

felsäure verläuft glatt ohne irgend welche Bildung von Nebenproducten.

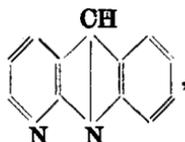
Die oben beschriebenen Reactionen sollen demnächst auf die Naphtoläther einerseits, auf die substituirten Phtalsäuren andererseits ausgedehnt werden.

Genf. Universitäts-Laboratorium.

### 33. Arnold Reisert: Ueber einige Abkömmlinge des $\alpha$ -Chinochinolins.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Ein Versuch zur Darstellung einer Verbindung von der Formel:



, bezw. ihres Methylderivats, ist zuerst von Marck-

wald <sup>1)</sup> unternommen worden. Der genannte Forscher schlägt für diesen Körper, der sich vom Acridin durch Ersatz einer in  $\alpha$ -Stellung befindlichen CH-Gruppe durch Stickstoff ableitet, die Bezeichnung  $\alpha$ -Chinochinolin vor <sup>2)</sup>. Hr. Marckwald hat das methylierte  $\alpha$ -Chinochinolin vom  $\alpha$ -Amidolepidin ausgehend nicht erhalten können und basirt mit auf dieses negative Ergebniss seine Ansichten über die Structur des Pyridinkerns im Cbinolin.

Ebenso wie man vom  $\alpha$ -Amidochinolin nicht zum  $\alpha$ -Chinochinolin gelangen konnte, kennt man bis jetzt auch keine Synthese, welche vom Chinolin zum Acridin oder vom Naphtalin zum Anthracen führt. Wie aber das Anthracen oder seine Derivate einerseits leicht aus Benzolabkömmlingen entstehen, welche wie das *o*-Methyldiphenylmethan die zwei äusseren Ringe des Anthracens fertig gebildet enthalten, und wie sich das Acridin aus analogen stickstoffhaltigen Körpern mit zwei fertig gebildeten Benzolkernen darstellen lässt, so konnte man hoffen, das  $\alpha$ -Chinochinolin aus einer Substanz zu gewinnen, welche einen Pyridin- und einen Benzolring enthält und welche die Bedingungen zur Herstellung eines zwischen diesen beiden Ringen eingebetteten zweiten Pyridinringes erfüllt.

Ein solcher Körper wäre z. B. das  $\beta$ -*o*-Amidobenzoyl- $\alpha$ -Chlorpyridin oder in letzter Instanz  $\alpha$ -Chlorpyridin und Anthranilsäure. An Stelle des  $\alpha$ -Chlorpyridins wählte ich die  $\alpha'$ -Chlornicotinsäure,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 16.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 279, 20.



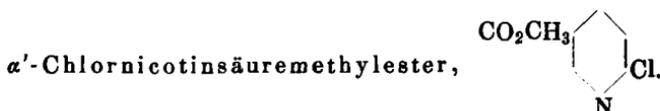
Diese dem Acridon entsprechende Verbindung habe ich nach den verschiedenen hierfür bekannten Methoden in das  $\alpha$ -Chinochinolin oder sein Chlor- bzw. Dihydroderivat umzuwandeln versucht, doch scheiterten alle diese Versuche an der bemerkenswerthen Indifferenz des  $\alpha$ -Chinochinolons. Phosphorchloride lassen dasselbe selbst bei sehr hohen Temperaturen unverändert, die Zinkstaubdestillation liefert entweder das unveränderte Ausgangsmaterial zurück oder sie führt vollständige Zersetzung herbei, die Reduction endlich gelingt nur bei Anwendung sehr energisch wirkender Mittel und führt alsdann zu einem Product, welches in Beziehung auf beide Pyridinringe vollständig hydrirt ist.

Das normale  $\alpha$ -Chinochinolin konnte also auf dem angegebenen Wege nicht erhalten werden, ebensowenig als es mir früher gelang, das entsprechende  $\alpha$ -Naphhtinolin darzustellen<sup>1)</sup>. Es sei daran erinnert, dass es auch Hrn. Marckwald nicht möglich war, durch die bekannten Chinolinsynthesen vom  $\alpha$ -Amidopyridin aus zum 1.8-Naphhtyridin zu gelangen<sup>2)</sup>.

Es ist mithin noch in keinem Falle gelungen, einen Körper darzustellen, welcher 2 normale Pyridinringe in der durch das folgende Schema bezeichneten Lagerung enthält:



Für diese hypothetische Verbindung habe ich die Bezeichnung 1.8-Naphhtyridin<sup>3)</sup> vorgeschlagen. Beim Chinochinolin und Naphhtinolin könnte man mit Marckwald annehmen, dass hier der Widerstand gegen die Herstellung einer Parabindung die Ursache ist, dass die normalen Verbindungen sich nicht haben erhalten lassen, das Nichteintreten der Chinolinsynthese beim  $\alpha$ -Amidopyridin müsste aber alsdann einen anderen Grund haben.



Die Verbindung entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn man die nach von Pechmann's Vorschrift bei der Behandlung der  $\alpha'$ -Oxynicotinsäure mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid erhaltene Flüssigkeit statt in Wasser in Methylalkohol giesst, die Haupt-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2246.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 279, 17.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2137.

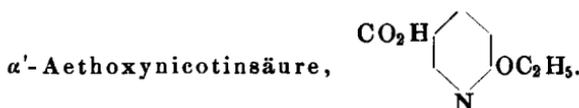
menge des Alkohols abdampft und den entstandenen Ester auskry-  
stallisiren lässt. Man saugt die Krystallmasse ab, suspendirt sie in  
Wasser und treibt den Ester mit Wasserdampf über. Das stark saure  
Filtrat wird nach dem Abstumpfen der Salzsäure gleichfalls mit  
Wasserdampf behandelt. Man erhält so die Verbindung in schnee-  
weissen, grossentheils schon im Kühlrohr erstarrenden Krystallmassen.  
Da der Ester in Wasser nicht unbeträchtlich löslich ist, so ist es  
nothwendig, die in dem übergegangenen Wasser gelösten Mengen durch  
Aetherextraction daraus zu gewinnen. Die Verbindung ist nach ein-  
maligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol analysenrein. Sie  
bildet glänzende, schneeweisse, sternförmig gruppirte, breite Nadeln  
oder langgestreckte Blättchen und löst sich spielend leicht in Chloro-  
form, Benzol, Eisessig, sehr leicht in Methyl- und Aethylalkohol so-  
wie in Aether, schwer in Wasser. In concentrirten Mineralsäuren löst  
sie sich schon in der Kälte leicht auf und wird aus diesen Lösungen  
durch Wasser unverändert ausgefällt.

Analyse: Ber. für  $C_7H_6NO_2Cl$ .

Procente: C 48.98, H 3.50, N 8.16, Cl 20.70.

Gef. » » 48.57, » 3.61, » 7.78, » 21.08.

Der Schmelzpunkt des Esters konnte selbst nach sehr sorgfältiger  
Reinigung nicht ganz scharf erhalten werden. Die Substanz schmilzt  
bei  $86-89^\circ$  unter theilweise schon vorher eintretender Sublimation.  
Sie besitzt einen lebhaft an Fenchel erinnernden Geruch.



Diese bisher nicht beschriebene Verbindung entsteht beim länge-  
ren Kochen der  $\alpha'$ -Chlornicotinsäure oder ihres Esters mit alkoho-  
lischer Natronlauge. Ihr Aethylester wurde auch stets neben dem  
der Chlornicotinsäure gewonnen bei dem Versuch, durch Erhitzen von  
Natriummalon- bzw. -Natriumacetessigester mit Chlornicotinsäureester  
den Rest des Malon- oder Acetessigesters in den Pyridinkern einzu-  
führen.

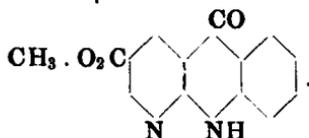
Die Aethoxynicotinsäure wurde durch häufiges Umkrystallisiren  
aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser in Gestalt kleiner Kry-  
ställchen vom Schmelzpunkt  $183^\circ$  erhalten. Sie löst sich leicht in  
heissem Alkohol, schwer in Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9NO_3$ .

Procente: C 57.48, H 5.39, N 8.38.

Gef. » » 57.26, » 5.50, » 8.79, 8.84.

*Condensation von  $\alpha'$ -Chlornicotinsäuremethylester mit Anthranilsäure.*  
*ms-Ketodihydro- $\alpha$ -chinochinolin- $\beta$ -carbonsäuremethylester*  
 ( *$\alpha$ -Chinochinolon- $\beta$ -carbonsäuremethylester*),



Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man gleiche Molekeln Chlornicotinsäureester und Anthranilsäure im Oelbade. Wenn das Bad die Temperatur von ca.  $170^{\circ}$  angenommen hat, so beginnt plötzlich eine stürmische Reaction, indem reichlich Wasserdämpfe entweichen. Nach wenigen Minuten erstarrt die ganze Masse zu einem gelbgefärbten krystallinischen Kuchen. Man erhitzt das Bad noch kurze Zeit auf  $180^{\circ}$  und lässt dann erkalten.

Die erhaltene Reaktionsmasse wird mit Alkohol gewaschen, wodurch geringe Mengen Chlornicotinsäureester, der sich durch Sublimiren in die kälteren Theile des Gefässes der Reaction entzogen hat, sowie etwaige Verunreinigungen gelöst werden. Die ungelöst bleibende Masse stellt das salzsaure Salz des neuen Esters dar. Man löst dasselbe in wenig heissem Alkohol, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist. Beim Erkalten krystallisirt alsdann die freie Verbindung in zarten, kleinen, hellgelben, zu warzenförmigen Gebilden vereinigten Nadelchen aus. Dieselben lösen sich spielend leicht in Chloroform, sehr leicht in Benzol, leicht in Eisessig, etwas schwerer in Methyl- und Aethylalkohol, sehr schwer in Wasser und Ligroin. Mineralsäuren lösen den Körper zu beständigen, durch Wasser nicht zersetzbaren Salzen.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei  $176^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}N_2O_3$ .

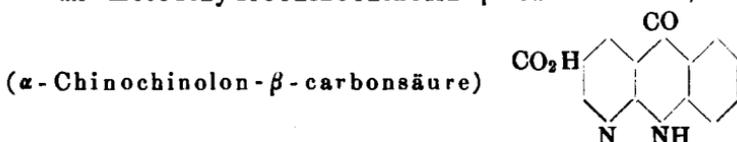
Procente: C 66.14, H 3.94, N 11.02.

Gef. » » 66.36, » 4.11, » 10.80.

Wässrige Natronlauge verseift den Ester ziemlich leicht. Bei genügender Concentration krystallisirt aus der alkalischen Lösung das Natronsalz der Säure in zarten warzenförmigen Aggregaten aus, aus dessen wässriger Lösung durch genaues Ausfällen mit Salzsäure die weiter unten beschriebene  $\alpha$ -Chinolinolon- $\beta$ -carbonsäure gewonnen wird.

*Condensation von  $\alpha'$ -Chlornicotinsäure mit Anthranilsäure.*

*ms-Ketodihydrochinochinolin- $\beta$ -carbonsäure,*



Je 5.25 g Chlornicotinsäure werden mit 4.6 g Anthranilsäure im Mörser innig verrieben und das Gemisch in einem Erlenmeyer'schen

Kölbchen in ein auf 150° vorgewärmtes Oelbad getaucht. Man steigert die Temperatur des Bades auf 170—180°. Bei dieser Temperatur ist alles geschmolzen und es findet Blasenwerfen und Reaction unter Entwicklung von Wasser- und Salzsäuredämpfen statt. Sobald die Reaction lebhafter wird, hebt man das Kölbchen aus dem Bade heraus, lässt die Einwirkung zu Ende gehen und taucht noch kurze Zeit in das auf 180° gehaltene Bad. Die anfangs zu einer rothbraunen Flüssigkeit geschmolzene Masse erstarrt schon im Oelbad zu einem harten dunkelgelben Körper; man löst denselben mit dem Glasstab möglichst von den Gefässwandungen ab, pulvert ihn und digerirt mit kaltem verdünnten Ammoniak. Es hinterbleibt eine hellgelbe, in kaltem Ammoniak nur wenig lösliche Masse, von welcher später die Rede sein wird. Die ammoniakalische weinrothe Lösung wird mit Salzsäure versetzt, bis der anfangs gefällte Niederschlag sich wieder gelöst hat. Es bleiben gewöhnlich noch grössere oder geringere Mengen dunkelgefärbter Verunreinigungen ungelöst, aus denen sich beim Behandeln mit kaltem Ammoniak noch geringe Menge des oben erwähnten gelben, in Ammoniak schwerlöslichen Körpers gewinnen lassen. Das salzsaure Filtrat wird wiederum schwach ammoniakalisch gemacht und nun durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure die entstandene Chinochinolincarbonsäure ausgefällt. Sie muss sich in frisch gefälltem Zustande leicht und vollständig in überschüssiger Salzsäure lösen.

Die Säure wird durch Lösen in Alkohol und Zusatz von heissem Wasser bis zur Trübung der Lösung beim Erkalten in weichen, voluminösen, hellgelben kleinen Nadelchen erhalten, welche unter Zersetzung bei 318—319° schmelzen. Sie lösen sich sehr schwer in Benzol, Chloroform, Ligroin, Aether, Methylalkohol, etwas leichter in Aethylalkohol, ziemlich leicht in Eisessig, ohne aus letzterer Lösung durch Wasser gefällt zu werden, sehr schwer in Wasser. Während die frisch gefällte Säure in wässrigen Mineralsäuren sehr leicht löslich ist, wird sie in krystallinischem Zustande nicht von denselben aufgenommen, selbst concentrirte Schwefelsäure löst sie erst beim Erwärmen reichlich auf.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_8N_2O_3$ .

Procente: C 65.00, H 3.33, N 11.67.

Gef. » » 64.96, » 3.50, » 11.48.

Die Ammoniaksalzlösung der Säure giebt folgende Reactionen:

Mit Chlorcalcium weder in der Kälte noch in Hitze eine Fällung; mit Chlorbaryum einen hellgelben, fein krystallinischen Niederschlag; in Wasser sehr schwer löslich.

Magnesiumsulfat giebt keine Fällung, Kupfersulfat gelblich-grüne, voluminöse Flocken, Quecksilberchlorid einen gelblichen, amorphen, unlöslichen Niederschlag. Bleinitrat erzeugt eine vola-

minöse hellgelbe Fällung, die in viel kochendem Wasser unter theilweiser Zersetzung löslich ist. Silbernitrat fällt eine gelbe gelatinöse Masse. Die Eisensalze sind amorphe Niederschläge.

Analysirt wurde das einzige krystallisirt erhältliche Salz, nämlich das Baryumsalz. Dasselbe krystallisirt mit 4 Mol. Wasser, welche bei 100° entweichen.

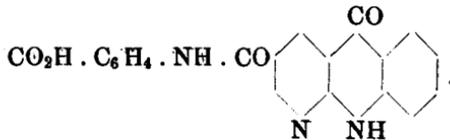
Analyse: Ber. für  $(C_{13}H_7N_2O_3)_2Ba + 4H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  10.48,  $Ba^1$ ) 22.28.

Gef. » » 9.57, » 21.82.

*ms*-Ketodihydro- $\alpha$ -chinochinolin- $\beta$ -carbonsäure-*o*-carboxyanilid

( $\alpha$ -Chinochinolon- $\beta$ -carbonsäure-*o*-carboxyanilid).



Das bei der Condensation der Anthranilsäure mit Chlornicotinsäure als in kaltem Ammoniak schwerlöslicher Körper entstehende Product geht in Lösung, wenn man es mit viel heissem wässrigem Ammoniak behandelt. Beim Erkalten der Flüssigkeit oder auf Zusatz von Alkohol zu derselben krystallisirt alsdann ein in Wasser schwer lösliches Ammoniak Salz in kleinen, weichen, verfilzten, hellgelben Nadeln aus. Wenn man dasselbe mit Wasser kocht, so geht es theilweise in Lösung, während ein anderer Theil dissociirt wird, kocht man längere Zeit, so scheidet sich die gesammte Masse in Gestalt der freien Säure ab, welche in Wasser ganz unlöslich ist. Auch beim Erhitzen des trocknen Ammoniaksalzes bei 100° tritt Dissociation ein. Um eine klare Lösung des Ammoniaksalzes zu erhalten, ist es nothwendig, überschüssiges Ammoniak anzuwenden. Die aus diesen Lösungen durch Mineralsäuren oder Essigsäure abgetrennte Säure bildet eine gelblich gefärbte, nicht krystallinische Masse. Sie ist so gut wie unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in concentrirter Salzsäure ist sie selbst beim Kochen unlöslich, während sie von concentrirter Salpeter- oder Schwefelsäure in der Kälte aufgenommen und durch Wasser aus diesen Lösungen unverändert wieder abgeschieden wird. Die Säure schmilzt bei 336°.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{13}N_3O_4$ .

Procente: C 66.85, H 3.62, N 11.70.

Gef. » » 66.65, 66.69, » 3.96, 3.84, » 11.35.

Die Salze der Säure sind sämmtlich sehr schwerlösliche, grösstentheils amorphe Niederschläge.

<sup>1)</sup> Auf entwässertes Salz berechnet.

Das Baryumsalz wurde durch Zusatz von Chlorbaryumlösung zu der mit überschüssigem Ammoniak bereiteten Ammoniaksalzlösung dargestellt. Es ist gleichfalls amorph.

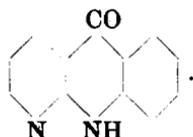
Analyse: Ber. für  $(C_{20}H_{12}N_2O_4)_2Ba$ .

Procente: Ba 16.06.

Gef. » » 16.16.

Wird die Säure längere Zeit mit viel starker Natronlauge gekocht, das ausgeschiedene schwerlösliche Natronsalz durch Zusatz von Wasser gelöst, mit Salzsäure übersäuert und von etwa ungelöst bleibender unveränderter Substanz abfiltrirt, so enthält die Lösung die Spaltungsproducte der complicirten Säure: Anthranilsäure und Chinochinoloncarbonsäure. Zur Gewinnung derselben fällt man die Chinochinoloncarbonsäure aus der sauren Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak aus. Die aus Alkohol umkrystallisirte Säure zeigte den Schmelzpunkt  $317^{\circ}$  und auch alle sonstigen Eigenschaften der Chinochinoloncarbonsäure. Beim Erhitzen lieferte sie ebenso wie diese das bei  $210^{\circ}$  schmelzende weiter unten beschriebene Chinochinolon. Das Filtrat der Chinochinoloncarbonsäure liefert beim Ausäthern Anthranilsäure. Dieselbe gab eine blau schillernde, süß schmeckende wässrige Lösung, aus der sich bei  $144-145^{\circ}$  schmelzende Anthranilsäurekrystalle abchieden.

*ms*-Ketodihydro- $\alpha$ -chinochinolin ( $\alpha$ -Chinochinolon),



Je 5 g Chinochinoloncarbonsäure werden in einem Kölbchen über freier Flamme vorsichtig zum Schmelzen erhitzt und das Erhitzen so lange fortgesetzt, als noch Blasen aus der Flüssigkeit aufsteigen. Sobald die Masse ruhig fließt, lässt man erkalten und kocht die Schmelze so lange mit concentrirter Salzsäure aus, bis nur noch dunkelbraune flockige Verunreinigungen ungelöst sind. Von diesen wird abfiltrirt und die Lösung mit soviel Wasser versetzt, dass die mit in Lösung gegangenen Nebenproducte vollständig ausgefällt werden. Die nunmehr gelb gewordene, verdünnt salzsaure Lösung lässt auf Zusatz von Ammoniak die neue Verbindung als voluminöse gelbe Masse ausfallen. Zur weiteren Reinigung krystallisirt man dieselbe aus viel siedendem Wasser und darauf aus verdünntem Alkohol um. Die Mutterlauge werden stark eingeengt und ausgeäthert, wodurch man noch weitere Mengen derselben Substanz erhält. Das so dargestellte Chinochinolon bildet kleine gelbe Nadelchen, welche noch keinen ganz constanten Schmelzpunkt zeigen. Vollkommen rein gewinnt man es durch Auflösen in absolutem Alkohol, Einleiten von

Salzsäuregas in die Lösung und Zersetzen des auskrystallisirten salzsauren Salzes in wässriger Lösung mit Ammoniak. Bei nochmaliger Krystallisation aus Wasser oder verdünntem Alkohol erhält man alsdann schöne, schwach glänzende, hellgelbe Nadeln vom Schmp.  $210^{\circ}$ , die sich spielend leicht in Chloroform, sehr leicht in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroin und schwer in Wasser lösen. Aus der Ligroinlösung krystallisiren federartig verwachsene, hellgelbe Nadeln. Die Substanz zeigt basische Eigenschaften, sie bildet mit Mineralsäuren stark blau fluorescirende Lösungen. Die Fluorescenz tritt namentlich bei stark verdünnten Lösungen sehr schön hervor.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8N_2O$ .

Procente: C 73.47, H 4.08, N 14.29.

Gef. » » 73.22, » 4.28, » 14.32.

Salzsaures Salz,  $C_{12}H_8N_2O, HCl$ . Die Darstellung dieses Salzes ist schon bei der Beschreibung der Reinigung des Chinochinolons angegeben. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt bildet es schöne hellgelbe Nadeln vom Schmp.  $292-293^{\circ}$ . Es löst sich sehr leicht und ohne Dissociation in Wasser zu blau fluorescirenden Lösungen, sehr schwer in Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_9N_2OCl$ .

Procente: Cl 15.27.

Gef. » » 15.18.

Platindoppelsalz,  $(C_{12}H_8N_2O)_2H_2PtCl_6$ . Diese Verbindung scheidet sich auf Zusatz von Platinchloridlösung zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes als schwerlöslicher, orangefarbener Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser erhält man schön ausgebildete, orangefarbene, glänzende, breite, rhombische Platten, welche im Capillarrohr bei  $248^{\circ}$  unter starkem Aufschäumen zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{18}N_4O_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 24.16.

Gef. » » 23.80.

Golddoppelsalz bildet aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt goldgelbe, flache Nadeln, welche bei  $236^{\circ}$  unter Rothfärbung und Zersetzung schmelzen.

Pikrat,  $C_{12}H_8N_2O, C_6H_5N_3O_7$ . Beim Vermischen von stark verdünnten alkoholischen Lösungen der Componenten krystallisirt das Salz in Gestalt glänzender, langer, verwachsener Nadeln aus. Es wurde aus viel Alkohol, in dem es schwerlöslich ist, umkrystallisirt. Das Salz schmilzt nach vorherigem Sintern bei  $238^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{11}N_5O_8$ .

Procente: C 50.82, H 2.59, N 16.47.

Gef. » » 51.01, » 3.02, » 15.76, 15.84.

Die etwas zu niedrig gefundenen Stickstoffwerthe rühren wahrscheinlich davon her, dass die Substanz sehr schwer verbrennlich ist.

*Reductionsversuche mit dem  $\alpha$ -Chinochinolon.*

Es ist schon in der Einleitung erwähnt worden, dass es weder durch Destillation über Zinkstaub noch durch Einwirkung von Phosphorchlorid gelang, vom Chinochinolin aus zu einem sauerstofffreien Körper zu gelangen.

Die über Zinkstaub im Wasserstoffstrom destillierte Substanz war theils ölig, theils krystallisirt und roch stark nach Acetamid. Durch wiederholtes Krystallisiren aus verdünntem Alkohol wurden daraus gelbe Nadeln von allen Eigenschaften des unveränderten  $\alpha$ -Chinochinolons gewonnen. Eine Kohlenstoffwasserstoffbestimmung derselben ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8N_2O$ .

Procente: C 73.47, H 4.08.

Gef. » » 73.38, » 4.38.

Eine zweite Substanz konnte nicht isolirt werden.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid wurde im offenen Gefäss bei einer bis auf  $150^{\circ}$  gesteigerten Temperatur ausgeführt, ausserdem wurde versucht, durch Erhitzen der Substanz mit Phosphoroxychlorid im Einschlussrohr bei  $210^{\circ}$  Chlorirung herbeizuführen. Bei der Zersetzung der Phosphorchloride mit Wasser und darauf folgendem Zusatz von Ammoniak wurde jedoch stets das Chinochinolon unverändert wiedergewonnen. Dass hierbei kein labiles Chlorproduct entsteht, welches durch Wasser in Chinochinolon hätte zurückverwandelt werden können, wurde dadurch bewiesen, dass die Reactionsflüssigkeit statt in Wasser in absoluten Alkohol gegossen wurde. Es krystallisirte dann das unveränderte salzsaure Chinochinolon vom Schmp.  $292-293^{\circ}$  quantitativ und in grosser Reinheit aus. Wäre ein schon durch Alkohol zersetzbares Chlorderivat entstanden,<sup>1)</sup> so hätte man wohl in diesem Falle *ms*-Aethoxychinolin erhalten müssen.

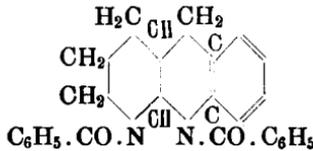
Kochen der alkoholischen Lösung des Chinochinolons mit Natriumamalgam im Ueberschuss verändert dasselbe nicht, auch metallisches Natrium (4—5 Atm. auf 1 Mol. Chinochinolon) führte in siedend alkoholischer Lösung keine Reduction herbei.

Eine Veränderung wurde erst beim Erhitzen des Chinochinolons (2.5 g) mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt  $127^{\circ}$  (8 g) und (2 g) amorphen Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf  $220-230^{\circ}$  erzielt. Das Rohr öffnete sich unter starkem Druck. Die mit Wasser verdünnte und filtrirte Flüssigkeit schied auf Zusatz von Alkali ein gelbes Oel ab, welches mit Aether extrahirt wurde. Da die Menge

<sup>1)</sup> Vgl. M. Schöpff, diese Berichte 26, 2596.

des Reactionsproductes nur gering war, so wurde das Oel in Wasser suspendirt und mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt. Es schied sich dabei eine halb feste gelbe Masse ab, welche beim Waschen mit sehr wenig Alkohol eine reinweisse krystallinische Substanz hinterliess. Dieselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in stark glänzenden, farblosen Blättchen oder breiten Nadeln vom Schmp.  $160^{\circ}$  erhalten. Eine Kohlenstoffwasserstoffbestimmung zeigte, obgleich die gefundene Kohlenstoffzahl wegen der geringen zu Gebot stehenden Substanzmenge etwas zu niedrig ausfiel, dass in ihr aller Wahrscheinlichkeit nach das

Dibenzoyloctohydro- $\alpha$ -chinchinolin,  
vorlag.



Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{24}N_2O_2$ .

Procente: C 78.79, H 6.06.

Gef. » » 77.97, » 6.22.

Hrn. Dr. Junghahn sage ich für die mir auch bei dieser Arbeit geleistete Unterstützung besten Dank.

### 34. C. Liebermann: Ueber Allofurfuracrylsäure.

(Vorgetr. in der Sitzung am 14. Januar v. Verf.)

In meiner Arbeit über die Allofurfuracrylsäure<sup>1)</sup> habe ich angegeben, dass es mir bis dahin nicht habe gelingen wollen, den Schmelzpunkt der letzteren Säure »schärfer als  $83-87^{\circ}$  zu erhalten; bei  $82^{\circ}$  begann meist eine Sinterung, während der Hauptschmelzpunkt bei  $86-87^{\circ}$  lag. Diese mangelnde Schärfe des Schmelzpunkts bei völlig scharfen Analysenzahlen schien mir eine Hindeutung darauf, dass kleine Mengen Furfuracrylsäure noch der Allosäure beigemischt sein möchten.

Mit grossen Mengen Allofurfuracrylsäure, die ich im Wesentlichen auf dem früher (l. c.) von mir angegebenen Wege darstellte, habe ich seitdem die Trennung von etwaigen Beimischungen in sehr verschiedener Weise versucht. So wurden systematische Trennungen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 283.