

Das symmetrische *m*-Xylidin $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{5}{NH_2}$ erhielt ich als ein farbloses, bei Zutritt von Luft und Licht sich bräunendes Oel, welches bei 15° nicht fest wurde und ganz constant bei 222° siedete. (Quecksilber ganz im Dampf. Wroblewsky fand $220-221^\circ$.) Das salzsaure, das salpetersaure und das schwefelsaure Salz stimmten durchaus mit den von Wroblewsky beschriebenen Salzen überein.

Das Acetylylid $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{5}{NH} \cdot C_2H_3O$ krystallisirt aus Alkohol oder Aether in grossen, farblosen Blättern, aus heissem Wasser mehr nadelförmig. Sein Schmelzpunkt blieb beim Umkrystallisiren aus den verschiedenen Lösungsmitteln völlig constant bei 138° . (Wroblewsky giebt 144.5 an.)

Symmetrisches *m*-Xylenol $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{5}{OH}$. Die Verbindung krystallisirt aus Wasser in feinen, weissen Nadeln, schmilzt bei 64° und siedet bei 219.5° . Mit Eisenchlorid giebt es weder in wässriger, noch in alkoholischer Lösung eine auffallende Färbung.

Die Natriumverbindung $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{5}{ONa}$ ist in kalter Natronlauge sehr schwer löslich. Aus heisser krystallisirt sie in grossen glänzenden Blättern.

Das Tribromxylenol krystallisirt aus Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln, die bei 162.5° schmelzen.

68. Ad. Claus und Th. Muchall: Zur Kenntniss der Chinolincarbonensäure (Cinchoninsäure).

(Eingegangen am 11. Febr.: mitgetheilt in der Sitzung von Herrn Ad. Claus.)

Bei der Oxydation von mehreren Kilo Cinchonin zu Chinolincarbonensäure haben wir gefunden, dass die Oxydation mittelst Salpetersäure, specifisches Gewicht 1.3 der mittelst Chromsäure vorzuziehen ist. Letztere Methode erfordert bei Anwendung grösserer Mengen einen umständlichen Arbeits- und Zeitaufwand, und die Ausbeute an reiner Chinolincarbonensäure ist nicht viel besser, als bei der unstreitig bequemerer Anwendung von Salpetersäure. Bei der Einwirkung einer Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.3 entsteht aus dem Cinchonin nach längerem Kochen vorwiegend Chinolincarbonensäure neben etwas Nitrodioxychinolin¹⁾ während mit rauchender Salpetersäure, specifisches

¹⁾ Chinolsäure von Weidel. Ann. Chem. Pharm. 173, 92.

Gewicht 1.48, nach anhaltendem langen Kochen ausser etwas Pyridin-carbonsäure hauptsächlich Nitrodioxychinolin entsteht.

Mit Phosphorpentachlorid reagirt die Chinolincarbonensäure, wenn gleiche Moleküle mit einander gemischt sind, erst beim Erhitzen auf über 100° C.: hat man das entstandene Phosphoroxychlorid durch Abdestilliren entfernt, so sublimiren bei weiterem Erhitzen, etwa 150° C. gelbgefärbte Krystalle, die an der Luft schnell weiss werden. Es ist bemerkenswerth, dass, wenn von vornherein bei der ganzen Reaktion Feuchtigkeit ausgeschlossen ist, eine Entwicklung von Salzsäure kaum auftritt, und das findet unzweifelhaft seine Erklärung darin, dass das direkt entstandene Produkt das salzsaure Salz des Chinolincarbonensäurechlorids ist. Es ist dieses auf jeden Fall in den zuerst entstehenden gelben Nadeln repräsentirt: freilich konnten wir es in reinem Zustand nicht zur Analyse bringen: statt der für die Formel: $C_9H_6NHCl : CO_2Cl$ berechneten 30.83 pCt. Chlor wurde bei verschiedenen Analysen ein Chlorgehalt von 15—26 pCt. gefunden, während sich für das reine Chinolincarbonensäurechlorid 18.32 pCt. Chlor, für die salzsaure Chinolincarbonensäure 16.74 pCt. Chlor berechnen.

Die in unsern Analysen gefundenen Resultate finden ihre Erklärung leicht darin, dass das salzsaure Salz des Chlorids höchst unbeständig ist, was sich dadurch documentirt, dass die gelben Nadeln sich sehr schnell in weisse Krystalle verwandeln. Ob die letzteren das einfache Chlorid, oder nicht vielmehr das salzsaure Salz der Chinolincarbonensäure repräsentiren, das zu entscheiden, möchten wir noch weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Die

Halogenalkyl-Additionsverbindungen

der Chinolincarbonensäure entstehen fast quantitativ beim Erhitzen gleicher Moleküle Säure und Halogenalkyl auf 130—170° C. im geschlossenen Rohr. Von den in dieser Weise erhaltenen Aethylbromid-, Benzylbromid- und Benzylchloridadditionsprodukten wurde vorläufig speciell das Chinolincarbonensäurebenzylbromid näher untersucht.

Das durch Einwirkung von Benzylbromid auf trockne Chinolincarbonensäure bei 150—160° C. erhaltene rohe, gelb bis röthlich gefärbte Produkt, krystallisirt nach Auflösen in Alkohol, Digestion mit Thierkohle und Zusatz von Aether in farblosen, seideglänzenden Nadeln.

0.3580 g Substanz gaben durch direkte Fällung mit Silbernitrat 0.1955 g Silberbromid.

	Gefunden	Berechnet
		für $C_{10}H_7O_2NC_7H_7Br$
Br	23.22	23.25 pCt.

Das Chinolincarbonensäurebenzylbromid schmilzt bei 130° (uncorr.) und löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether.

Bemerkenswerth ist sein Verhalten gegen Alkalien und das seiner wässrigen Lösung beim Erwärmen. In letzterem Falle nimmt die Flüssigkeit, evident durch frei gewordene Bromwasserstoffsäure, sehr bald eine stark saure Reaction an, und nach kurzer Zeit scheint die Dissociation eine vollständige zu sein, denn es krystallisiren nun beim Erkalten wasserhelle, quadratische Tafeln aus, die, von der Mutterlauge befreit, absolut bromfrei sind. Dieselben enthalten 3 Moleküle Krystallwasser.

1.3870 g Substanz verloren nach achtstündigem Trocknen bei 60 bis 70° C. 0.2440 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6O_2NC_7H_7 + 3H_2O$
H ₂ O	17.59	17.58 pCt.

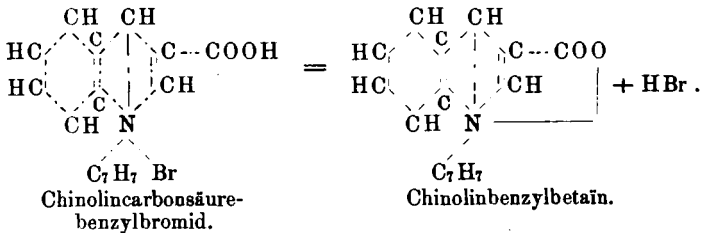
Die entwässerte Substanz zeichnet sich durch grosse Hygroscopicität aus, so dass eine vorläufig ausgeführte Verbrennung Zahlen ergab, die ungefähr auf die Verbindung mit einem Molekül Wasser stimmten. Die Verbrennungen sollen daher unter Anwendung der nöthigen Vorichtsmaassregeln wiederholt werden.

Zu einer Stickstoffbestimmung wurde die krystallwasserhaltige Substanz, nur zwischen Fliesspapier abgepresst, also entschieden nicht vollständig vom abhängenden Wasser befreit, verwendet.

0.2005 g Substanz gaben 7.3 ccm Stickstoff bei 18° C. und einem Barometerstand von 745 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6O_2NC_7H_7$
N	4.24	4.41 pCt.

Nach der Entstehung dieses Körpers durch Austritt von Bromwasserstoff aus dem Molekül des Chinolincarbonensäurebenzylbromids muss man denselben als eine dem Betaïn analoge Verbindung ansprechen:



Das Chinolinbenzylbetaïn ist leicht in Wasser und in Alkohol löslich, unlöslich in Aether und in Chloroform. Es schmilzt im Krystallwasser bei 83—84° C. (uncorr.), wird beim weiteren Erhitzen auf circa 110° C. wieder fest und schmilzt dann wieder unter lebhafter Zersetzung bei 190° C. zu einer rubinrothen Flüssigkeit. Sein

Geschmack ist intensiv bitter. Die wässrige Lösung reagirt neutral und giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

In concentrirter Salzsäure löst es sich leicht, und aus dieser Lösung krystallisirt das salzsaure Salz, das mit dem Additionsprodukt von Benzylchlorid und Chinolincarbonensäure identisch ist, und wie jenes beim Erwärmen mit der nöthigen Menge Wasser wieder in Salzsäure und Betaïn dissociirt.

Sowohl aus dem Chinolinbenzylbetaïn, als auch aus dem direkten Additionsprodukt von Benzylbromid und Chinolincarbonensäure entsteht durch Alkalien eine neue Säure (voraussichtlich wohl eine alkylirte Chinolincarbonensäure), die zwar noch nicht analysenrein erhalten werden konnte, ihren Eigenschaften nach jedoch entschieden als etwas anderes als Chinolincarbonensäure angesprochen werden muss.

Uebergiesst man die farblosen Krystalle des Betaïns oder des Benzylbromidadditionsproduktes mit Natronlauge, so tritt sehr bald eine intensive Rothfärbung ein, und aus der nach einiger Zeit klar gewordenen, roth gefärbten Lösung, die das Natriumsalz der entstandenen Benzylchinolincarbonensäure enthält, fällt auf Zusatz von Salzsäure ein gelb bis roth gefärbter Niederschlag, der, möglichst gereinigt, aus verdünntem Alkohol in gelben, glänzenden Nadeln krystallisirt. Elementaranalysen derselben gaben jedoch bis jetzt leider immer mehr oder weniger von den für Benzylchinolincarbonensäure verlangten Werthen abweichende Zahlen, da die Substanz anscheinend immer noch geringe, harzartige und sehr schwer zu entfernende Beimengungen enthält. Die neue Säure unterscheidet sich von der Chinolincarbonensäure wesentlich durch ihre Eigenschaften. Während letztere sich ziemlich leicht in heissem Wasser, nicht aber in Aether löst, ist diese Säure in Wasser nicht und in Aether leicht löslich. Die Chinolincarbonensäure löst sich sehr leicht in verdünnten Säuren, die neue Säure dagegen selbst nicht in concentrirter Salzsäure.

Wir haben sodann versucht, durch Umsetzung des oben beschriebenen Chlorids mit absolutem Alkohol, sowie durch Einwirkung von Halogenalkylen auf chinolincarbonensaures Silber zu den Estern der letzteren Säure zu gelangen, resp. zu prüfen, ob statt derselben immer das Betaïn gebildet wird, oder ob der Ester als solcher mit den zugehörigen Reaktionen unter Umständen existenzfähig ist. Zu einem definitiven Resultat über diese Frage haben wir jedoch bisher nicht gelangen können, da die gedachten Reaktionen nicht in einfacher und glatter Weise verlaufen, sondern zu gefärbten Verbindungen führen, deren genauere Untersuchung mit manchen Schwierigkeiten verbunden sein dürfte. Immerhin aber lassen uns die bis jetzt erhaltenen Resultate vermuthen, dass beide Isomere erhalten werden können, wenn auch nicht, wie bei dem von Griess beschriebenen Methylbenzbetaïn,

beim Schmelzen unseres Betaïns die gleiche Umlagerung in den isomeren Ester erfolgt: vielmehr scheint in letzterem Fall gleich eine tiefer gehende Zersetzung stattzufinden, indem sich dabei sofort deutlich wahrnehmbarer Geruch nach Chinolin und Bittermandelöl entwickelt.

Gegenüber den constatirten Eigenschaften der bis jetzt bekannten Betaïne scheinen also die Chinolinbetaïne¹⁾ mancherlei interessante Abweichungen zu zeigen, deren eingehendes Studium, das wir uns vorbehalten, vielleicht auch Aufschlüsse über die anderen alkylirten Chinolinderivate versprechen dürfte.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich, in Gemeinschaft mit Herrn Happ, bei Gelegenheit einer Untersuchung der synthetisch dargestellten Chinolin-*p*-Sulfonsäure, als wir die Darstellung des Esters dieser Säure anstrebten, zu Resultaten gelangt bin, nach denen diese Sulfonsäure sich wesentlich anders, als die Chinolincarbonensäure verhält. Denn, während die Chinolin-*p*-Sulfonsäure mit Halogenalkylen — wenigstens beim Erhitzen bis auf 200⁰ C. — Additionsprodukte zu bilden nicht im Stande ist, liefert ihr Silbersalz beim Erhitzen mit Halogenalkylen in glatter Umsetzung Produkte, die evident als Chinolinsulfobetaïne anzusprechen sind. So erhielten wir mit Bromäthyl und chinolin-*p*-sulfonsaurem Silber einen schön krystallisirenden Körper, der die Zusammensetzung:



besitzt, und, in Wasser leicht löslich, die allgemeinen Eigenschaften der Betaïne zeigt.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_6\text{NSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$
C	55.85	55.7 pCt.
H	4.54	4.64 »
N	6.14	5.9 »

Bei der Krystallwasserbestimmung wurden gefunden: 13.17 pCt. Wasser; berechnet: 13.2 pCt. Wasser. Diese Verbindung liefert jedoch beim Erwärmen mit Kalilauge direkt wieder die Chinolin-*p*-sulfonsäure.

Auch Untersuchungen über die Darstellung anderer Sulfo-betaïne habe ich in Angriff nehmen lassen und möchte dieselben uns hiermit vorbehalten haben.

Freiburg i./B., im Februar 1885.

¹⁾ Ich habe auch Versuche in Angriff nehmen lassen, durch Umsetzung von Chinolin mit Chloressigsäure und andern gechlorten Säuren Chinolin-betaïne darzustellen.
Ad. Claus.