

Das Platinsalz, $(C_{11}H_{11}N, HCl)_2PtCl_4$, bildet kleine, hellgelbe, zu Büscheln gruppirte Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind.

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
Pt 26.88	26.37	26.76 pCt.

Nicht nur das Anilin und die Toluidine, sondern alle primären Amine der aromatischen Reihe werden, so weit sie bisher geprüft worden sind, nach derselben Reaktion mittelst Aldehyd in chinaldinartige Basen übergeführt. Ueber die Eigenschaften der letzteren, deren Untersuchung dem Abschlusse nahe ist, werden wir demnächst berichten.

451. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber Chinaldinsäure (α -Chinolincarbonsäure).

(Eingegangen am 5. October; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Doebner.)

Vor einiger Zeit¹⁾ haben wir Chinaldin der Oxydation mit Salpetersäure einerseits, mit übermangansaurem Kali andererseits unterworfen. Wir erhielten in ersterem Falle eine Nitrochinolincarbonsäure, in letzterem dagegen Acetylanthranilsäure. Dadurch war die Zusammensetzung des Chinaldins als α -Methylchinolin in befriedigender Weise aufgeklärt.

Unsere Versuche, die Oxydation auf die Methylgruppe des Chinaldins zu beschränken, blieben damals erfolglos. Neuerdings haben wir dieselben wieder aufgenommen und durch Anwendung eines Gemisches von Chromsäure und Schwefelsäure den Weg gefunden, die Oxydation in der angedeuteten Weise durchzuführen.

Folgende Oxydationsmethode hat sich als die zweckmässigste erwiesen:

10 g der Base werden in Schwefelsäure (1:5) gelöst und hierzu eine Lösung von 28 g Chromsäure und 40 g concentrirter Schwefelsäure in 100 ccm Wasser gegeben. Das Gemisch wird im Wasserbade so lange erhitzt, bis die Chromsäure vollständig reducirt ist, was ungefähr 4—5 Tage in Anspruch nimmt. Das Chromoxyd fällt man hierauf durch Ammoniak und aus dem Filtrate die Schwefelsäure durch die berechnete Menge Barythydrat; beide Niederschläge werden mit heissem Wasser ausgekocht. Aus der filtrirten Lösung, welche das Ammoniaksalz einer neuen Säure enthält, wird dann das überschüssige Ammoniak und unangegriffenes Chinaldin mit Wasserdampf entfernt und

¹⁾ Diese Berichte XV, 3075.

das Ammoniaksalz in das schwerlösliche Barytsalz verwandelt. Um die Säure frei zu machen, löst man das Barytsalz in heissem Wasser und fällt den Baryt mit Schwefelsäure genau aus. Aus dem eingegengten Filtrate krystallisirt die Säure sehr bald in gelbgefärbten, büschelförmig vereinigten Nadeln, die durch wiederholtes Lösen in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle sofort rein und farblos erhalten werden. Aus 40 g Chinaldin wurden so gegen 8 g der Säure gewonnen.

Die neue Säure, der wir den Namen Chinaldinsäure geben, hat die Zusammensetzung $C_{10}H_7NO_2$. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in asbestähnlichen, farblosen Nadeln, die in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme leicht löslich sind. Die Krystalle enthalten 2 Moleküle Wasser, das schon beim Liegen an der Luft, leichter bei 100° entweicht. Die trockne Säure schmilzt bei 156° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Die Wasserbestimmung der Säure ergab:

Berechnet für		Gefunden	
$C_{10}H_7NO_2 + 2 H_2O$		I.	II.
H_2O	17.22	17.28	17.53 pCt.

Die Analyse der wasserfreien Säure ergab folgende Werthe:

Berechnet für		Gefunden		
$C_{10}H_7NO_2$		I.	II.	III.
C	69.36	69.51	69.42	— pCt.
H	4.04	4.44	4.38	— »
N	8.09	—	—	8.24 »

Die Säure hat gleichzeitig saure und basische Eigenschaften. Die mit Säuren gebildeten Salze krystallisiren besser als die mit Basen gebildeten.

Das schwefelsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Das salpetersaure Salz ist in salpetersäurehaltigem Wasser in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich, beim Erkalten krystallisirt es in schönen Prismen. Das salzsaure Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Dasselbe scheidet sich aus der Lösung der Säure in heissem, salzsäurehaltigem Wasser beim Erkalten in grossen, wohlausgebildeten Tafeln ab.

Die Analyse ergab:

Berechnet für		Gefunden	
$C_{10}H_7NO_2 HCl + H_2O$		I.	II.
Cl	15.60	15.54	— pCt.
N	6.15	—	5.91 »

Das chromsaure Salz fällt als krystallinisches Pulver aus, wenn eine wässrige Lösung der Säure mit Chromsäure versetzt wird. Dasselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem und krystallisirt daraus in rothen, warzenförmigen Krystallen.

Berechnet für		Gefunden	
$(C_{10}H_7NO_2)_2H_2Cr_2O_7$		I.	II.
Cr_2O_3	27.05	27.43	27.52 pCt.

Das pikrinsaure Salz, welches durch Vermischen einer concentrirten, wässrigen Lösung der Säure mit wässriger Pikrinsäurelösung erhalten wird, krystallisirt in langen, gelben, büschelförmig vereinigten Nadeln, die in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind.

Das Platindoppelsalz scheidet sich beim Erkalten einer heissen, salzsauren, mit Platinchlorid versetzten Lösung der Säure in messbaren, tafelförmigen Krystallen ab. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich. Es enthält 2 Moleküle Wasser, die bei 100° leicht entweichen.

Analyse des lufttrocknen Salzes:

Ber. für $(C_{10}H_7NO_2HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		Gefunden
Pt	24.57	24.46 pCt.
2 H_2O	4.55	4.61 »

Das bei 100° getrocknete Salz ergab:

Ber. für $(C_{10}H_7NO_2HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	25.75	25.61 pCt.

Die Alkalisalze der Chinaldinsäure sind in Wasser leicht löslich, die mit alkalischen Erden gebildeten schwer löslich.

Das Calciumsalz wird durch Zusatz von Chlorcalcium zur neutralen Lösung des Ammoniaksalzes als weisser Niederschlag erhalten.

Ber. für $Ca(C_{10}H_6NO_2)_2$		Gefunden
CaO	14.58	14.27 pCt.

Das Kupfersalz fällt als mikrokrySTALLINISCHER blaugrüner Niederschlag aus, wenn eine wässrige Säurelösung mit Kupfersulfat versetzt wird. Das Salz ist sehr schwer löslich in verdünnten Mineralsäuren.

Berechnet für		Gefunden	
$(C_{10}H_6NO_2)_2Cu + 2H_2O$		I.	II.
CuO	17.83	17.83	17.97 pCt.

Das Silbersalz ist ein amorpher, lichtbeständiger Niederschlag, der in kalter, verdünnter Salpetersäure sehr schwer löslich ist. In heisser, stark salpetersaurer Silberlösung löst sich der Niederschlag und es scheidet sich beim Erkalten ein in seidglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz aus, dem nach der Analyse die Zusammensetzung einer Doppelverbindung von der Formel



zukommt.

Berechnet		Gefunden		
		I.	II.	III.
N	7.86	20.10	20.12	7.40 pCt.

Die Chinaldinsäure besitzt in noch höherem Grade als die anderen Amidosäuren der aromatischen Reihe die Neigung, Kohlensäure abzuspalten. Erhitzt man die Säure für sich über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie sich quantitativ in Kohlensäure und Chinolin.

3.5 g wasserfreie Säure wurden im Oelbade erhitzt. Sobald die Säure geschmolzen war, begann eine stürmische Kohlensäureentwicklung und es destillirten 2.3 g eines Oeles, welches constant bei 228° (Barometerstand 723 mm) siedete. Die überdestillirte Base erwies sich durch die Analyse als absolut reines Chinolin.

Ber. f. C_9H_7N	Gefunden
N 10.85	11.09 pCt.

Das Platindoppelsalz der Base erwies sich ebenfalls als identisch mit dem des Chinolins.

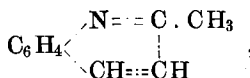
Eine Wasserbestimmung durch Trocknen bei 110° ergab:

Ber. für $(C_9H_7N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O 5.12	5.25 pCt.

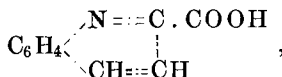
Das bei 110° getrocknete Salz ergab:

Ber. für $(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 29.14	29.01 pCt.

Die Zerlegung der Chinaldinsäure in Chinolin und Kohlensäure kennzeichnet dieselbe mit Bestimmtheit als eine Chinolincarbonssäure, $C_9H_6N.COOH$. Da die Methylgruppe des Chinaldins, wie sich aus früheren Versuchen zweifellos ergibt, an dem dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatom, in der sog. α -Stellung, sich befindet,



so ist die Chinaldinsäure mithin als α -Chinolincarbonssäure,



aufzufassen.

Es existiren bisher zwei Chinolincarbonssäuren, deren Carboxylgruppe im Pyridinkern angenommen wird. Es sind dies die Cinchoninsäure, welche durch Oxydation des Cinchonins erhalten wurde¹⁾, und die von Graebe und Caro²⁾ aus der Acridinsäure durch Kohlensäureabspaltung gewonnene Säure, welche kürzlich von C. Riedel³⁾ nochmals durch Oxydation des β -Aethyl-Chinolins erhalten und als β -Chinolincarbonssäure erkannt wurde. Die von uns erhaltene Säure

¹⁾ H. Weidel, Ann. Chem. Pharm. 173, 84.

²⁾ Graebe und Caro, diese Berichte XIII, 99.

³⁾ C. Riedel, diese Berichte XVI, 1613.

unterscheidet sich sowohl durch den Schmelzpunkt als durch den Wassergehalt des Platindoppelsalzes auf das bestimmteste sowohl von der Cinchoninsäure als auch von der β -Chinolincarbonsäure. Sie ist demnach die noch fehlende dritte von der Theorie vorhergesehene Chinolincarbonsäure, und da die Constitution derselben durch ihre Beziehung zum Chinaldin, wie bereits hervorgehoben wurde, als die einer α -Chinolincarbonsäure gegeben ist, so muss die Cinchoninsäure als γ -Chinolincarbonsäure angesprochen werden.

452. Georg W. A. Kahlbaum: Ueber die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Luftdruck.

(Eingegangen am 11. October.)

Seit einer Reihe von Jahren hat man in das Gebiet organisch-chemischen Arbeitens eine Methode eingeführt, die wegen der grossen Vortheile, welche sie bietet, bald allgemeinste Verbreitung fand; ich meine das Sieden im luftverdünnten Raum.

Die Schwierigkeiten, die sich dem an sich alten Verfahren entgegenstellten, waren gehoben, als es gelungen war, kleine handliche Apparate, die selbstthätigen Wasserstrahlpumpen zu construiren, die es ermöglichten, mit Aufwendung geringer Arbeitskraft eine ziemliche Luftverdünnung hervorzubringen, deren weiterer Vortheil noch besonders darin bestand, dass ein ununterbrochenes Saugen die Luftverdünnung trotz etwa auftretender Gase und Dämpfe constant erhielt.

Wohl noch als letzter Ausläufer des Dalton'schen Gesetzes¹⁾ galt allgemein in den Laboratorien die Regel, dass dem Sinken des Barometers um 1 cm ein Sinken der Siedetemperatur um 1° entspreche. Ich weiss nicht, wem diese Regel zu verdanken, nur ist gewiss, dass sie sich im allgemeinen grosse Verbreitung und Anerkennung erfreute. Man sprach sie nach, ohne sich die Mühe zu geben, sie auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Die vielfache Gelegenheit die ich hatte, Körper in der Luftleere theils selbst zu sieden, theils, und dieses besonders, sieden zu sehen, wies mir die Unrichtigkeit der Regel nach, und ich beschloss, das Sieden organischer Flüssigkeiten vom luftverdünnten Raum eingehendem Studium zu unterwerfen. Nach Verlauf von fast zwei Jahren liegt die Arbeit abgeschlossen, so weit man solche Arbeiten eben abschliessen kann, vor mir, und ich möchte mir erlauben, einen geringen

¹⁾ Memoires of the literar. a. philos. Society of Manchester Vol. 5, P. 2, pag. 550.