

614. E. Besthorn: Ueber die Reduction der Chinolinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 21. December.)

Bezugnehmend auf die vorstehende Mittheilung von Hrn. Prof. Koenigs theile ich im Folgenden die Resultate mit, die ich bei der Reduction der Chinolinsäure erhalten habe.

Soviel mir bekannt, sind in der Literatur über die Reduction von Pyridindicarbonsäuren nur die Versuche von Weidel¹⁾ und seinen Mitarbeitern, dann die Reduction der Phenyllutidindicarbonsäure von Kirchner²⁾ und endlich eine kurze Mittheilung von Auerbach³⁾ über die Reduction der Isocinchomeronsäure verzeichnet.

Weidel hat mit Natriumamalgam in wässriger alkalischer Lösung gearbeitet und erzielte dadurch eine Aufspaltung des Pyridinkerns unter Elimination des Stickstoffs. Die Chinolinsäure speciell wurde nach dieser Methode von Perlmutter⁴⁾ reducirt. Der genannte Forscher erhielt daraus das α - γ - δ -Butenyl- δ -oxytricarbonsäure- δ -lacton. Kirchner und Auerbach haben — nach der Methode, die Ladenburg bei der Reduction der Pyridinmonocarbonsäuren angewendet hat — in amyl- resp. äthylalkoholischer Lösung mit metallischem Natrium reducirt. Kirchner erhielt dabei die hexahydrirte Phenyllutidindicarbonsäure, während Auerbach bei der Reduction der Isocinchomeronsäure, wegen der Schwerlöslichkeit dieser Säure in Alkohol kein genügend charakterisirtes Reductionsproduct isoliren konnte.

Ich habe nun die letztere Reductionsmethode auf die Chinolinsäure angewandt und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

Zunächst reducirte ich die Chinolinsäure in amylalkoholischer Lösung mit Natrium. Hierbei wurde unter Kohlensäureabspaltung Hexahydronicotinsäure gebildet. Diese Reaction spielt sich in zwei Phasen ab. Zuerst wird aus der Chinolinsäure — in Folge der hohen Reactionstemperatur — die α -ständige Carboxylgruppe vom Pyridinkern losgelöst und die so gebildete Nicotinsäure wird dann durch den Einfluss des Reduktionsmittels zur Nipicotinsäure Ladenburg's⁵⁾ reducirt.

Dass die Abspaltung der Kohlensäure schon bei der Chinolinsäure und nicht bei der Hexahydrochinolinsäure erfolgt, konnte dadurch nachgewiesen werden, dass man Chinolinsäure längere Zeit in einer ziemlich concentrirten Lösung von Natrium in Amylalkohol

¹⁾ Monatshefte für Chemie 3, 603 und 13, 578.

²⁾ Diese Berichte 25, 2786.

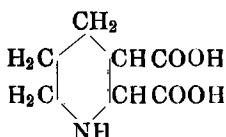
³⁾ Diese Berichte 25, 3493.

⁴⁾ Monatshefte für Chemie 13, 840.

⁵⁾ Diese Berichte 25, 2768.

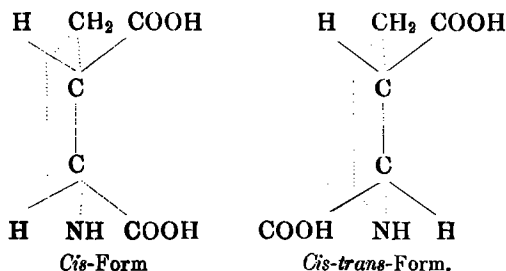
(ohne Gegenwart von metallischem Natrium) kochte. Die aus dem Reaktionsgemisch isolirte Säure zeigte nicht mehr die für die Chinolinsäure charakteristische Rothfärbung mit Eisenvitriol; sie war vollständig in Nicotinsäure umgewandelt. Wird dagegen die weiter unten beschriebene Hexahydrochinolinsäure einer gleichen Behandlung mit Natriumamylat ausgesetzt, so spaltet sie keine Kohlensäure ab, sondern erleidet eine Veränderung, von der später noch die Rede sein wird. In der Hexahydrochinolinsäure ist demnach die α -ständige Carboxylgruppe fester gebunden als in der Chinolinsäure.

In ganz anderer Weise verläuft die Reduction der Chinolinsäure, wenn man sie in äthylalkoholischer Lösung mit Natrium vornimmt. Hierbei ist die Reactionstemperatur keine so hohe, wie bei der Reduction mit Amylalkohol. In Folge dessen bleiben beide Carboxylgruppen intact und man erhält die hexahydrirte Chinolinsäure



Das Reactionsproduct ist aber kein einheitliches, sondern enthält zwei verschiedene Säuren von empirisch gleicher Zusammensetzung. Es besteht hier offenbar geometrische Isomerie und finden sich ganz ähnliche Verhältnisse vor, wie sie von Baeyer ¹⁾ in seiner Arbeit über die Reductionsproducte der Phtalsäure für die Hexahydroorthophtalsäure festgestellt hat.

Die Hexahydrochinolinsäure unterscheidet sich von der Hexahydroorthophtalsäure nur dadurch, dass an Stelle einer CH₂-Gruppe die NH-Gruppe steht. Die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome sind bei ihr also nicht wie bei der Hexahydroorthophtalsäure mit gleichen Atomgruppen verbunden, sondern mit ungleichen



Dieser letztere Umstand bedingt, dass bei der Hexahydrochinolinsäure nicht nur die *cis-trans*-Form, sondern auch die *cis*-Form optisch

¹⁾ Ann. d. Chem. 258, 145.

spaltbar sein muss. Die Hexahydrochinolinsäure muss also in 6 verschiedenen Formen existiren, nämlich in 2 inactiven und 4 activen.

Die Trennung der geometrisch isomeren Säuren geschah vermittlest ihrer Nitrosoverbindungen, von denen die eine in Wasser schwer löslich ist und auskrystallisirt, während die andere in Lösung bleibt. Die Nitrosoverbindungen wurden mit gasförmiger Salzsäure bei Wasserbadtemperatur zersetzt und es wurden so die salzsauren Salze der beiden Hexahydrosäuren erhalten. Aus den salzsauren Salzen wurden durch Behandeln mit kohlensaurem Silber die freien Säuren dargestellt. Die beiden Säuren unterscheiden sich durch ihre Schmelzpunkte und ihre Löslichkeit in Wasser. Die eine schmilzt bei 253° und ist in Wasser schwerer löslich als die andere, deren Schmelzpunkt bei 227° liegt. Durch Kochen der Säure vom niedrigeren Schmelzpunkt mit Natriumamylat und Amylalkohol am Rückflusskühler wird sie quantitativ in die Säure vom Schmelzpunkt 253° übergeführt. Demnach repräsentirt die Säure vom Schmelzpunkt 253° die beständigere Form und darf mit Rücksicht auf die Verhältnisse bei der Hexahydroorthoptalsäure, als die *cis-trans*-Form betrachtet werden¹⁾. Es ist mir ferner gelungen, diese letztere Säure und zwar vermittlest der Strychninsalze ihres Nitrosoderivates in optisch Active zu spalten. Versuche, die Säure vom Schmelzpunkt 227° mit Hilfe ihrer Cinchoninsalze in optisch Isomere zu zerlegen, hatten keinen Erfolg. Doch sollen diese Versuche mit den Alkaloidsalzen der Nitrosoverbindung dieser Säure wiederholt werden.

Die Hexahydrochinolinsäure ist eine einbasische Säure. Wird aber in die NH-Gruppe die negative NO eingeführt, so erhält man die zweibasische Nitrososäure. Durch Esterificirung mit Salzsäure und Alkohol werden Dialkyläther erhalten. Die Hexahydrochinolinsäure zeigt also in diesen Beziehungen genau dasselbe Verhalten, wie es Skraup²⁾ bei der Cincholoiponsäure festgestellt hat.

Experimenteller Theil.

Nipicotinsäure aus Chinolinsäure.

2 g Chinolinsäure wurden in 160 ccm absolutem Amylalkohol gelöst und in die Lösung 15 g Natrium eingetragen. Die Masse wird so lange am Rückflusskühler im Sieden erhalten, bis alles Natrium gelöst ist. Dann lässt man abkühlen und versetzt nach und nach unter beständiger Kühlung mit 70 g (38 pCt.) Salzsäure. Vom ausgeschiedenen Chlornatrium saugt man ab, kocht letzteres mehrere Male mit Alkohol aus und destillirt von den vereinigten Auszügen

¹⁾ Versuche über die Anhydridbildung, welche noch gemacht werden sollen, werden dies endgültig entscheiden.

²⁾ Monatsh. für Chem. 9, 786.

den Alkohol im Vacuum ab. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, von etwas Harz abfiltrirt und auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Ausscheidung des Chlornatriums eingeengt. Setzt man nun (in der Wärme) überschüssige Nitritlösung zu, so scheidet sich die Nitrosnipecotinsäure als hellbraunes Oel aus. Durch mehrmaliges Ausäthern entzieht man es der wässrigen Salzlösung. Das nach dem Verjagen des Aethers zurückbleibende Oel wird mit wenig Wasser versetzt und unter Erwärmen auf dem Wasserbad gasförmige Salzsäure eingeleitet.

Es entweichen anfangs rothe Dämpfe und nach einiger Zeit erstarrt der Gefässinhalt zu einer krystallinischen Masse. Nach dem Reinigen schmolzen diese Krystalle unter Bräunung und Gasentwicklung gegen 235° .

Das Platindoppelsalz wurde in wohl ausgebildeten orangerothen Krystallen erhalten und zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren und Trocknen bei 110° den Schmelzpunkt $219-220^{\circ}$ (unter Gasentwicklung).

Analyse: Ber. für $(C_6H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 29.19.

Gef. » » 29.07.

Das Goldsalz zeigte die von Ladenburg angegebene Krystallform und schmolz unter Zersetzung bei 194° .

Hexahydrochinolinsäure.

10 g Chinolinsäure werden in 500 ccm absolutem Aethylalkohol gelöst und diese Lösung wird langsam auf 100 g in Scheiben geschnittenes Natrium gegossen, welches sich in einem mit Rückflusskühlung verbundenen Rundkolben befindet. Zum Schluss wird, um vollends alles Natrium in Lösung zu bringen, noch kurze Zeit im Oelbad erwärmt.

Die Reaktionsmasse lässt man erkalten und fügt dann unter beständiger Kühlung 450 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) nach und nach hinzu. Vom Chlornatrium wird abgesaugt und letzteres 4 bis 5 Mal mit Alkohol ausgekocht. Der Alkohol wird von den vereinigten Filtraten im Vacuum abdestillirt. Den schwach braun gefärbten Destillationsrückstand löst man in Wasser, befreit ihn durch Filtration von etwas Harz und dampft ihn auf dem Wasserbad bis zur Krystallisation des Chlornatriums ein. Hierauf werden ungefähr 50—60 ccm einer Nitritlösung (1:5) in kurzen Zwischenpausen zugesetzt. Es wird dabei Sorge getragen, dass die Flüssigkeit immer heiss bleibt und überschüssige Salzsäure enthält. Die ganze Operation (das Nitrosiren) dauert etwa 10 Minuten. Zu langes Erwärmen ist nicht rathsam, da dabei leicht Zersetzung der Nitrososäuren eintritt. Nachdem alles Nitrit zugesetzt ist, scheidet sich gewöhnlich eine geringe

Menge gelben Harzes aus. Von diesem wird abfiltrirt und dem Filtrat werden durch fünfmaliges Ausschütteln mit viel Aether die Nitrososäuren entzogen. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt ein hellbraunes dickflüssiges Oel zurück, welches, nachdem man es in 2 bis 3 ccm heissem Wasser gelöst hat, beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Dieser Krystallbrei enthält die Nitrosoverbindungen der beiden isomeren Hexahydrochinolinsäuren und zwar die eine in fester krystallinischer, die andere in flüssiger Form.

I. Schwerer lösliche krystallinische Nitrosohexahydrochinolinsäure.

Die Krystalle werden durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, ein paar Mal mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und dann auf Porcellan gestrichen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus wenig Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle erhält man die Verbindung fast weiss.

Die bei 100° getrocknete Substanz schmolz unter Bräunung und Zersetzung ziemlich scharf bei 154°. In heissem Wasser ist die Nitrososäure leicht löslich und kann daraus beim langsamen Erkalten in grossen derben, meist etwas gefärbten Krystallen erhalten werden. Aus 10 g Chinolinsäure wurden in der Regel 3 g dieser Nitrososäure gewonnen.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}N_2O_5$.

Procente: C 41.58, H 4.95, N 13.86.

Gef. » » 41.36, » 5.42, » 13.93.

In Alkohol ist der Körper leicht löslich, schwerer in Aether und Benzol. Die Säure zeigt in eclatanter Weise die Liebermann'sche Reaction; ihre wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine Rothfärbung und darauffolgende Ausscheidung eines voluminösen, schwach braun gefärbten Niederschlags. Die Nitrosohexahydrochinolinsäure ist zweibasisch, wie dies durch die Analyse ihres Baryt- und Silbersalzes dargethan werden konnte.

Barytsalz. Das Barytsalz ist in Wasser ungemein leicht löslich und wurde nur als eine im Vacuum eingetrocknete glasartige Masse erhalten, wenn man die durch Kochen der Nitrososäure mit kohlen-saurem Baryt und vom überschüssigen Baryt abfiltrirte Lösung im Vacuum eindunstete.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_5Ba + 2aq.$

Procente: Ba 40.65, H_2O 9.66.

Gef. » » 39.22, » 8.89.

Das Salz enthält demnach 2 Mol. Krystallwasser, die sich aber selbst bei einer Temperatur von 170° noch nicht ganz austreiben lassen, daher auch die ungenauen Analysenzahlen.

Silbersalz. Das Silbersalz wurde aus der wässrigen Lösung des Barytsalzes durch Zusatz von salpetersaurem Silber als weisses krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver ausgefällt.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_5Ag_2$.

Procente: Ag 51.92.

Gef. » » 51.28.

Optische Spaltung der Nitrosohexahydrochinolinsäure (Schmp. 154°).

Die wässrige Lösung der Nitrososäure wurde mit überschüssigem fein gepulvertem Strychnin gekocht. Vom ungelöst gebliebenen Strychnin wurde abfiltrirt und erkalten gelassen. Es schied sich eine reichliche Menge des gut krystallisirenden, in kaltem Wasser schwer löslichen Strychninsalzes aus. Das einmal aus Wasser umkrystallisirte Salz schmolz nach dem Trocknen bei 100° über 250° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit zusammen. Aus diesem Salz wurde durch Natronlauge das Strychnin ausgefällt und abfiltrirt. Das Filtrat zeigte deutliche Linksdrehung. Darauf wurden die Mutterlaugen des Strychninsalzes mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, vom ausgeschiedenen Strychnin abfiltrirt und das Filtrat im Polarisationsapparat untersucht. Es zeigt ausgesprochene Rechtsdrehung.

Durch Ansäuern der alkalischen Lösungen wurden die freien optisch activen Nitrososäuren und aus diesen durch Zersetzen mit gasförmiger Salzsäure die entsprechenden salzsauren Hexahydrochinolinsäuren dargestellt. Die Lösungen der letzteren drehten entgegengesetzt, wie die zugehörigen Nitrosoderivate. Es zeigte sich kaum ein Unterschied in Schmelzpunkt und Wasserlöslichkeit zwischen den optisch activen Formen dieser Verbindungen und ihrer racemischen Form. Die optische Spaltung soll jedoch — sobald mehr Material zur Verfügung steht — noch einmal genauer ausgeführt und die Resultate derselben in einer späteren Abhandlung mitgetheilt werden.

Salzsaure Hexahydrochinolinsäure (Schmp. 221°).

Die Nitrososäure (Sdp. 154°) wird mit wenig Wasser überschichtet und unter Erwärmen im Wasserbad gasförmige Salzsäure eingeleitet. Sobald die anfangs auftretenden rothen Dämpfe vollständig durch entweichende Salzsäure verdrängt sind, ist die Zersetzung beendet. Die schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit wird zur Trockne gedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Thierkohle entfärbt. Das Filtrat wird wiederum eingeengt und in die stark concentrirte Lösung unter Eiskühlung Salzsäure eingeleitet. Dabei scheidet sich das salzsaure Salz der Hexahydrochinolinsäure in feinen rein weissen Nadelchen aus. Dieselben sind in Wasser spielend leicht löslich und lösen sich auch in concentrirter Salzsäure viel leichter als das später zu beschreibende salzsaure Salz der isomeren Hexahydrochinolinsäure. Die wässrige Lösung der salzsauren Hexahydrochinolinsäure giebt mit Kupfervitriol keine Fällung, ebenso erzeugt Phosphorwolframsäure in ihrer mit Salzsäure angesäuerten Lösung keinen

Niederschlag ¹⁾. Nach dem Trocknen bei 110° schmolz das Salz unter starker Gasentwicklung bei 221°.

Goldsalz: Durch Versetzen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des salzsauren Salzes mit überschüssigem Goldchlorid und Verdunstenlassen im Exsiccator über Schwefelsäure wurden grosse wohl ausgebildete Krystalle des Golddoppelsalzes erhalten. Dasselbe ist krystallwasserhaltig. Eine lufttrockne Probe schmolz schon etwas über 100°, während das vorher im Dampfschrank getrocknete Salz erst bei 185° schmolz.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}NO_4AuCl_4 + 1 aq.$

Procente: Au 37.09.

Gef. » » 37.45.

Kocht man das Goldsalz in neutraler Lösung, so scheidet sich nach einiger Zeit ein schwarzer Niederschlag von metallischem Gold aus, wobei ein eigenthümlicher Geruch zu bemerken ist. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung bleibt beim Kochen klar.

Salzsaurer Hexahydrochinolinsäuredimethyläther.

Das salzsaure Salz der Hexahydrochinolinsäure (Sdp. 221°) wurde mit Methylalkohol überschichtet und bei Wasserbadtemperatur 10—12 Stunden Salzsäure eingeleitet. Dann wurde der Alkohol verdampft und der trockne Salzurückstand mit einer concentrirten kalten Potaschelösung behandelt. Das ausgeschiedene Oel wurde in Aether aufgenommen und die Aetherlösung mit kohlensaurem Kali getrocknet. Das nach dem Verjagen des Aethers zurückbleibende Oel wurde mit wenig Methylalkohol versetzt, in diese Lösung wurde trocknes Salzsäuregas eingeleitet und hierauf mit einem Ueberschuss von trockenem Aether das salzsaure Salz des Dimethyläthers ausgefällt. Das bei 100° getrocknete Salz schmolz unter Zersetzung bei 166—167°. Ein krystallisirtes Platinsalz konnte wegen der leichten Löslichkeit desselben nicht erhalten werden. Mit Phosphorwolframsäure entsteht in der wässrigen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Salzes ein dichter weisser Niederschlag.

Hexahydrochinolinsäure (Schmp. 253°).

Das salzsaure Salz der Hexahydrochinolinsäure (Sdp. 221°) wurde in der Kälte mit überschüssigem kohlensauren Silber behandelt. In das Filtrat vom Chlorsilber wurde — zur Entfernung von etwas in Lösung gegangenen Silber — Schwefelwasserstoff eingeleitet. Um vom Schwefelsilber besser filtriren zu können, wurde die Flüssigkeit erwärmt und mit Thierkohle versetzt. Das klare Filtrat vom Schwefelsilber wurde stark eingedampft. Beim Erkalten schieden sich derbe

¹⁾ In der mit Salzsäure angesäuerten wässrigen Lösung von Chinolinsäure ruft Phosphorwolframsäure eine weisse Fällung hervor.

weisse Krystalle der freien Hydrosäure aus, deren Schmelzpunkt bei 253° (unter Gasentwicklung) lag. In kaltem Wasser ist die Säure viel schwerer löslich als die isomere Säure vom Schmelzpunkt 227° . Alkohol und andere organische Lösungsmittel lösen sie kaum. Die mit ein paar Tropfen Schwefelsäure versetzte wässrige Lösung der Hexahydrosäure lässt auf Zusatz von Permanganat lange Zeit die Farbe des letzteren unverändert.

II. Leicht lösliche Nitrosohexahydrochinolinsäure.

Salzsaure Hexahydrochinolinsäure (Schmp. 239°)

Der flüssige Theil des oben erwähnten Krystallbreis enthält die isomere Nitrosohexahydrochinolinsäure. Letztere wurde aber nicht isolirt, sondern es wurde in die syrupöse hellbraun gefärbte Flüssigkeit, wie sie von den Krystallen abgesaugt worden war, direct bei Wasserbadtemperatur gasförmige Salzsäure eingeleitet. Dabei entwichen wieder anfangs rothe Dämpfe und dann begann sich das salzsaure Salz der Hexahydrochinolinsäure schon in der Wärme krystallinisch auszuscheiden. Als Salzsäuredämpfe in Strömen entwichen, wurde aus dem Wasserbad herausgenommen und nun unter Eiskühlung Salzsäure bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und durch Waschen mit gekühlter concentrirter Salzsäure fast weiss erhalten. Durch Lösen in wenig Wasser und nochmaliges Ausfällen mit gasförmiger Salzsäure bekommt man die Verbindung in schönen weissen Kryställchen, welche bei 239° unter Gasentwicklung schmelzen. Aus 10 g Chinolinsäure wurden 4 g dieses Salzes erhalten (ohne Mutterlaugen). Prächtig ausgebildete Krystalle dieses Salzes entstanden, als man seine Lösung in Salzsäure eindampfte und dann langsam erkalten liess.

Die salzsaure Hexahydrochinolinsäure unterscheidet sich von der schon beschriebenen Isomeren, ausser durch den Schmelzpunkt, durch ihre Schwerlöslichkeit in concentrirter Salzsäure, so dass man darauf auch eine Trennungsmethode beider Säuren gründen kann. Kupfervitriol ruft in der wässrigen Lösung des Salzes keine Fällung hervor, ebenso erzeugt Phosphorwolframsäure in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung keinen Niederschlag. In Alkohol ist das Salz schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_7H_{11}NO_4 \cdot HCl$.

Procente: C 40.09, H 5.72, Cl 16.94.

Gef. » » 40.33, » 5.98, » 16.87.

Golddoppelsalz: Dieses ist in Wasser schwerer löslich als das der isomeren Säure. Es krystallisirt in grossen, gut ausgebildeten Krystallen, welche kein Krystallwasser enthalten, und schmilzt unter Zersetzung bei 195° .

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}NO_4AuCl_4$.

Procente: Au 38.40.

Gef. » » 38.19.

Beim Kochen der neutralen Lösung des Goldsalzes scheidet sich metallisches Gold ab.

Salzsaurer Hexahydrochinolinsäuredimethyläther.

Derselbe wurde gerade so dargestellt, wie der der isomeren Säure. Er schmolz unter Zersetzung bei $189 - 190^\circ$; sein Platindoppelsalz wurde in schönen Krystallen erhalten.

Salzsaurer Hexahydrochinolinsäurediäthyläther.

Dieser schmilzt bei $204 - 205^\circ$ unter Zersetzung, sein Platindoppelsalz ist leicht löslich und wurde nicht krystallisiert erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{20}NO_4Cl$.

Procente: Cl 13.37.

Gef. » » 13.30.

Mit Phosphorwolframsäure giebt, sowohl die wässrige, mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Dimethyl-, als auch die des Diäthyläthers einen dichten weissen Niederschlag. Die freien Aether stellen farblose Oele dar, welche mit Schwefelkohlenstoff reagiren und deren wässrige Lösungen alkalische Reaction zeigen.

Hexahydrochinolinsäure (Schmp. 227°).

Diese Säure wurde gerade so aus der salzsauren Hexahydrochinolinsäure (Sdp. 239°) dargestellt, wie es bei der isomeren Säure angegeben worden ist. Die freie Säure wurde nicht krystallisiert erhalten, da sie in Wasser zu leicht löslich ist. Man erhält sie beim vollständigen Eindampfen ihrer wässrigen Lösung als glasige Masse, deren Zersetzungspunkt bei 227° liegt. In Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung der Säure entfärbt Permanganat erst nach längerem Stehen.

Kalksalz: Dasselbe wurde folgendermaassen dargestellt: Die freie Säure wurde mit überschüssigem kohlensauren Kalk gekocht und dann bis zur alkalischen Reaction Kalkwasser zugegeben. Der überschüssige Kalk wurde durch Einleiten von Kohlensäure und darauf folgendes Kochen ausgefällt. Das Filtrat vom kohlensauren Kalk wurde stark eingedampft und dann mit Alkohol versetzt. Dabei schied sich das Kalksalz in feinen weissen Nadelchen aus.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}N_2O_8Ca + 5 aq.$

Procente: Ca 10.41, H_2O 18.99.

Gef. » » 10.11, » 19.25.

Das Salz enthält 5 Mol. Krystallwasser, welche bei 105° entweichen; in Wasser ist es äusserst leicht löslich. Ein Versuch, durch

Zusatz von salpetersaurem Silber zur concentrirten wässrigen Lösung des Kalksalzes ein Silbersalz zu gewinnen, scheiterte an der leichten Löslichkeit des letzteren.

Ueberführung der salzsauren Hexahydrochinolinsäure vom Schmp. 239° in die salzsaure Hexahydrochinolinsäure vom Schmp. 221°.

1 g salzsaure Hexahydrochinolinsäure Sdp. 239° wurde in eine Auflösung von 8 g Natrium in 80 ccm absol. Amylalkohol eingetragen und 5—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Darnach wurde nach früher angegebener Methode die Säure in Form ihres Nitrosoderivates wieder isolirt. Letzteres wurde krystallinisch erhalten und hatte den Schmp. 154°. Das salzsaure Salz aus dieser Nitrososäure schmolz bei 221°. Demnach ist die salzsaure Hexahydrochinolinsäure vom Schmp. 239° bei dieser Behandlung vollständig in das chlorwasserstoffsäure Salz der isomeren Hexahydrosäure vom Schmp. 221° übergeführt worden.

615. C. Paal und H. Jänicke: Ueber Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 21. December.)

Erhitzt man Amidosulfonsäure mit überschüssigem Anilin, so entsteht, wie der Eine von uns kürzlich gezeigt hat¹⁾, durch Umlagerung des zuerst gebildeten amidosulfonsauren Anilins das Ammonsalz der Phenylsulfaminsäure: $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{NH}_4$.

In analoger Weise reagirt, wie ebenfalls an gleicher Stelle schon mitgetheilt, das Phenylhydrazin unter Bildung von phenylhydrazidosulfonsaurem Ammon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{NH}_4$.

Um die Allgemeinheit der Reaction festzustellen, haben wir Amidosulfonsäure mit *o*- und *p*-Toluidin, α -Naphthylamin und zwei asym. Hydrazinen, dem Methylphenyl- und Diphenylhydrazin erhitzt. Die Säure reagirte auf sämtliche Basen mit Ausnahme des Diphenylhydrazins in glatter Weise unter Bildung der entsprechenden sulfaminsauren Salze. Der Misserfolg bei dem letztgenannten Hydrazin muss auf dessen relativ schwache Basicität und seine geringe Beständigkeit bei höherer Temperatur zurückgeführt werden.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1241.