

Chloroform unlöslich. In kochendem Eisessig löst es sich am leichtesten und scheidet sich beim Erkalten in platten Prismen aus, die aber Essigsäure enthalten. Die Essigsäure entweicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 110°.

Der Schmelzpunkt liegt über 280°. Beim Schmelzen sublimirt der Körper unter geringer Zersetzung in hübschen Blättern.

O. Hinsberg hat¹⁾ einen ähnlichen Körper aus der *m*-Nitro-*p*-Oxtoluidsäure dargestellt, dessen Eigenschaften denen des oben beschriebenen sehr ähnlich sind.

Versuche zur Ergründung der Constitution des Dioxyäthylphenylendiamins sind im Gange. Ueber diese und über Versuche zur Darstellung der *o*-Nitroptalanilsäure und die Producte der Reduction derselben werde ich bald berichten.

Helsingfors. im November 1885.

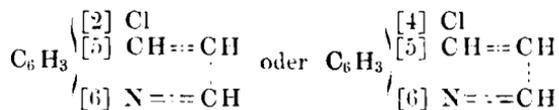
572. W. La Coste: Ueber *m*-Chlorchinolin.

(Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich zusammen mit J. Bodewig²⁾ eine Untersuchung des aus *m*-Chloranilin hervorgehenden *m*-Chlorchinolins²⁾ begonnen in der ausgesprochenen Absicht, die Constitution dieses Körpers, dem seiner Entstehung nach die Formel:



zukommen muss, aufzuklären. Die Durchführung der in dieser Richtung angestellten Versuche hat jedoch eine Verzögerung erfahren, und zwar hauptsächlich deshalb, weil für einige auffallende beim *m*-Chlorchinolin gemachte Beobachtungen zunächst eine Erklärung gesucht werden musste.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2692.

²⁾ Diese Berichte XVII, 926; XVIII, 428; vergl. J. Bodewig, Dissert. Tübingen 1885.

Da nun neuerdings die Herren L. Gattermann und A. Kaiser¹⁾ Versuche in ganz ähnlicher Richtung angestellt haben, halte ich es für zweckmässig, schon jetzt, bevor meine Versuche zu einem vollständigen Abschluss gelangt sind, meine Resultate über den Verlauf des Condensationsvorganges bei der Bildung des *m*-Chlorchinolins mitzutheilen.

Bei der Untersuchung des *m*-Chlorchinolins hatten sich einige Anhaltspunkte ergeben, welche zu Gunsten der Annahme sprachen, dass der als *m*-Chlorchinolin bezeichnete Körper kein einheitliches Product sei, sondern ein Gemenge zweier Isomeren. Eine nochmals mit grösseren Mengen durchgeführte Untersuchung des Körpers hat nun diese Vermuthung vollkommen bestätigt; es entstehen in der That zwei isomere Chlorchinoline, von denen das eine sich verhältnissmässig leicht in reinem Zustand erhalten lässt. Dieser Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur fest; er bildet feine Nadeln oder bei langsamer Krystallisation dicke, glänzende Prismen, die schon bei 31—32° schmelzen und bei 267—268° ohne Zersetzung sieden. Das isomere *m*-Chlorchinolin ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt jedoch beim Abkühlen ebenfalls krystallinisch; sein Siedepunkt liegt bei etwa 257°. Die Verschiedenheit beider Basen tritt namentlich bei den dichromsauren Salzen, sowie in dem Verhalten gegen Salpeterschwefelsäure sehr deutlich hervor. Während das Dichromat der festen Verbindung in hellgelben, langen, feinen Nadeln krystallisirt, die sich in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem bedeutend leichter lösen und bei 165° unter Zersetzung schmelzen, bildet das Salz der flüssigen Base sehr kleine, zu Warzen vereinigte, in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 109° gefunden wurde; bemerkenswerth ist ferner, dass dieses Salz beim Erwärmen unter Wasser leicht schmilzt, was bei dem der isomeren Verbindung nicht der Fall ist.

Trägt man die feste Base in Salpetersäure ein, so entsteht fast ausschliesslich der schon früher als α -Nitro-*m*-chlorchinolin²⁾ beschriebene Nitrokörper; das flüssige *m*-Chlorchinolin liefert bei der gleichen Behandlung vorwiegend β -Nitro-*m*-chlorchinolin; das gleichzeitige Auftreten geringer Mengen der α -Verbindung ist höchst wahrscheinlich auf eine Verunreinigung der angewendeten Base mit etwas festem *m*-Chlorchinolin zurückzuführen.

Nachdem durch diese Versuche festgestellt ist, dass aus einem *m*-Derivat des Anilins bei der Umwandlung in die entsprechende Chinolinverbindung die zwei theoretisch möglichen Isomeren nebeneinander entstehen, erlangt die von den Herren Gattermann und

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2602.

²⁾ Diese Berichte XVII, 928.

Kaiser aufgeworfene Frage: »ob bei den metasubstituirten Aminen »die Condensation sich nach der zwischen beiden Substituenten befindlichen, zu jedem also in Orthostellung stehenden Methingruppe hin »richtet, oder ob bei derselben das zu der Amidgruppe in der zweiten »Orthostellung, zum anderen Substituenten jedoch in Parastellung befindliche Kohlenstoffatom in Angriff genommen wird,« erst dann eine Berechtigung, wenn es sich erweisen sollte, dass ausnahmsweise nur aus dem *m*-Chloranilin zwei isomere Chinolinderivate entstehen; auch wenn sich die beiden Isomeren in verschiedener Menge bilden, was aber bis jetzt noch nicht nachgewiesen worden, könnte man fragen, an welcher der beiden Stellen vorzugsweise die Chinolinbildung erfolgt.

Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, das *m*-Bromchinolin und namentlich auch das von Skraup dargestellte *m*-Toluchinolin, sowie die entsprechende *m*-Chinolincarbonsäure auf einen Gehalt an einer isomeren Verbindung zu untersuchen.

573. Adolf Kaiser: Ueber Mononitroderivate der *p*- und *m*-Acetamidobenzoëssäure sowie deren Reductionsproducte (Anhydrosäuren).

(Eingegangen am 8. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Anhydrosäuren, welche die Carboxylgruppe in der Seitenkette enthalten, sind bereits von Brückner¹⁾ und Hinsberg²⁾ beschrieben, während solche, welche im Benzolkern carboxylirt sind, bislang noch unbekannt waren. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der letzt-erwähnten Klasse von Körpern diente mir die *p*- und *m*-Acetamidobenzoëssäure.

p-Acetamidobenzoëssäure wurde leicht nach A. W. Hofmann's³⁾ Verfahren mit folgender Modification erhalten: Man suspendirt 50 g *p*-Acettoluid in etwa 2 L siedendem Wasser und trägt allmählich 200 g fein zerriebenes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen ein. Setzt man letzteres zu schnell zu und rührt nicht fleissig um, so tritt sehr leicht vollständige Oxydation unter starker Kohlendioxydentwicklung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 113.

²⁾ Dissertation. Tübingen.

³⁾ Diese Berichte IX, 1302.