

**192. O. Fischer und G. Körner: Ueber einige Derivate
der Chinolinmetacarbonsäure.**

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 2. April.)

In diesen Berichten (XIV, 2574 und XV, 683) wurde bereits mitgetheilt, dass man durch Destillation der beiden Chinolinsulfosäuren mit Cyankalium 2 Cyanchinoline gewinnt, von denen das eine die Chinolinorthocarbonsäure, das andere die entsprechende Metacarbonsäure liefert. Letztere beiden Carbonsäuren sind bekanntlich schon vorher von Schlosser und Skraup (Wiener Monatshefte II, 518) nach Skraup's synthetischem Verfahren erhalten worden.

Bezüglich der Darstellung der beiden Cyanchinoline sei noch erwähnt, dass auch chemisch reine Orthochinolinsulfosäure bei der Destillation mit Cyankali stets ziemlich beträchtliche Quantitäten des Metacyanids bildet, so dass bei der hohen Zersetzungstemperatur eine theilweise Umlagerung stattfindet.

Zur Darstellung der Chinolinbenzcarbonsäure bedienen wir uns der Metachinolinsulfosäure, von welcher uns durch die Güte der Farbwerke in Höchst a/Main eine grössere Quantität zur Verfügung gestellt worden.

700 g Sulfosäure wurden zunächst in's Natronsalz verwandelt, letzteres scharf getrocknet und mit entwässertem Ferrocyankalium (auf 3 Theile Natronsalz nahmen wir 2 Theile Ferrocyankalium) in Portionen zu etwa 50 g destillirt.

Wir erhielten 318 g Rohdestillat. Aus demselben wurden etwa 100 g reines krystallisirtes Metacyanchinolin gewonnen. Die Ausbeute lässt also sehr viel zu wünschen übrig. Es entstehen nämlich bei der Reaktion neben Chinolin noch eine Reihe anderer sehr hochsiedender Basen, die wir nicht näher untersucht haben.

Die Verseifung des Cyanids geschah in Portionen zu 10 g mit 20 g concentrirter Salzsäure bei 150°. Die gebildete Säure scheidet sich nach dem Abdampfen der Salzsäure zum Theil auf Zusatz von Wasser ab, den Rest derselben gewinnt man durch Versetzen der Mutterlauge mit etwas essigsaurem Natron.

Tetrahydrochinolinmetacarbonsäure. Beim andauernden Behandeln mit überschüssigem Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade geht die Chinolincarbonsäure in ein Hydroderivat über, welches in folgender Weise isolirt wurde. Beim Erkalten des Reduktionsproduktes scheidet sich das in Salzsäure schwer lösliche Zinndoppelsalz in Prismen ab, letzteres wird abgesaugt, in Wasser gelöst und

durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Die salzsaure Lösung wird nun concentrirt, darauf mit etwas Natronlauge versetzt, um die meiste Salzsäure abzustumpfen, und nun mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten die Hydrosäure als krystallinische Masse, welche aus verdünntem Alkohol krystallisirt, lange farblose Nadeln oder auch Blättchen vom Schmelzpunkt 146—147° bildet. Die Säure enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$
C	67.4	67.8 pCt.
H	6.5	6.2 »

Die Hydrosäure liefert mit Nitrit in saurer Lösung ein prächtiges Nitrosamin, welches aus Alkohol in schönen, schwach gelb gefärbten Prismen erhalten wird.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_3$
N	13.7	13.6 pCt.

Kairolinmetacarbonsäure. Zur Methylierung der Tetrahydrochinolincarbonsäure wurde dieselbe mit der berechneten Menge Jodmethyl unter Druck auf 140—150° einige Stunden erhitzt. Der krystallinische Röhreninhalt löst sich in Wasser. Versetzt man die concentrirte Lösung mit essigsaurem Natron, so scheidet sich sofort die gebildete methyilirte Säure als Krystallbrei ab. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurden schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 164° erhalten. Aus der Mutterlauge der Methylhydrosäure schieden sich nach einigen Tagen zolllange, wohlausgebildete glänzende Prismen des Jodmethylats der Methylsäure ab, welches aus heissem Wasser krystallisirt, farblose, glänzende, prismatische Krystalle bildet.

Die Methylhydrosäure, der wir den Namen »Kairolinmetacarbonsäure« beilegen wollen, da ja bekanntlich die HHrn. Königs und Hoffmann (diese Berichte XVI, 760) für das Hydromethylchinolin den Namen »Kairolin« vorgeschlagen haben, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether.

Sie verliert durch Erhitzen auf 100° nicht an Gewicht.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$
C	69.3	69.1 pCt.
H	6.95	6.8 »