

welche durch eine braunrothe Eisenreaktion ausgezeichnet ist und beim Erwärmen ihrer alkalischen Lösung unter Kohlensäureabspaltung ein den charakteristischen Geruch des Crotonaldehydes besitzendes Produkt liefert. Das Endprodukt der Oxydation ist Fumarsäure.

Cumalinsäuremethylether, $C_5H_4O_2 \cdot COOCH_3$.

Diese Verbindung krystallisirt aus Aether in farblosen Blättchen, aus heissem Wasser in langen, farblosen, gefiederten Nadeln. Sie schmilzt bei 74^0 und destillirt bei ungefähr 260^0 unzersetzt. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig.

	Ber. für $C_7H_6O_4$	Gefunden
C	54.5	54.56 pCt.
H	3.9	4.01 »

Eine Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer im Diphenyl- dampfe bestätigte die angenommene Molekulargrösse des Aethers und somit auch die der Cumalinsäure.

	Ber. für $C_7H_6O_4$, $H = 1$	Gefunden
	78	77 pCt.

238. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber Chinaldincarbon- säuren.

(Mitgetheilt in der Sitzung vom 24. März von Hrn. O. Doebner.)

(Eingegangen am 11. April.)

Die nachstehenden Versuche über die Einwirkung des Aldehyds auf die drei Amidobenzoësäuren in Gegenwart von Salzsäure wurden ausgeführt, um festzustellen, ob bei aromatischen Amidosäuren die Carboxylgruppe den Gang der bei den primären aromatischen Aminen eintretenden Reaktion modificirend beeinflusst. Es hat sich ergeben, dass die Reaktion ihren normalen Verlauf wie beim Anilin und seinen Homologen¹⁾ nimmt, indem entsprechend der Gleichung:

$(COOH)C_6H_4 \cdot NH_2 + 2C_2H_4O = (COOH)C_{10}H_8N + 2H_2O + H_2$
Chinaldincarbonsäuren entstehen, welchen die Constitution

$(COOH)C_6H_3 \begin{matrix} \diagup N \cdots C \cdot CH_3 \\ \diagdown CH \cdots CH \end{matrix}$ zukommt und deren Eigenschaften im

Folgenden näher beschrieben sind.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2464.

Parachinaldincarbonsäure, $(\text{COOH})\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}$.

Die Verhältnisse, unter welchen die Condensation der Paraamidobenzoësäure mit Aldehyd vor sich geht, entsprechen den für die Synthese des Chinaldins von uns früher mitgetheilten. Zu einem Gemisch von 100 g salzsaurer Paraamidobenzoësäure mit 100 g concentrirter Salzsäure (38 pCt. HCl) werden 80 g Paraldehyd zugegeben. Die Mischung erwärmt sich alsbald ziemlich stark, färbt sich braun und das Chlorhydrat der Amidobenzoësäure geht in Lösung. Nachdem die spontane Erwärmung vorüber ist, wird die Reaction durch zwei-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das resultirende, dunkelbraune Produkt wird mit Wasser verdünnt, von einer ungelöst bleibenden, humusartigen Masse abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Nach 24 stündigem Stehen krystallisirt der grösste Theil der salzsauren Chinaldincarbonsäure aus. Um dieselbe von der anhaftenden braunen Flüssigkeit zu trennen, wird das Ganze mit concentrirter Salzsäure versetzt, das Krystallmehl abgesaugt und mit concentrirter Salzsäure gewaschen. Das so erhaltene rohe Chlorhydrat der Parachinaldincarbonsäure (etwa 30 pCt. der angewandten Paraamidobenzoësäure) wird durch Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salzsäure gereinigt.

Zur Darstellung der freien Parachinaldincarbonsäure wird die concentrirte, wässrige Lösung des Chlorhydrats mit der berechneten Menge Natriumcarbonat oder Natriumacetat versetzt, worauf sich die Säure in Form eines sandigen Pulvers oder in derben Prismen abscheidet. Behufs ihrer Reinigung wird sie mit etwas Thierkohle aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sie sich in Form weisser, feiner Nadeln abscheidet. Die Säure ist in Wasser auch bei Siedehitze sehr schwer löslich, leicht löslich in siedendem Alkohol. Beim Erhitzen sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung in langen Nadeln. Dieselbe bräunt sich im Capillarrohr bei etwa 240° , schmilzt bei 259° .

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure gab folgende, der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$ entsprechenden Zahlen:

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	70.59	70.44	—	
H	4.81	5.01	—	»
N	7.48	—	7.41	»

Salze.

Die Parachinaldincarbonsäure giebt sowohl mit Säuren als mit Basen gut krystallisirende Salze.

Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser, aber schwer löslich in Salzsäure, welche es aus der wässrigen Lösung ausfällt.

Beim schnellen Krystallisiren aus seiner heissen, salzsauren Lösung scheidet es sich in langen, feinen Nadeln ab, welche sich allmählich in kleine, gut ausgebildete Prismen verwandeln; letztere entstehen auch bei langsamer Krystallisation und besitzen lufttrocken die Zusammensetzung $C_{11}H_9NO_2, HCl + H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei 100^0 und wird bei gewöhnlicher Temperatur fast vollständig wieder aufgenommen.

Berechnet		Gefunden	
für $C_{11}H_9NO_2, HCl + H_2O$		I.	II.
H_2O	7.45	7.63	— pCt.
HCl	15.12	—	15.04 »

Das Platinsalz wird aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats durch Platinchlorid gefällt. Es ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem, salzsäurehaltigen Wasser, aus welchem es in tafelförmigen Krystallen des monoklinen Systems krystallisirt. Lufttrocken hat es die Zusammensetzung $2(C_{11}H_9NO_2, HCl) + PtCl_4 + 4H_2O$. Das Salz verliert sein Krystallwasser beim längeren Stehen über Schwefelsäure leicht bei 100^0 .

Berechnet für		Gefunden		
$2(C_{11}H_9NO_2, HCl) + PtCl_4 + 4H_2O$		I.	II.	III.
$4H_2O$	8.41	8.18	8.34	— pCt.
Pt	22.73	—	—	22.69 »

Das Chromat scheidet sich in rothen Nadeln beim Vermischen der Lösung des Chlorhydrats mit einer Chromsäurelösung ab; es wird von kaltem Wasser schwer, von heissem leicht gelöst und besitzt der Analyse zufolge die Zusammensetzung $(C_{11}H_9NO_2)_2Cr_2O_7H_2$.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
Cr_2O_3	25.77	25.68	25.71 pCt.

Calciumsalz. Aus der Lösung des Ammoniaksalzes der Parachinaldincarbonsäure wird durch Chlorcalcium das Calciumsalz in Form federartig gruppirter Krystalle gefällt. Dieselben sind schwer löslich in Essigsäure und haben lufttrocken die Zusammensetzung $(C_{11}H_9NO_2)_2Ca + 2H_2O$; das Krystallwasser entweicht erst bei 250^0 vollständig.

Berechnet		Gefunden		
für $(C_{11}H_9NO_2)_2Ca + 2H_2O$		I.	II.	III.
$2H_2O$	8.03	8.19	—	— pCt.
CaO	12.25	—	11.87	12.38 »

Das Silbersalz entsteht auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Ammoniaksalzes der Säure als gallertartiger Niederschlag, der beim Kochen in ein schwer lösliches, krystallinisches Pulver übergeht. Das bei 100^0 getrocknete Salz ist wasserfrei.

Berechnet für $C_{11}H_9NO_2Ag$		Gefunden
Ag	36.73	36.48 pCt.

Das Kupfersalz scheidet sich aus der mit überschüssigem Kupferacetat versetzten Lösung des Chlorhydrats aus, es krystallisirt in kleinen, concentrisch verwachsenen Blättchen von der Zusammensetzung $(C_{11}H_8NO_2)_2Cu + 6H_2O$; das Krystallwasser entweicht bei 100° .

	Berechnet	Gefunden		
für $(C_{11}H_8NO_2)_2Cu + 6H_2O$		I.	II.	III.
H ₂ O	19.89	19.61	—	— pCt.
CuO	14.54	—	14.11	14.43 »

Das Bleisalz krystallisirt aus essigsaurer Lösung in gut ausgebildeten Prismen.

Metachinaldincarbonsäure, $(COOH)^mC_{10}H_8N$.

Bei Einhaltung der für die Darstellung der Parachinaldincarbonsäure angewandten Versuchsbedingungen bleibt die Metaamidobenzoësäure grösstentheils unverändert, vielmehr muss hier die Menge des Paraldehyds und der Salzsäure bedeutend erhöht werden, um die Condensation zu bewirken. Eine befriedigende Ausbeute an Metachinaldincarbonsäure wird unter folgenden Verhältnissen erhalten: 100 g des Chlorhydrats der Metaamidobenzoësäure werden mit 200 g concentrirter Salzsäure gemischt und 150 g Paraldehyd zugegeben. Beim Erwärmen auf 50° beginnt die Reaction und wird auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das braungefärbte Produkt wird, wie oben bereits beschrieben, mit Wasser verdünnt; aus der filtrirten Lösung, welche durch Eindampfen concentrirt wird, krystallisirt das salzsaure Salz der Metachinaldincarbonsäure beim Erkalten aus, durch Waschen mit Salzsäure wird es von der Mutterlauge, welche noch unveränderte Metaamidobenzoësäure enthält, getrennt und durch Umkrystallisiren aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser gereinigt. Die Ausbeute betrug gegen 30 g des Salzes.

Aus der Lösung des salzsauren Salzes wird die freie Metachinaldincarbonsäure durch Natriumcarbonat als dicker Krystallbrei ausgefällt. Durch Krystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt stellt dieselbe lange seidglänzende Nadeln dar. In Wasser nahezu unlöslich löst sie sich ziemlich leicht in Alkohol, namentlich in heissem. Beim Erhitzen sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung in feinen wolleartigen Nadeln; bei etwa 270° beginnt sie sich zu bräunen und schmilzt bei 285° unter Zersetzung. Die Analyse der lufttrockenen Säure ergab die der Formel $C_{11}H_9NO_2$ entsprechenden Zahlen:

	Ber. für $C_{11}H_9NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	70.59	70.89	— pCt.
H	4.81	5.07	— »
N	7.48	—	7.66 »

Auch die Metachinaldincarbonensäure liefert sowohl mit Säuren als mit Basen krystallisierende Salze.

Das Chlorhydrat krystallisiert in kleinen Tafeln, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich; bei Gegenwart freier Salzsäure ist das Salz sehr schwer löslich. Es enthält lufttrocken 1 Molekül Wasser, das bei 100° entweicht.

Ber. für $C_{11}H_9NO_2, HCl + H_2O$		Gefunden	
		I.	II.
H_2O	7.45	7.72	— pCt.
HCl	15.12	—	15.00 »

Platinsalz. Beim Vermischen des Chlorhydrats der Säure mit überschüssigem Platinchlorid krystallisieren nach einiger Zeit monokline Prismen eines Platinsalzes aus, welches indess keine normale Zusammensetzung besitzt. Eine Reihe von Analysen entspricht annähernd der Formel $4(C_{11}H_9NO_2, HCl) + PtCl_4$:

Ber. für $4(C_{11}H_9NO_2, HCl)PtCl_4$		Gefunden		
		I.	II.	III.
Pt	15.82	16.40	16.39	16.38 pCt.

Das Chromat bildet goldgelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln, welche in Wasser in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich sind.

Ber. für $(C_{11}H_9NO_2)_2Cr_2O_7H_2$		Gefunden
Cr_2O_3	25.77	25.79 pCt.

Das Calciumsalz bildet Prismen, in Wasser schwer, in Essigsäure leicht löslich. Es enthält lufttrocken 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 200° entweichen.

Ber. für $(C_{11}H_9NO_2)_2Ca + 2H_2O$		Gefunden	
		I.	II.
H_2O	8.03	7.88	— pCt.
CaO	12.25	—	12.46 »

Das Silbersalz, durch Vermischen des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat erhalten, ist ein voluminöser Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch wird.

Ber. für $(C_{11}H_9NO_2)Ag$		Gefunden
Ag	36.73	36.48 pCt.

Kupfersalz. Kupfersulfat oder -acetat erzeugt in der Lösung des Ammoniaksalzes einen blaugrünen Niederschlag, der sich bei mehrtägigem Stehen in hellgrüne Täfelchen von der Zusammensetzung $(C_{11}H_9NO_2)_2Cu + 3H_2O$ verwandelt. Das Krystallwasser lässt sich nicht direkt bestimmen, da das Salz beim Erhitzen zersetzt wird.

Ber. für $(C_{11}H_8NO_2)_2Cu + 3H_2O$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
CuO 16.15	15.67	15.77	—	— pCt.
C 53.99	—	—	53.77	53.64 »
H 4.49	—	—	4.64	4.55 ■

Orthochinaldincarbonsäure $(COOH) C_{10}H_8N$.

Zur Darstellung dieser Säure aus Orthoamidobenzoësäure sind wieder andere Versuchsbedingungen erforderlich als bei den isomeren Säuren. Namentlich muss hier ein Ueberschuss von Aldehyd vermieden werden. Folgendes Verfahren hat sich als zweckmässig erwiesen: 25 g Anthranilsäure-Chlorhydrat, 30 g concentrirte Salzsäure und 13 g Paraldehyd (die theoretische Menge) werden in einem Kolben gemischt, die von selbst sich erwärmende Mischung sodann eine Stunde auf dem Wasserbad digerirt. Das braune Produkt wird durch einen kräftigen Luftstrom von einem Theil der Salzsäure befreit und sodann mit einem Liter Wasser verdünnt. Ein grosser Theil der Nebenprodukte wird hierdurch gefällt und durch Filtriren getrennt. Die Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, der zurückbleibende braune Syrup wiederholt mit Alkohol aufgenommen und zur Trockne eingedampft. Das Chlorhydrat der Orthochinaldincarbonsäure beginnt dann zu krystallisiren; dasselbe wird von seinen Verunreinigungen durch Behandlung mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, welches letztere aufnimmt, getrennt. Es wurden so 3.5—4 g des rohen Salzes gewonnen.

Um die freie Säure zu erhalten, wird das Chlorhydrat in wenig Wasser gelöst und mit Ammoniak annähernd neutralisirt. Die Säure fällt krystallinisch aus und wird durch Krystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol gereinigt; sie bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 151°. Bei höherer Temperatur verdampft sie unter theilweiser Zersetzung und Abspaltung von Chinaldin. In kaltem Wasser ist die Säure merklich löslich, sehr leicht wird sie von heissem Wasser, sowie von Alkohol aufgenommen. Säuren und Alkalien lösen sie leicht. Die lufttrockene, aus Wasser krystallisirte Säure hat die Zusammensetzung $C_{11}H_9NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$; das Krystallwasser verliert sie bei 100°.

Die Analyse der lufttrockenen Säure ergab:

Ber. für $C_{11}H_9NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 67.35	67.47	—	— pCt.
H 5.10	5.19	—	— »
N 7.14	—	7.27	— »
H ₂ O 4.59	—	—	4.64 »

Salze.

Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch concentrirte Salzsäure nicht gefällt. In Alkohol ist es reichlich löslich, unlöslich in Aether. Es krystallisirt aus wenig heissem Alkohol in concentrisch gruppirten schiefen Täfelchen, die sich an der Luft röthlich färben.

Ber. für $C_{11}H_9NO_2, HCl$	Gefunden
HCl 16.33	16.21 pCt.

Das Platinsalz scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorhydrats in kleinen, rhombischen Prismen aus. Es ist in der Kälte schwer, in der Hitze leicht in Wasser löslich und krystallisirt daraus in grossen, rothen Prismen mit zwei Molekülen Krystallwasser, welches bei 100° entweicht.

Ber. für $(C_{11}H_9NO_2, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden	
	I.	II.
$2H_2O$ 4.39	4.46	— pCt.
Pt 23.73	—	23.77 »

Das Chromat ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus verdünnter Lösung in warzenförmig vereinigten kleinen Nadeln, aus concentrirter Lösung scheidet es sich in gelben Tropfen aus, die allmähig krystallinisch erstarren.

Von den Metallsalzen der Säure wurde das Kupfersalz analysirt. Dasselbe krystallisirt in dunkelgrünen kleinen Nadeln aus einer mit Kupferacetat versetzten wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes der Säure aus. Es enthält lufttrocken $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser von welchen nur ein Molekül bei 100° entweicht.

Das lufttrockene Salz ergab:

Ber. für $(C_{11}H_9NO_2)_2Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
CuO 17.09	17.10 pCt.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

Ber. für $(C_{11}H_9NO_2)_2Cu + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden	
	I.	II.
C 59.46	59.73	— pCt.
H 3.83	4.10	— »
CuO 17.79	—	17.92 »

Das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag, der sich beim längeren Erhitzen mit Wasser in haarfeine Nadeln verwandelt.

Das Calciumsalz bildet warzenförmige, in Wasser leicht lösliche Krystalle.