

Phenol und Schwefelsäure giebt er, wie Mononitrosoaceton eine rothe Flüssigkeit, welche nach Zusatz von Wasser durch Alkalien schön roth gefärbt wird. Eisenchlorid erzeugt eine rothbraune Färbung.

Ueber die weitere Untersuchung des Dinitrosoacetons, welche in Folge der Unbeständigkeit der Verbindung auf mannigfache Schwierigkeiten gestossen ist, über eine Reihe schön krystallisirender, durch Einführung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin gewonnener Derivate, sowie endlich über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Acetondicarbonsäureäther werden wir später berichten.

## 522. E. Lippmann und F. Fleissner: Synthese von Oxychinolincarbonensäuren.

[Aus dem Universitätslaboratorium des Hrn. Prof. E. Lippmann in Wien.]

(Eingegangen am 14. August.)

Kolbe hat bereits vor längerer Zeit durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium Salicylsäure erhalten; lässt man nach Tiemann<sup>1)</sup> nascirende Kohlensäure auf dieses Phenolderivat einwirken, was durch Kochen von Vierfachchlorkohlenstoff mittelst eines Alkali erreicht wird, so entsteht ein Gemenge von Salicyl- und Paraoxybenzoësäure, welche letztere sich nach Hasse in hervorragender Weise bildet.

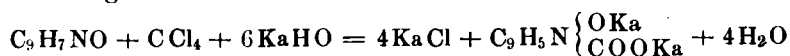
Unsere Versuche bezweckten die Ausführbarkeit dieser Methoden zunächst beim Orthooxychinolin zu prüfen. Als wir reines Oxychinolin-kalium im Kohlensäurestrom successive bis 300° C. erhitzen, konnten wir keine wesentliche Veränderung der Verbindung wahrnehmen; ob sich unter diesen Umständen die entsprechende Natriumverbindung reactionsfähiger erweist, bedarf noch einer besonderen Untersuchung.

### Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Oxychinolin-kalium.

Das zu nachfolgenden Versuchen dienende Orthoderivat war durch Destillation des käuflichen Präparates mit Wasserdampf gereinigt worden und zeigte den richtigen Schmelzpunkt 74—75° C.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX.

50 g Oxychinolin wurden nach Zusatz von wenig Wasser mit 130 g käuflichem, aus Alkohol gereinigten Aetzkali zu einem Brei eingerührt, dann so viel Weingeist zugesetzt, dass vollkommene Lösung bewirkt wird, so dass nach Zusatz von 60 g Tetrachlorkohlenstoff vollkommene Klarheit der Flüssigkeit bewirkt wird. Folgende Gleichung



würde, auf 50 g des Phenols bezogen, 116 g Kalihydrat und 53 g Tetrachlorkohlenstoff verlangen.

Man kocht die weingeistige Lösung durch 12 Stunden in einem Rundkolben mit Rückflusskühler. Sofort färbt sich die Flüssigkeit schön grün, welche Färbung später nachdunkelt. Unter heftigem Stossen scheiden sich dann grössere Mengen von Chlorkalium aus. Man versetzt den Kolbeninhalt mit Wasser, destillirt den Weingeist und Chlorkohlenstoff theilweise ab, neutralisirt die alkalische Lösung mit Essigsäure, saugt den, wenn die Reaction gelungen, rothbraunen Niederschlag ab, wäscht diesen mit heissem Wasser und kocht denselben wiederholt, zur Entfernung etwa beigemengten Oxychinolins, mit Alkohol aus <sup>1)</sup>.

Der rothbraune Rückstand wird mit verdünntem Ammon digerirt, die ammoniakalischen Filtrate vereinigt, mit Essigsäure angesäuert, wo sich dann die Oxycarbonsäure als rothgelber Niederschlag ausscheidet. Zur weiteren Reinigung wird dieser in verdünnter Salzsäure gelöst und mit concentrirter Salzsäure gefällt. Die wässrige Lösung des so erhaltenen Chlorhydrats wird mit Ammoniak versetzt, bis letzteres vorwaltet, der etwaige Rückstand abgesaugt und das Filtrat mit Essigsäure versetzt. Man erhält so die Säure in Form eines aus glänzenden Prismen bestehenden eigelben Krystallpulvers, welches alle Eigenschaften der von Weidel und Cobenzl <sup>2)</sup> aus Sulfocinchoninsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellten  $\alpha$ -Oxycinchoninsäure zeigt, mit Ausnahme des Schmelzpunktes, den wir wiederholt bei verschiedenen dargestellten wasserfreien Präparaten im zugeschmolzenen Röhrchen bei 280° C. fanden. Weidel und Cobenzl fanden denselben bei 254—256° C. Auch die später zu beschreibende Oxydation der Oxycarbonsäure lässt diese als isomer mit jener von Weidel und Cobenzl beschriebenen Verbindung erscheinen.

<sup>1)</sup> Werden obige Gewichtsverhältnisse nicht eingehalten oder wird unter höherem Druck bei 100° C. operirt, so zeigt der nach dem Neutralisiren mit Essigsäure erhaltene Niederschlag eine schwarze Farbe, die auf ein Misslingen der Operation hindeutet.

<sup>2)</sup> Monatshefte 1880.

Was die Ausbeute an Säure betrifft, so dürfte dieselbe 20—25 pCt. des angewandten Oxychinolins betragen und wird bei längerem Kochen sich noch günstiger gestalten.

I. 0.1747 g der bei 105° C. getrockneten wasserfreien Säure gaben mit Kupferoxyd-Asbest verbrannt 0.4072 g Kohlensäure und 0.0612 g Wasser.

II. 0.2225 g gaben bei 16° C. und 741 mm Barometerstand 15.3 cem Stickgas.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$
	I.	II.	
C	63.56	—	63.48 pCt.
H	3.88	—	3.70 »
N	—	7.77	7.40 »

Die wässrige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid grün gefärbt, dagegen bewirkt Eisenvitriollösung keine Farbenveränderung oder Niederschlag. Die Säure ist in siedendem Wasser und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol sehr schwer löslich und selbst mit siedendem Eisessig gelingt es sehr schwer, grössere Substanzmengen in Lösung zu bringen. Mit Säuren verbindet sich die Oxycarbonsäure wie mit Basen. Die Salzsäureverbindung ist in Wasser leicht löslich und wird, wie oben erwähnt, durch Zusatz von Salzsäure in glänzenden Nadeln gefällt. Das Chloroplatinat zeigt, wie bereits Weidel und Cobenzl gefunden, zersetzliche Eigenschaften; es wurde als hellgelbes, in dünnen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz erhalten.

Silbersalz. Zu einer verdünnten, wässrigen Lösung der Säure wurde nach dem Vorgang von Weidel und Cobenzl Silbernitrat zugefügt. Nach kurzer Zeit fallen »licht citronengelb gefärbte Flocken, die sich nach kurzer Zeit in mikroskopische Nadeln verwandeln«.

Die Verbindung ist nach dem Trocknen bei 105° C. als wasserfrei anzusehen.

0.200 g Silbersalz gaben geglüht 0.0448 g metallisches Silber.

	Gefunden	Ber. f. $C_{10}H_6AgNO_3 + C_{10}H_7NO_3$
Ag	22.04	22.26 pCt.

Baryumsalz. Die neutrale Verbindung wird durch Digeriren der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt. Dieselbe ist in Wasser mit lichtgelber Farbe leicht löslich. Wird die wässrige Lösung mit Aetzbaryt versetzt, so erhält man in weissen, »verfilzten« Nadelchen das so charakteristische basische Salz, welches erst beim Trocknen auf 140—150° C. sein Wasser verlor.

0.2105 g gaben mit Schwefelsäure geglüht 0.1501 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5BaNO_3$
Ba	41.92	42.28 pCt.

Erhitzt man die Oxycarbonsäure vorsichtig in einem Retörtchen, so entsteht unter geringer Bräunung Orthooxychinolin, welches aus

Weingeist umkrystallisirt den Schmelzpunkt  $75^{\circ}$  C., mit Eisenchlorid Grünfärbung zeigte, womit erwiesen ist, dass die Hydroxylgruppe zum Stickstoff in der Orthostellung im Benzolreste steht, was a priori als wahrscheinlich erschien.

#### Oxydation.

Dieselbe wurde genau nach Weidel's Vorschrift mittelst Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung ausgeführt. 5 g der Oxycarbonsäure wurden in verdünnter Kalilauge gelöst, auf ungefähr 750 ccm verdünnt und langsam in die siedende Lösung Permanganat eingetragen. Die Theorie würde, wenn, wie Weidel gefunden, Pyridintricarbonsäure entstehen soll, 22 g verlangen. Es wurde aber weit weniger dieses Oxydationsmittels eingetragen und der Kolbeninhalt blieb dann nach einigen Stunden am Wasserbad deutlich violett gefärbt <sup>1)</sup>. Die vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach der Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade eingeeengt und mit Bleiessig gefällt. Der so erhaltene weisse dichte Niederschlag wurde abgesaugt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das von Schwefelblei abfiltrirte Filtrat wurde zur Krystallisation eingedampft. Die so erhaltene Säure wurde auf einer Thonplatte getrocknet, um aus Wasser wiederholt umkrystallisirt zu werden. Man erhält so

#### Pyridindicarbonsäure.

welche krystallinische Structur, hellgelbe Farbe, Schmelzpunkt  $234^{\circ}$  bis  $235^{\circ}$  C. zeigt. Eisenvitriol bewirkt eine blutrothe Färbung, nach 12 Stunden erfolgt eine schön krystallinische Fällung eines hellgelben Salzes.

- I. 0.2326 g gaben 0.432 g Kohlensäure und 0.0722 g Wasser.  
 II. 0.25 g gaben 0.4574 g Kohlensäure und 0.0805 g Wasser.  
 III. 0.2215 g gaben bei  $16^{\circ}$  C. 741 mm Barometerstand, 15.3 ccm Stickstoff.

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_5O_4N$
	I.	II.	III.	
C	50.64	49.88	—	50.30 pCt.
H	3.45	3.57	—	2.99 »
N	—	—	8.61	8.38 »

Da die  $\alpha$ -Oxychinolincarbonäure von Weidel und Cobenzl mit der von uns dargestellten die grösste Aehnlichkeit zeigt, diese sich auch auf die von uns untersuchten charakteristischen Salze erstreckt, so ist die Thatsache, dass bei der Oxydation eine Pyridindicarbonsäure entsteht, während Weidel und Cobenzl als Oxydationsproduct eine Pyridintricarbonsäure gefunden haben, von ausschlag-

<sup>1)</sup> Wir überzeugten uns durch einen besonderen Versuch, dass die Pyridindicarbonsäure durch Permanganat nicht weiter verändert wird.

gebender Bedeutung für die Isomerie unserer Oxycarbonsäure mit jener  $\alpha$ -Säure, und wird eine eingehendere Untersuchung dieser Pyridindicarbonsäure, speciell ihres Verhaltens beim vorsichtigen Erhitzen, rückwirkend und entscheidend für die Kenntniss der Stellung der Carboxylgruppen in unserer Oxychinolincarbonsäure sich erweisen.

Von den bekannten Pyridindicarbonsäuren kommt hier nur Weidel's Isocinchomeronsäure und Böttinger's Pyridindicarbonsäure in Betracht. Erstere schmilzt bei  $236^{\circ}$  C., letztere bei  $234 - 235^{\circ}$  C. Isocinchomeronsäure giebt ein pulveriges, weiss gefälltes Silbersalz, während jenes der Böttinger'schen Säure gelatinös fällt und erst nach einiger Zeit krystallinisch wird. Ein gleiches Verhalten zeigt auch das Silbersalz unserer Dicarbonsäure. Dass in dieser eine Carboxylgruppe zum Stickstoff in der  $\alpha$ -Stellung steht, wird nach der charakteristischen Rothfärbung mittelst Eisenvitriollösung sehr wahrscheinlich<sup>1)</sup>, so dass nur die Stellungsfrage in Beziehung auf die zweite Carboxylgruppe zu lösen sein wird.

Diese Untersuchung soll in nächster Zeit in angedeuteter Richtung fortgesetzt und auf Paraoxychinolin wie Oxypyridin, Kairinkalium ausgedehnt werden.

Was die Einwirkung von Chloroform auf Orthooxychinolinatrium betrifft, so entsteht hierbei, wie unsere Untersuchung zeigt, nicht etwa der zu erwartende Aldehyd der hier beschriebenen Oxychinolincarbonsäure, sondern eine Substanz, die als Chinoleukaurin  $\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_9\text{H}_5\text{NHO} \\ \text{C}_9\text{H}_5\text{NHO} \\ \text{C}_9\text{H}_5\text{NHO} \end{matrix}$  aufzufassen ist und deren Untersuchung nächstens abgeschlossen werden soll.

### 523. O. Fischer und H. van Loo: Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise des $\beta$ -Dichinolylins. II.

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

(Eingegangen am 14. August.)

In der ersten Mittheilung<sup>2)</sup> über diesen Gegenstand theilten wir die Darstellungsweise des Dichinolylins und einige Abkömmlinge desselben kurz mit. Als hauptsächliches Resultat constatirten wir die Bildung einer neuen Chinolincarbonsäure bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung. Wir bemerkten dabei, dass diese Säure die siebente der heutigen Theorie nach mögliche, Monocarbonsäure des

<sup>1)</sup> Skraup, Monatshefte 1886.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1899.