

Diese Arbeit, die ich in München im Laboratorium des Herrn Professor Baeyer begonnen hatte und später wegen veränderter Lebensstellung aufgeben musste, habe ich in der letzten Zeit wieder aufgenommen und theile ich im folgenden meine Resultate mit, obwohl die Arbeit noch nicht abgeschlossen ist, hauptsächlich um mir das Feld zu reserviren.

Das Orthonitrobenzylidenaceton wurde bekanntlich von Baeyer und mir ¹⁾ durch Condensation von Orthonitrobenzaldehyd und Aceton mit verdünnter Natronlauge und Behandeln des Produkts mit Essigsäureanhydrid dargestellt.

Obwohl diese Darstellungsmethode sehr glatt verläuft und ein Produkt von grosser Reinheit liefert, eignet sie sich doch weniger zum weiteren Studium, weil der Orthonitrobenzaldehyd in grösserer Menge nicht leicht zu beschaffen ist.

Eine weit bessere Ausbeute erhält man durch Nitrirung des Benzylidenacetons, dargestellt nach der Methode von Schmidt²⁾. (Patentirt von der Anilinfabrik, Farbwerke in Höchst. D. R. P. 20255.)

Das Keton wird, in der fünffachen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure gelöst, nach und nach unter guter Abkühlung mit der berechneten Menge concentrirter Salpetersäure vermischt. Nach beendeter Nitrirung wird die dicke braunrothe Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen und die nach einiger Zeit fest gewordene Substanz mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Aus der Mutterlauge erhält man die Orthoverbindung, die in reinem Zustande bei 58—59° schmilzt.

Um das Methylchinolin darzustellen, reducirt man die Orthoverbindung am Besten mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung. Durch Uebersättigen mit Natronlauge und Uebertreiben mit Wasserdampf erhält man das α -Methylchinolin als ein schweres hellgelbes Oel von chinolinähnlichem aber zugleich eigenthümlich brenzlichem Geruch.

In reinem Zustande siedet das Oel bei 240—241° (uncorr.), löst sich wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in heissem und bildet mit den verschiedenen Säuren wohl charakterisirbare Salze.

Das salzsäure Salz giebt mit Platinchlorid ein gelbes in Wasser sehr schwer lösliches Doppelsalz, das aus heisser Salzsäure in schönen gelben Nadeln ohne Krystallwasser krystallisirt.

Das Platindoppelsalz wurde bei 105° getrocknet und analysirt.

0.2646 g gaben 0.3335 g Kohlensäure.

0.2646 g gaben 0.0769 g Wasser.

0.2992 g gaben 0.0843 g Platin.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2856.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1459.

	Berechnet für $[\text{C}_9\text{H}_6\text{NCH}_3\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
C	34.36	34.37 pCt.
H	2.86	3.22 »
Pt	28.28	28.17 »

Veranlasst durch das Verhalten des Chinaldins bei der Oxydation mittelst concentrirter Salpetersäure und mittelst übermangansaurem Kali geben Doebner und Miller¹⁾ diesem Körper die Formel des α -Methylchinolins. Wenn ihre Annahme richtig ist, so müsste das Lepidin aus dem Orthonitrobenzylidenaceton ebenfalls bei der Oxydation dieselben Körper geben.

In der That entsteht auch bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat ein Körper, der durch Schmelzpunkt, empirische Zusammensetzung und übriges Verhalten sich in jeder Beziehung wie die Acetylanthranilsäure, die aus dem Chinaldin bei ähnlicher Behandlung entsteht, verhält.

5 g Lepidin wurden durch Schütteln in einem halben Liter Wasser suspendirt und bei einer Temperatur von 70—80° mit 30 g übermangansaurem Kali langsam oxydirt. Das Mangansuperoxyd wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Die gewonnene Säure, deren Menge etwas weniger als die Hälfte des angewandten Lepidins betrug, wurde in wässriger Lösung mit wenig Thierkohle gekocht und krystallisirte beim Erkalten aus der filtrirten Lösung in hübschen, dünnen Blättchen oder Nadeln, die den Schmelzpunkt 179—180° zeigten.

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem. In Alkohol, Aether und Eisessig ist sie leicht löslich. Sie besitzt nur schwach basische Eigenschaften und giebt mit Platinchlorid kein Doppelsalz.

Die aus Wasser umkrystallisirte und gereinigte Substanz wurde analysirt.

- I. 0.1855 g gaben 0.4097 g Kohlensäure.
 0.1855 g gaben 0.0901 g Wasser.
 II. 0.1509 g gaben 0.3330 g Kohlensäure.
 0.1509 g gaben 0.0725 g Wasser.

	Ber. f. $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	60.33	60.23	60.18 pCt.
H	5.03	5.39	5.33 »

Ein Versuch aus dem α -Methylchinolin durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure die α -Chinolincarbonsäure darzustellen,

¹⁾ Diese Berichte XV, 3075.

wie Weidel aus dem Chinolepidin die Cinchoninsäure erhielt, misslang. Die grösste Menge des Lepidins blieb unverändert, und der oxydirte Theil schien eine tiefere Zersetzung erlitten zu haben.

In Bezug auf Oxydation zeigt also das α -Methylchinolin dieselben Eigenschaften, wie das Chinaldin.

Voraussichtlich wird es sich ähnlich verhalten gegen Salpetersäure und gegen Phtalsäureanhydrid (nach E. Jacobsen und C. L. Reimer) und hoffe ich demnächst über die Nitrochinolincarbonsäure und das Chinolingelb berichten zu können.

364. Oscar Jacobsen und F. Wierss: Ueber einige Derivate der Orthotoluylsäure.

[Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Orthotoluylsäure, welche zur Gewinnung der hier zu beschreibenden Derivate diente, wurde nach der Weith'schen Methode aus Orthotoluidin dargestellt. Was den praktischen Werth der Senfölschwefelung betrifft, über welchen abweichende Angaben vorliegen, so bestätigte sich uns die Erfahrung, dass eine befriedigende Ausbeute nur dann erreicht wird, wenn man ganz oxydulfreies Kupferpulver anwendet. Wir wurden dahin geführt, das letztere unmittelbar vor seiner Verwendung nochmals im Wasserstoffstrome zu reduciren, es in einer Wasserstoffatmosphäre erkalten zu lassen und aus dieser direkt in das Senföl einzutragen. Die Ausbeute an völlig reiner, mit Wasserdämpfen destillirter und aus ihrem Calciumsalz wieder abgeschiedener Orthotoluylsäure betrug dann ungefähr 30 pCt. der aus dem Senföl berechneten Menge.

Bromorthotoluylsäure, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2H \cdot Br$. Die Orthotoluylsäure wurde in sehr überschüssigem Brom gelöst und das Brom nach mindestens 24stündiger Einwirkung schliesslich in der Wärme abgedunstet. Selbst bei viel länger fortgesetzter Einwirkung gelingt es nicht, alle Orthotoluylsäure in bromirte Säure überzuführen. Das aus der ammoniakalischen Lösung des Verdunstungsrückstandes durch Salzsäure gefällte Produkt ist ein Gemenge einer Monobromorthotoluylsäure mit unveränderter Säure. Die Trennung dieser Säuren gelingt nur höchst unvollständig durch fraktionirte Krystallisation der Calcium- oder Baryumsalze. Für die vollständige Reinigung muss man die bromirte Säure wiederholt aus grossen Mengen kalten Wassers krystallisiren, oder zweckmässiger ihre concentrirte ätherische Lösung