

Lösung trocknet und mit Petroläther versetzt zur Krystallisation bringt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	48.50	48.73 pCt.
H	3.59	3.55 »

Die Paranitromandelsäure löst sich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, in Aether, Aceton, Eisessig und Alkohol, schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Ligroin. Sie schmilzt bei 126°, wird aber durch längeres Erhitzen auf 100° schmierig. Durch Stehen in verdünnter alkalischer Lösung oder durch Kochen mit Sodalösung geht sie grossentheils in Azoxybenzoylameisensäure über, spaltet mit heisser Schwefelsäure Kohlenoxyd ab.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich. Das Baryumsalz bildet kleine Krystalle, das Kupfersalz federartige Nadeln, das Silbersalz, in Wasser sehr schwer löslich, ist leicht zersetzlich.

Der Aethylester wird durch Zersetzen des salzsauren Imidoäthers leicht rein erhalten, aus Ligroin krystallisirt er in farblosen Nadelchen, welche bei 75--76° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	53.23	53.33 pCt.
H	4.88	4.88 »

Der Methylester krystallisirt aus Benzol in Prismen mit krummen Flächen. Schmelzpunkt 87°.

42. C. Engler und A. Bauer: Ueber die Einwirkung des Acetons auf Ortho- und Paraamidophenol.

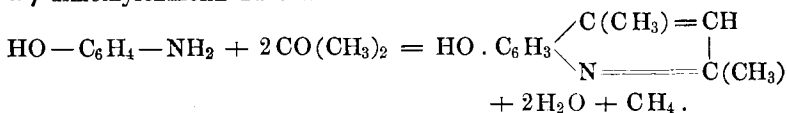
[Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im weiteren Verfolg der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Synthese von Chinolinkörpern durch Einwirkung von Aceton auf aromatische Amine¹⁾ liessen wir in der Absicht, Oxychinoline zu erhalten, Aceton auf die Amidophenole einwirken. Nach Analogie

¹⁾ Engler und Riehm, diese Berichte XVIII, 2245; Ann. Chem. Pharm. 238, 1—29.

der früher beschriebenen Reaction war dabei die Bildung von Oxy- α - γ -dimethylchinolin zu erwarten:



Aceton und Ortho-Amidophenol: *o*-Oxy- α - γ -dimethylchinolin.

Bei 110° getrocknetes salzsaures *o*-Amidophenol wurde in zugeschmolzenen Röhren mit der 3fachen molecularen Menge Aceton 48 Stunden lang auf 170—180° erhitzt, worauf beim Öffnen der Röhren grosse Mengen eines Gases entwichen, das nach unserer Analyse aus ca. 90 pCt. Methan bestand. Der braune Röhreninhalt wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, die letzten Reste durch Aceton in Lösung gebracht und das Ganze mit Wasserdampf behandelt, wobei insbesondere Aceton und seine Condensationsproducte übergehen und Harze sich ausscheiden, von welch' letzteren durch starkes Eindampfen und theilweises Neutralisiren mit Natronlauge noch mehr ausgeschieden werden muss. Aus der filtrirten Flüssigkeit fällt man dann die basischen Substanzen mit Sodalösung, deren Ueberschuss nach Möglichkeit zu vermeiden ist, filtrirt die gelbe, flockige Masse ab und wäscht sie mit heissem Wasser, bis sie halbflüssige Consistenz angenommen hat. Aus dem Filtrat kann man erhebliche Mengen unzersetzten Amidophenols wiedergewinnen. Den trockenen Rückstand löst man in absolutem Alkohol und versetzt sodann mit concentrirter Schwefelsäure; nach dem Erkalten hat man einen Brei sternförmig gruppirter Krystallnadeln, die man abfiltrirt und mit Alkohol und Aether bis zur Farblosigkeit wäscht. Aus den Mutterlaugen wird durch Aether ein Rest des Salzes gefällt, den man eventuell durch Auskochen mit Alkohol reinigt. Durch Lösen des Salzes in Wasser, Wegkochen des Alkohols und Versetzen der erkalteten Lösung mit Kaliumbichromat fällt ein reichlicher, citronengelber Niederschlag, den man abfiltrirt und mit kaltem Wasser auswäscht. Die Entfernung des Amidophenols muss eine vollständige sein, wenn der Niederschlag schön ausfallen soll. Man gewinnt durch Stehenlassen mit verdünnter Sodalösung die Base in Gestalt von Flocken, die nach einigen Tagen krystallinisch werden. In Aether gelöst und wieder verdunstet, erhält man sie in Gestalt eines Oels, welches rasch zu Gruppen von Krystallprismen erstarrt. Bei langsamem Verdunsten konnten Krystalle bis zur Grösse einer kleinen Haselnuss erhalten werden.

Die neue Verbindung ist in verdünnter Natronlauge, schwer in concentrirter, löslich, und diese Lösungen geben durch Zusatz von Diazochloriden orange- bis bordeauxrothe Fällungen. Der Farbstoff

aus β -Naphtylamin färbt aus saurer alkoholischer Lösung auf Seide ein röthliches Gelbbraun. Mit Eisenchlorid giebt die neutrale alkoholische Lösung der Base eine Grünfärbung, welche beim Erhitzen allmählich, durch Säuren sofort verschwindet. Die essigsäure Lösung zeigt geringe Färbung. Die Base ist leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, weniger leicht in Petroläther, sehr leicht in Alkohol und in Aceton, in Wasser nahezu unlöslich. Mit Wasserdämpfen ist sie in geringem Maasse flüchtig, sublimirbar und besitzt den eigenthümlichen Geruch der Chinolinkörper, sowie intensiv bitteren Geschmack; die Lösungen der freien Base und der Salze zeigen keine Spur von Fluorescenz. Sie schmilzt bei 65° , destillirt unzersetzt bei 281° (uncorr.), wodurch sie leicht gereinigt werden kann. Nach Zusatz von Brom fällt aus der heissen, alkoholischen Lösung durch Wasser ein gelber, krystallinischer Niederschlag.

Die Analyse der freien Base ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}NO$
C	76.43	76.30 pCt.
H	6.36	6.36 »
N	8.37	8.09 »

Nach diesen Resultaten, sowie auf Grund der Bildungsweise und des Verhaltens der Base muss in derselben das *o*-Oxy- α - γ -dimethylchinolin vorliegen.

o-Oxy- α - γ -Dimethylchinolinbisulfat, $C_{11}H_{11}NO, H_2SO_4$, wird dargestellt wie oben beschrieben und bildet feine, seidenglänzende Nadeln ohne Krystallwasser, löst sich mit saurer Reaction in Wasser und ist daraus nicht umkrystallisirbar, in heissem, absolutem Alkohol ist es schwer löslich.

	Gefunden	Berechnet
SO_4	39.66	39.78 pCt.

Das Chlorhydrat erhält man in gelblichen, flachen Täfelchen aus einer Lösung der Base in heisser, concentrirter Salzsäure. Auch aus Alkohol krystallisirt es. In Wasser ist es sehr leicht löslich, nicht in Aether. Es sublimirt ohne zu schmelzen, und enthält kein Krystallwasser.

Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, erhält man in Form hellgelber, seideglänzender Nadeln durch Versetzen einer Lösung der Base in mässig concentrirter Salzsäure mit Platinchlorid. Bei 110° verlieren sie Wasser und werden morgenroth.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4.74	4.55 pCt.
Pt	24.67	24.53 »

Das Bichromat, $(C_{11}H_{11}NO)_2H_2Cr_2O_7$, bildet einen citronengelben, in kaltem Wasser schwer löslichen Niederschlag, aus mikro-

skopischen Nadeln bestehend. Beim Erwärmen und beim Stehen über Schwefelsäure färbt es sich graugelb, dann braun, mit warmem Wasser geht etwas in Lösung, um bald als dunkler Niederschlag auszufallen. In Alkohol löst es sich unter Zersetzung, Aether fällt dann ein braunes Pulver.

	Gefunden		Berechnet
	I. lufttrocken	II. bei 70° getrocknet	
C	44.68	46.35	46.56 pCt.
H	5.16	4.05	4.23 »
Cr	18.16	19.02	18.87 »

Die lufttrockene Substanz war demnach wasserhaltig, ob ein Krystallwassergehalt dem Salze zukommt, ist nicht zu entscheiden. Die Zusammensetzung liegt zwischen den Formeln mit einem und zwei Molekülen Krystallwasser.

Das Pikrat, $C_{11}H_{11}NO, C_6H_3N_3O_7$, wird als rein gelber Niederschlag beim Vermischen absolut alkoholischer oder ätherischer Lösungen der Bestandtheile erhalten. In Wasser ist es fast unlöslich, schwer löslich in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton. Es bildet Blättchen oder Prismen. Soda zerlegt es langsam, heisse Natronlauge schneller. Es bräunt sich bei 200°, schmilzt bei 207° und zersetzt sich vollends bei 210° unter heftiger Gasentwicklung.

	Gefunden	Berechnet
N	13.12	13.89 pCt.

Die Ausbeute an *o*-Oxy- α - γ -dimethylchinolin betrug im besten Falle 20 pCt. des Amidophenols, meist weniger, und wurde durch Zusatz von Salzsäure oder Chlorzink nicht erhöht. Dagegen ergibt sich, wie wir uns überzeugten, eine bessere Ausbeute, wenn man, nach dem Vorgange C. Beyer's¹⁾ bei der Darstellung des α - γ -Dimethylchinolins, ein moleculares Gemisch von Aceton und Paraldehyd anwendet, welches man mit trockenem Salzsäuregas sättigt, wovon es sein halbes Gewicht aufnimmt, und 2—3 Tage stehen lässt, dann mit Amidophenol, $\frac{2}{3}$ der molecularen Menge, gelöst im 4fachen Gewicht concentrirter Salzsäure, vermischt und 6 Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade oder im Sandbade erwärmt. Das Product wird auf die schon beschriebene Weise auf die Oxychinolinbase verarbeitet.

Es ist hier daran zu erinnern, dass bereits C. Beyer durch Schmelzen der Dimethylchinolinsulfonsäure mit Aetznatron ein Oxydimethylchinolin erhielt. Da directes Sulfoniren unter den von C. Beyer²⁾ eingehaltenen Bedingungen als Hauptproduct Orthosulfonsäure liefert und die Schmelzpunkte der anderweitigen Oxychinoline bedeutend höher liegen, mussten wir bei dem niedrigen Schmelzpunkte

1) Journ. für prakt. Chem. [2] 31, 48; 33, 393.

2) Ebenda 33, 409.

des Beyer'schen Oxychinolins (44°) annehmen, dass dasselbe ein Orthooxychinolin sei. Weil aber dessen Schmelzpunkt mit dem unserer Orthobase nicht übereinstimmte, suchten wir durch Darstellung des ersteren beide Körper direct zu vergleichen; es ist uns aber bis jetzt nicht gelungen, das gesuchte Oxychinolin vom Schmelzpunkt 44° zu erhalten. C. Beyer (l. c.) betrachtet seine diesbezügliche Untersuchung noch nicht für abgeschlossen und wir hielten uns nicht für berechtigt, seiner in Aussicht gestellten näheren Untersuchung der Producte der directen Sulfonirung des α - γ -Dimethylchinolins und der daraus entstehenden Oxychinoline vorzugreifen, können aber bestätigen, dass bei der Behandlung des α - γ -Dimethylchinolins mit rauchender Schwefelsäure mehrere Sulfonsäuren entstehen. Beim Schmelzen des in Wasser schwerer löslichen Theils der Sulfonsäure mit Aetznatron erhielten wir keinen einheitlichen Körper, nur einmal gelang es, aus dem basischen Oel nach der Destillation Krystalle von einem Schmelzpunkte über 70° zu erhalten, die demnach mit unserem oben beschriebenen Oxychinolin nicht identisch sein können. Das Bichromat des obigen Körpers ist bedeutend beständiger, das Sulfat kann aus Wasser krystallisirt werden, das Bromid zeigt anderes Aussehen unterm Mikroskop, als das aus unserem o -Oxychinolin erhältliche. Die Grünfärbung der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid zeigt, dass wahrscheinlich eine Orthoverbindung vorliegt, wenn dies auch nicht mit Sicherheit erwiesen ist, und so muss die Frage nach der Constitution des C. Beyer'schen Oxychinolins eine offene bleiben. Vielleicht wird durch den Abschluss der Beyer'schen Untersuchung auch dieser Punkt aufgeklärt.

Aceton und Paraamidophenol: p -Oxy- α - γ -dimethylchinolin.

p -Amidophenol wurde mit der dreifachen Menge Aceton 2 Tage lang auf 170 – 180° erhitzt, wobei ein nach einer Analyse aus rund 87 pCt. Sumpfgas bestehendes Gas in grosser Menge entwickelt wurde. Das Product wurde anfänglich in gleicher Weise verarbeitet, wie bei der Orthoverbindung beschrieben ist, vortheilhaft kann man das salzsaure Salz zur Krystallisation eindampfen. Letzteres, durch Filtration und Waschen mit concentrirter Salzsäure von der Mutterlauge getrennt, wird in Wasser gelöst und die Base mit der genauen Menge Soda gefällt. Durch Waschen mit heissem Wasser wird das Amidophenol entfernt und das Oxychinolin aus Alkohol umkrystallisirt, wobei man durch Thierkohle entfärbt. Sollte der Rückstand stark gefärbt sein, so empfiehlt es sich, durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Schwefelsäure das Sulfat herzustellen und daraus die Base abzuscheiden. Die Mutterlauge des salzsauren Salzes werden nach Neutralisirung und Filtration von Harzen in gleicher Weise verarbeitet. Die Ausbeute betrug ca. 12 pCt. der theoretischen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}NO$
C	76.16	76.30 pCt.
H	6.43	6.36 »
N	8.50	8.09 »

Das Paraoxy- α - γ -dimethylchinolin bildet, aus Weingeist krystallisirt, Prismen oder Täfelchen, die bei 214° (uncorr.) schmelzen und über 360° , jedoch unter Zersetzung, destilliren. In kaltem und heissem Wasser ist die Base nahezu unlöslich, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aceton, schwer in Aether, fast gar nicht in Benzol. In Säuren und kaustischen Alkalien (ausser Ammoniak) ist sie leicht löslich, Kohlensäure fällt die alkalischen Lösungen. Letztere geben mit Diazochloriden gefärbte Fällungen; die saure alkoholische Lösung des Farbstoffes aus β -Naphtylamin färbt Seide schön roth. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung der Base nur intensivere Braunfärbung, Salzsäure stellt die ursprüngliche Nuance wieder her. Mit Brom giebt sie ein durch Wasser fällbares, in heissem Wasser schmelzendes und amorph erstarrendes Bromid. Alle Lösungen schmecken intensiv bitter und zeigen keine Fluorescenz. Der Geruch ist schwach, der der Dämpfe stechend.

Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}NO, HCl$, erhält man in Form schwach gelblicher Nadeln aus concentrirter Salzsäure, die sich in Wasser sehr leicht lösen, aus Alkohol krystallisirbar sind. Es enthält kein Krystallwasser und reagirt neutral, es sublimirt.

	Gefunden	Berechnet
Cl	16.41	16.91 pCt.

Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, erhält man aus verdünnter Salzsäure in Form gelblicher, kugelförmiger Aggregate, die sich beim Stehen zu dunkelgelben flachen Nadeln vereinigen. In Wasser und Alkohol ist es schwer löslich, in concentrirter Salzsäure gar nicht. Es verliert bei 110° Wasser und färbt sich schwach orange, bei wenig höherer Temperatur zersetzt es sich.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	4.74	4.55 pCt.
Pt	24.88	24.53 »

Das neutrale Sulfat, $(C_{11}H_{11}NO)_2H_2SO_4$, entsteht beim Fällen alkoholischer Lösungen mit Schwefelsäure, auch aus concentrirter wässriger Lösung krystallisirt es. Es bildet weisse, seideglänzende Nadeln, selbst in heissem absolutem Alkohol fast unlöslich, und reagirt neutral. Es hat kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet
SO ₄	21.28	21.62 pCt.

Das Pikrat fällt aus alkoholischer oder ätherischer Lösung und bildet aus heissem absolutem Alkohol gelbe Blättchen, manchmal auch

grössere Prismen. In Wasser ist es fast unlöslich, in anderen Lösungsmitteln (Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol) auch beim Kochen schwer löslich. Es schmilzt bei 225° unter Zersetzung, nach vorheriger Bräunung, und zersetzt sich wenige Grade höher vollständig unter heftiger Gasentwicklung.

	Gefunden	Berechnet
N	13.24	18.89 pCt.

Das Bichromat resultirte stets als bräunlicher, amorpher Niederschlag, der sich zur Analyse nicht eignete, im Uebrigen dem entsprechenden Salze der Orthobase gleich. Aus ganz verdünnten Lösungen des schwefelsauren Salzes schieden sich beim Stehen bräunliche Krystallnadeln des Bichromats ab, ihre Menge war stets sehr gering.

Durch Zusatz von Condensationsmitteln, wie Salzsäure, Chlorzink, lässt sich die Ausbeute nicht erhöhen, dagegen liefert auch die Einwirkung eines Gemisches von Aceton und Acetaldehyd auf das *p*-Amidophenol eine bessere Ausbeute an *p*-Oxydimethylchinolin. Ueber die Ausführung gilt das bei der Orthoverbindung Gesagte.

43. W. Staedel: Ueber Nitro-*m*-Kresole.

(Eingegangen am 22. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Nitrirung des *m*-Kresols liefert, wie ich vor einigen Jahren gezeigt habe ¹⁾, zwei Mononitro-*m*-Kresole, deren resp. Schmelzpunkte bei 56° und 129° liegen. Ersteres ist flüchtig mit Wasserdämpfen, letzteres nicht. Die wahrscheinlichen Formeln beider Verbindungen habe ich schon früher angegeben. Inzwischen angestellte Versuche haben die Richtigkeit meiner bezüglichen Voraussetzungen ergeben.

Das flüchtige Nitro-*m*-Kresol, Schmelzpunkt 56° , ist *o*-Nitro-*m*-Kresol, $C_6H_3\overset{1}{O}H\overset{3}{C}H_3\overset{6}{N}O_2$, das nichtflüchtige, Schmelzpunkt 129° , ist *p*-Nitro-*m*-Kresol, $C_6H_3\overset{1}{O}H\overset{3}{C}H_3\overset{4}{N}O_2$.

Es wurden Salze und Aether dieser Nitro-Kresole, sowie das *p*-Amido-*m*-Kresol, dessen Salze und Acetverbindung dargestellt. Die Aethyl-Aether beider Nitro-Kresole lieferten beim Nitriren denselben

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 51.