

Nach allen diesen Eigenschaften ist unsere Chinolincarbonsäure verschieden von allen 6 bisher bekannten Monocarbonsäuren des Chinolins. Da man die der Theorie nach möglichen 3 Carbonsäuren, deren Carboxyle sich im Py. befinden, alle kennt und letztere alle verschieden sind von unserer Säure, so muss aller Wahrscheinlichkeit gemäss unsere Säure die vierte mögliche im B. substituirte Carbonsäure sein, da sie sich von allen 3 von Skraup und Schlosser erhaltenen B-Carbonsäuren unterscheidet. Da man letztere bisher bekannten B-Carbonsäuren als Ortho-, Meta- und Parasäuren bezeichnet hat, obschon die Constitution der Metasäure aus Metamidobenzoësäure und Glycerin noch nicht sicher ist, so wollen wir vorläufig unsere Säure als Anachinolincarbonsäure bezeichnen. Letztere kann entweder B 2- oder B 4-Chinolincarbonsäure sein.

Ueber andere Abkömmlinge des Chinolyllins, welche durch Einwirkung von Brom, durch Reduktionsmittel u. s. w. entstehen, wollen wir später berichten. Bemerken wollen wir nur noch, dass durch Oxydation der Substanz in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure ein von der Anachinolincarbonsäure gänzlich verschiedenes Oxydationsprodukt entsteht.

Auch gedenken wir einige Versuche anzustellen über die bei der Destillation von anderen Sulfosäuren, wie Naphtalinsulfosäuren, Pyridinsulfosäuren u. s. w., entstehenden Produkte.

#### 446. Benno Homolka: Ueber die Einwirkung von Cyan- kalium auf nitrirte Benzaldehyde.

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

(Eingegangen am 13. August.)

Mehrfache, in den letzten Jahren ausgeführte Untersuchungen haben gezeigt, dass der Eintritt einer Nitrogruppe in das Molekül des Benzaldehyds dessen Fähigkeit, sich mit Aceton<sup>1)</sup> Aldehyd<sup>2)</sup>, Brenztraubensäure<sup>3)</sup> und Essigsäureanhydrid<sup>4)</sup> zu condensiren, in keiner Weise beeinträchtigt.

<sup>1)</sup> A. Baeyer und V. Drewsen, diese Berichte XV, 2356. — A. Baeyer und P. Becker, diese Berichte XVI, 1968.

<sup>2)</sup> A. Baeyer und V. Drewsen, diese Berichte XV, 2861.

<sup>3)</sup> A. Baeyer und V. Drewsen, diese Berichte XV, 2862.

<sup>4)</sup> Gabriel und Meyer, diese Berichte XIV, 830. — R. Schiff, diese Berichte XI, 1782. — Tiemann u. Oppermann, diese Berichte XIII, 2059.

Hierin liegt jedoch kein allgemeines Gesetz, da z. B. das Vorhandensein einer Nitrogruppe im Benzaldehyd die Bildung eines Benzoinderivates mittelst Cyankalium verhindert.

Am einfachsten verläuft die Reaktion beim Paranitrobenzaldehyd; hier wirkt nämlich das Cyankalium wie ein Alkali, es entsteht Paranitrobenzoesäure und ein rothes Harz, welches wahrscheinlich ein weiteres Umwandlungsprodukt des Paranitrobenzylalkohols ist.

Nicht so einfach ist die Reaktion beim Orthonitrobenzaldehyd; dieses wird nämlich durch die Einwirkung von Cyankalium ziemlich glatt in Azoxybenzoesäure übergeführt, was sich durch die Annahme erklären lässt, dass die Nitrogruppe oxydirend auf die in der Orthostellung befindliche Aldehydgruppe einwirkt.

### I. Einwirkung von Cyankalium auf Paranitrobenzaldehyd.

Ein Theil Paranitrobenzaldehyd wird mit 20 Theilen Wasser zum Sieden erhitzt und nun in die heisse Flüssigkeit solange von einer kalten, gesättigten Cyankaliumlösung zugesetzt, bis sich aller Aldehyd mit dunkelrother Farbe klar gelöst hat. Man lässt nun vollkommen erkalten, wobei sich viel eines rothen, harzartigen Körpers abscheidet; von diesem wird abfiltrirt und aus dem Filtrate die gebildete *p*-Nitrobenzoesäure durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Die erhaltene Säure wird, behufs Reinigung, in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, die Säure abermals mit Schwefelsäure gefällt und schliesslich aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Man erhält so die Säure in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 237—238° und mit allen übrigen Eigenschaften der Paranitrobenzoesäure.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5N_2O_4$
C	50.4	50.3 pCt.
H	3.1	3.0 »

### II. Einwirkung von Cyankalium auf Orthonitrobenzaldehyd.

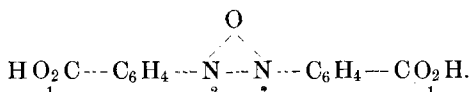
Orthonitrobenzaldehyd wird schon bei längerem Stehen in der Kälte von einer concentrirten Cyankaliumlösung unter Rothfärbung angegriffen, die Reaktion verläuft jedoch auch bei sehr langem Stehen nicht vollständig.

Zweckmässig verfährt man auf folgende Weise:

Man erhitzt einen Theil Orthonitrobenzaldehyd mit 20 Theilen Wasser zum Sieden und versetzt die heisse Flüssigkeit mit concentrirter Cyankaliumlösung, bis vollständige Lösung des Orthonitrobenzaldehyds eingetreten ist. Die mehr oder weniger roth gefärbte Flüssigkeit versetzt man nun mit 2 Volumen Wasser, lässt erkalten und fällt die

gebildete Säure mit verdünnter Schwefelsäure. Zur Reinigung löst man dieselbe wiederholt in Ammoniak, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und fällt abermals mit verdünnter Schwefelsäure. Die mit kaltem Wasser sehr gut ausgewaschene Säure wird nun in kochendem, 90 procentigen Alkohol gelöst und die heisse Lösung bis zur eintretenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisirt die Säure in schwach gelblichen Prismen aus. Aus absolutem Alkohol oder aus Wasser krystallisirt sie in kleinen, fast farblosen Prismen.

Die so erhaltene Säure schmilzt langsam unter Zersetzung zwischen 237 und 242<sup>o</sup> und erweist sich in allen Eigenschaften vollkommen identisch mit der von P. Griess<sup>1)</sup> beschriebenen Orthoazoxybenzoësäure



Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
C	58.5	58.7 pCt.
H	3.7	3.4 »

Der experimentelle Nachweis, dass die beschriebene Säure wirklich die Orthoazoxybenzoësäure sei, wurde dadurch gegeben, dass dieselbe zunächst durch Reduktion in die Orthohydrazobenzoësäure, diese dann durch Oxydation in Orthoazobenzoësäure übergeführt wurde; die beiden erhaltenen Säuren erwiesen sich vollkommen identisch mit den von P. Griess<sup>2)</sup> beschriebenen.

Die Orthohydrazobenzoësäure wurde erhalten durch Reduktion einer concentrirten alkalischen Lösung der Azoxybenzoësäure mit Natriumamalgam. Die mit Essigsäure gefällte Säure wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt und so in kleinen, rundlichen, farblosen Blättchen erhalten. Ihr (noch nicht veröffentlichter) Schmelzpunkt liegt bei 205<sup>o</sup>.

Zum Zwecke der Darstellung der Orthoazobenzoësäure wurde die Hydrazobenzoësäure in Eisessig gelöst und in der Wärme mit einem Ueberschuss von Natriumnitrit versetzt. Die gelbrothe Lösung wurde mit Wasser verdünnt, worauf beim Erkalten die Orthoazobenzoësäure in schönen gelben Nadeln auskrystallisirte. Sie zeigte den Schmelzpunkt 237—238<sup>o</sup> und alle Eigenschaften der Griess'schen Orthoazobenzoësäure.

Das weitere Studium der Einwirkung von Cyankalium auf nitrirte Benzaldehyde behalte ich mir vor.

<sup>1)</sup> P. Griess, diese Berichte VII, 1611.

<sup>2)</sup> P. Griess, diese Berichte, VII, 1612 und X, 1869—1870.