

gebender Bedeutung für die Isomerie unserer Oxycarbonsäure mit jener α -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° 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 α -Stellung steht, wird nach der charakteristischen Rothfärbung mittelst Eisenvitriollösung sehr wahrscheinlich¹⁾, so dass nur diestellungsfrage 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 β -Dichinolylins. II.

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

(Eingegangen am 14. August.)

In der ersten Mittheilung²⁾ 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

¹⁾ Skraup, Monatshefte 1886.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1899.

Chinolins sei, welche entweder als B 2- oder B 4-Carbonsäure betrachtet werden müsse, und benannten die Säure vorläufig als Anachinolincarbonsäure.

Bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes wurden noch einige Beobachtungen gemacht, die wir hier folgen lassen wollen.

1. β -Dichinolylinjodäthylat.

Erhitzt man die Base mit einem Ueberschuss von Jodäthyl in alkoholischer Lösung einige Stunden unter Druck auf 90—100°, so ist nach dem Erkalten die Röhre mit prächtigen, centimeterlangen, rubinrothgefärbten Krystallen erfüllt, welche das Hauptproduct der Reaction bilden. Nebenbei entstehen in sehr geringer Menge moosgrüngefärbte, weiche Nadelchen, welche die rothe Krystallmasse durchsetzen.

Der Röhreninhalt wird vom überschüssigen Jodäthyl und Alkohol befreit und mit heissem Chloroform behandelt, worin sich der grüne Körper auflöst.

Die Base hat hierbei nur ein Molekül Jodäthyl addirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{12}N_2 \cdot C_2H_5J$
C	58.2	58.4 pCt.
H	4.1	4.1 »
N	6.9	6.8 »

Das Jodadditionsproduct ist sehr unbeständig, es wird beim Kochen mit Alkohol zersetzt, indem die ursprüngliche Base zurückgebildet wird. Auch Wasser zersetzt die Verbindung in die Componenten.

Es gelang nicht, trotz Anwendung eines grossen Ueberschusses an Jodäthyl, ein zweifach äthylirtes Product zu gewinnen.

2. Einwirkung von Brom.

Löst man Dichinolylin in der Kälte in Chloroform und setzt dann in Chloroform gelöstes Brom hinzu, so scheidet sich sofort ein rother krystallinischer Niederschlag ab, der auf Zusatz von kohlenurem Natron in schwach gelblich gefärbte, bei 192° schmelzende Nadelchen verwandelt wird. Zusatz von schwefliger Säure bewirkt Entfärbung unter gleichzeitiger Bildung von schwefelsaurem Dichinolylin. Es hat sich also bei der Einwirkung von Brom ein Additionsproduct gebildet.

Der oben erwähnte rothe Bromniederschlag wurde durch sorgfältiges Waschen mit Chloroform von anhängendem Brom befreit, dann auf porösen Thonplatten und zuletzt im Vacuum über Kalk getrocknet.

Die Analyse ergab, dass ein Tetrabromproduct vorliege.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{12}N_2Br_4$
C	37.34	37.5 pCt.
H	2.6	2.1 »
Br	55.7	55.5 »

3. Einwirkung von Schwefelsäure.

Durch Erhitzen mit der zehnfachen Menge an rauchender Schwefelsäure auf 180° entsteht Dichinolyndisulfosäure. Man erhitzt so lange, bis eine herausgenommene Probe sich vollständig in Natronlauge löst.

Man verwandelt die Säure in ihr Baryumsalz, welches kleine concentrisch gruppierte Nadelchen bildet.

Sehr schön krystallisirt das Kalisalz der Sulfosäure, welches weisse glänzende Prismen bildet und durch doppelte Umsetzung aus dem Barytsalz mit kohlensaurem Kali gewonnen wird.

Das Kalisalz krystallisirt aus 50procentigem Alkohol mit 3 Molekülen Krystallwasser, welches Letzteres durch längeres Erhitzen auf 150° ausgetrieben wird.

	Ber. für $C_{18}H_{10}N_2(SO_3K)_2 + 3H_2O$	Gefunden
H_2O	9.89	9.95 pCt.

Eine Schwefelbestimmung der getrockneten Substanz ergab für

S 13.1 pCt., während 13.0 pCt.

sich berechnen.

Die Dichinolindisulfosäure ist sehr leicht löslich in Wasser und wird aus der concentrirten Lösung durch Alkoholäther in gelblichen Flocken gefällt.

4. Oxydation des β -Dichinolyllins.

Wie bereits in der früheren Mittheilung erwähnt, entsteht durch Oxydation des Dichinolyllins in Eisessiglösung mit Chromsäure die früher als Anachinolincarbonensäure bezeichnete Säure.

Den früheren Beobachtungen über diese Chinolincarbonensäure, welche wohl sicherlich identisch ist mit der von Skraup und Brunner (Wiener Monatshefte VII, 142) in neuester Zeit erhaltenen Säure aus Metatoluchinolin, wollen wir hier noch einige Bemerkungen folgen lassen.

Die früher erhaltene Carbonensäure war aus Benzol krystallisirt, wobei sie noch schwach gelbliche Nadeln bildete. Aus Wasser erhält man sie vollkommen farblos. Der Schmelzpunkt der aus Wasser krystallisirten Substanz wurde etwas niedriger gefunden, als der aus Benzol erhaltene.

Wir fanden, aus Wasser krystallisirt, den Schmelzpunkt $248-249^\circ$. Auch der durch das salzsaure Salz gereinigte Körper zeigte genau denselben Schmelzpunkt.

Das salzsaure Salz bildet beim raschen Krystallisiren sternförmig gruppirte Nadeln, bei sehr langsamem Ausscheiden werden schmale, flache Prismen erhalten, die sehr schön ausgebildet sind.

Das Platinsalz wurde aus verdünnter warmer Lösung in kreuzförmig vereinigten Krystallen oder in kurzen, dicken gelben Prismen erhalten. Dasselbe ist, wie schon in der vorigen Mittheilung hervorgehoben wurde, krystallwasserfrei.

Sind auch noch kleine Differenzen in den Beobachtungen von Skraup und Brunner und den unseren aufzuklären, so viel scheint doch sicher, dass beide Substanzen identisch sind. Durch die Bildung aus Metatoluchinolin geht dann ferner hervor, dass die Säure die Metastellung besitzt und als Metachinolin-carbonsäure zu bezeichnen ist, während die bisherige Metasäure vom Schmelzpunkt über 357° die Anachinolin-carbonsäure darstellt.

5. Pyridylchinolin-carbonsäure.

Wie bereits in der vorläufigen Mittheilung angegeben, verhält sich das Dichinolylin bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure durchaus anders, als wenn die Oxydation in essigsaurer Lösung ausgeführt wird. Da in beiden Fällen dasselbe oxydirende Agens verwandt wird, ist es also lediglich das Lösungsmittel, welches die Verschiedenheit des Resultates bewirkt. Dies dürfte wohl auch bei der Oxydation der natürlichen Alkaloide, die ja in neuerer Zeit so häufig ausgeführt wurde, zu berücksichtigen sein.

β -Dichinolylin wurde in Schwefelsäure (1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 1 Gewichtstheil Wassers) gelöst und tropfenweise mit einer concentrirten Chromsäurelösung versetzt. Die Oxydation geht langsam in der Kälte vor sich, später unterstützt man die Einwirkung durch Erwärmen. Nach dem Erkalten scheidet sich ein in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirender Körper, gemengt mit etwas chromsaurem Dichinolylin ab. Man filtrirt über Glaswolle und löst den schwach braungefärbten Körper in warmer Soda.

Aus der alkalischen Lösung scheidet verdünnte Schwefelsäure einen gelben, flockigen Niederschlag ab, der nochmals in Soda gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt wurde. Nach tüchtigem Auswaschen wurde er in sehr verdünntem Alkohol gelöst und längere Zeit mit Thierkohle gekocht.

Aus der entfärbten Lösung wurden schön glänzende Nadeln ausgeschieden, die bei 271 — 273° unter Bräunung schmelzen und Kohlendioxyd entwickeln.

Die Säure löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol. Sie ist eine einbasische Säure, andererseits jedoch auch Base, da sie sich selbst in verdünnter Salzsäure leicht auflöst.

Bei 130° getrocknet ergab sie folgende Daten:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{15}H_{10}N_2O_2$
C	71.74	71.87	71.6	72.0 pCt.
H	4.36	4.4	4.06	4.0 »
N	11.4	—	—	11.2 »

Das neutrale Ammoniumsalz giebt folgende Reactionen:

Kupferacetat erzeugt einen hellgrünen Niederschlag, der sich beim Kochen theilweise zersetzt.

Mit schwefelsaurer Magnesia gekocht, scheidet sich nach dem Erkalten ein krystallinischer Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop in Form von farblosen, radienförmig gruppirten Nadeln erscheint.

Mit Quecksilberchlorid entsteht in der Kälte eine Opalisirung, beim Erwärmen ein feiner Niederschlag.

Cobaltlösung ruft einen röthlich braunen Niederschlag hervor, der nach längerem Kochen sich in braune Blättchen verwandelt.

Silbernitrat scheidet in einer verdünnten Lösung des neutralen Ammoniumsalzes einen schwach gelb gefärbten voluminösen Niederschlag aus. Derselbe ist in warmem Wasser so gut wie unlöslich, geht aber beim anhaltenden Kochen in ein compactes, krystallinisch aussehendes, Aggregat über.

Dasselbe ist ziemlich lichtbeständig. Bei 100° getrocknet ergab dasselbe 30.6 pCt. Silber, während sich für $C_{15}H_9N_2O_2Ag$ 30.25 pCt. berechnen.

Erhitzt man das Silbersalz für sich, so zersetzt es sich und es bilden sich brenzliche Dämpfe, die sich zu einem dicken Oel verdichten, welches rasch erstarrt.

Zur Darstellung dieses Körpers wird folgendermaassen verfahren. Das scharf getrocknete Silbersalz wird in kleinen Portionen in Retörtchen destillirt. Das im Retortenhalse erstarrte Oel zunächst mit Wasserdampf destillirt, wobei sich im vorgelegten Köhler schöne, farblose, glänzende Prismen verdichten, denen ein Oel beigemengt ist. Die übergetriebenen Bestandtheile werden in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Es scheidet sich dabei in geringer Menge ein fast unlösliches Platinsalz ab, während das Platindoppelsalz der Hauptbase, welches leichter löslich ist, in der Mutterlauge bleibt.

Das Letztere krystallisirt in röthlich gelben, federartig-gruppirten Nadeln und besitzt die Zusammensetzung:



	Gefunden	Berechnet
Pt	23.6	23.67 pCt.

Zur Darstellung der Base $C_{14}H_{10}N_2$ wurde das Platinsalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das salzsaure Salz concentrirt, mit Natron-

lauge die Base abgeschieden, welche mit Aether extrahirt wurde. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Abdunsten die Base in Form von weissen, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkte 104°.

	Gefunden	Ber. für C ₁₄ H ₁₀ N ₂
C	81.2	81.5 pCt.
H	5.0	4.8 »

Leider war die Menge der erhaltenen Base, die man als Pyridylchinolin bezeichnen kann, ziemlich gering, so dass eine ausführliche Untersuchung bisher nicht ausgeführt werden konnte.

Bei der Oxydation des Dichinolylin wird also in essigsaurer Lösung durch Chromsäure ein ganzer Chinolinkern in Carboxyl umgewandelt, indem Metachinolincarbonsäure



N

entsteht, an einer Stelle ist also die Verknüpfung der Chinolinreste im Benzolkern. Da jedoch andererseits bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure Pyridylchinolincarbonsäure gebildet wird, welche unter Abspaltung von Carboxyl eine Base mit 2 Atomen Stickstoff liefert, so muss bei letzterer Operation nur ein Benzolkern angegriffen werden, welcher 2 Kohlenstoffatome verliert und dabei wahrscheinlich zunächst eine sehr unbeständige Dicarbonsäure bildet. Diese Letztere spaltet Carboxyl ab und geht in die Pyridylchinolincarbonsäure über. Die Verknüpfungsstelle der Chinolye an der zweiten Seite des Moleküls muss also im Pyridinkern liegen.

Sonach ergeben sich folgende Formeln für diese Substanzen:



I

II

I

II

N

N

N

N

N

N

Dichinolylin.

Pyridylchinolincarbonsäure.

Pyridylchinolin.

Bei diesen Formeln ist jedoch die Verknüpfungsstelle des einen Chinolyrestes mit dem anderen nur für den Kern I sicher, während das Eingreifen in den Kern II sowohl in der α - als β - als γ -Stellung stattfinden kann. Darüber müssen spätere Versuche entscheiden.

Interessant dürfte nach diesen Thatsachen auch das Verhalten der Dinaphtyle bei verschiedenen Oxydationsverfahren sein.

Erlangen, den 10. August 1886.