sehr langsam.

Die vom Mangansuperoxyd durch Filtriren und Pressen getrennte gelbliche Flüssigkeit wird mit Essigsäure schwach angesäuert und in der Wärme mit viel essigsaurer Kupferlösung versetzt. Es scheidet sich alsbald das blaugrüne Kupfersalz der Pyridintricarbonsäure aus, das nach vollständigem Absitzen ausgewaschen und dann in heissem Wasser aufgeschlämmt mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Nach dem Einengen der Lösung krystallisirt die Tricarbonsäure in weissen, concentrisch gruppirten Nadelchen aus.

Im Filtrate des pyridintricarbonsauren Kupfers lässt sich die bei der Oxydation gebildete Oxalsäure leicht nachweisen.

Diese Pyridintricarbonsäure scheint mit keiner der drei bekannten Tricarbonsäuren identisch zu sein.

Sie ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Die Lösung der Säure wird durch Eisenvitriol rothgelb gefärbt.

Das Kupfersalz ist auch in verdünnter Essigsäure sehr wenig löslich. Erhitzt man dasselbe mit Kalkhydrat, so tritt deutlicher Pyridingeruch auf.

Erhitzt erweicht die Säure bei 145—150° und giebt dann unter Aufblähen Kohlensäure ab; erhitzt man höher, so erstarrt sie wieder vollständig und schmilzt bei 275° noch nicht.

Die Pyridintricarbonsäure dürfte sonach in die  $\gamma$ -Pyridinmonocarbonsäure übergegangen sein.

Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und giebt mit essigsauerm Kupfer ein schwer lösliches Kupfersalz.

Leider konnte ich diese beiden Säuren nicht eingehender charakterisiren, da ich nur geringe Mengen derselben in Händen hatte.

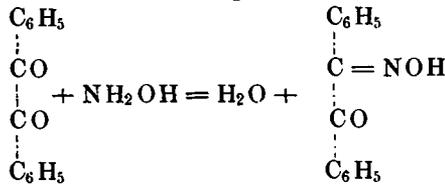
Vorstehende Arbeit wurde im Winter 1880/81 auf Veranlassung von Hrn. Prof. Baeyer begonnen, und war, so wie sie heute mitgeteilt, im Frühjahr 1881 beendet.

Verschiedene Umstände hatten ihre Veröffentlichung bis jetzt verzögert.

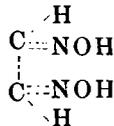
### 313. Heinrich Goldschmidt und Victor Meyer: Ueber das Benzil.

(Eingegangen am 24. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit zeigten M. Wittenberg und der Eine von uns<sup>1)</sup>, dass das Benzil bei Behandlung mit einem grossen Ueberschusse von freiem Hydroxylamin nur eines seiner Sauerstoffatome gegen die Gruppe NOH austauscht, und sie äusserten daher Zweifel an der Richtigkeit der bisher üblichen Formel des Benzils. Da nämlich, gemäss dieser, die Reaktion dann folgendermassen verlaufen wäre:

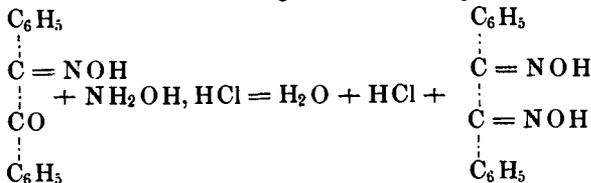


und nicht einzusehen war, warum das zweite Sauerstoffatom intact bliebe, während doch Glyoxal durch Hydroxylamin glatt in Glyoxim:



übergeführt wird, so sprachen Wittenberg und V. Meyer die Vermuthung aus, dass das Benzil nur ein Ketonsauerstoffatom enthalte.

Die so entstandene Schwierigkeit wird aber durch die von uns jetzt gemachte Beobachtung beseitigt, dass zwar freies Hydroxylamin nur ein Sauerstoffatom des Benzils ersetzt, dass dagegen das salzsaure Salz die so erhaltene Stickstoffverbindung noch weiter angreift, und zwar im Sinne der folgenden Gleichung:



<sup>1)</sup> M. Wittenberg und V. Meyer, diese Berichte XVI, 500.