

Dass geringe Mengen Schwefelsäure unschädlich sind, beweisen folgende Analysen:

20 ccm der ersten Lösung, mit 20 ccm Zinksulfat und 5 Tropfen ca. 20-procentiger Schwefelsäure erhitzt, verbrauchten zur Titrirung des abgeschiedenen Braunsteins:

12.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat, entsprechend 0.07811 g H_3PO_3 .

20 ccm der zweiten Lösung, 20 ccm Zinksulfat, 5 Tropfen Schwefelsäure verbrauchten:

25.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat, entsprechend 0.1581 g H_3PO_3 .

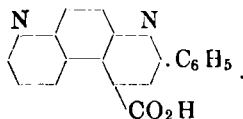
Anorganisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

478. C. Willgerodt und Siegfried Jablonski:
Ueber Chino-*p*:*a*-*a*-phenyl- und Chino-*p*:*a*-*a*-methyl-Chinolin- γ -carbonsäure¹⁾ und Derivate derselben.

(Eingegangen am 10. October.)

O. Doebner²⁾ stellte schon seit dem Jahre 1887 durch directe Combination primärer aromatischer Amine mit Aldehyden und Brenztraubensäure α -Alkyl- γ carbonsäuren der Chinoline dar. — Wir haben die Doebner'sche Synthese auf das *p*-Amidochinolin angewandt und sind so zu Chino-*p*:*a*-*a*-alkylchinolin- γ -carbonsäuren gelangt, von denen wir auch Derivate dargestellt haben.

Chino-*p*:*a*-*a*-phenylchinolin- γ -carbonsäure,



Zur Darstellung der Chino-*p*:*a*-*a*-phenylchinolin- γ -carbonsäure wurden je 33 g *p*-Amidochinolin, gelöst in 500 ccm absolutem Alkohol, langsam mit einer Lösung, bestehend aus 20 g Brenztraubensäure, 24 g Benzaldehyd und 500 ccm absolutem Alkohol, vereinigt und darauf 6 Stunden in einem geräumigen Kolben mit langem Rückflusskühler auf einem Dampfbade erhitzt. — Zur Reinigung wird die aus der Lösung ausfallende Säure so lange mit Alkohol gewaschen, bis derselbe farblos abläuft, darauf führt man sie in ihr Natriumsalz über und fällt aus der heissen, wässrigen Lösung desselben die Chino-*p*:*a*-*a*-phenylchinolin- γ -carbonsäure mit Salzsäure aus. So gewonnen, stellt die Säure ein gelbliches mikrokristallinisches Pulver dar, das bei

¹⁾ Chemiker-Zeitung 24 [1900], No. 29 und No. 41.

²⁾ Diese Berichte 20, 277; Ann. d. Chem. 242 etc.

290° (uncorr.) schmilzt. In Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol etc. ist diese Verbindung unlöslich; leicht löslich dagegen in Ammoniak, Kali- und Natron-Lauge.

$C_{19}H_{19}N_2O_2$. Ber. C 76.00, H 4.00, N 9.33.

Gef. » 75.79, » 4.07, » 9.46.

Halogenalkyle vermag die Chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure nicht zu addiren, sie bildet aber Salze mit Basen und Säuren.

Das Natriumsalz wird erhalten, wenn man Natronlauge mit der Säure neutralisirt, die Lösung zur Trockne verdampft, den Rückstand in Alkohol löst und zu der erhaltenen Lösung Aether bis zur entstehenden Trübung hinzusetzt. Nach längerem Stehen eines solchen Gemisches fällt das Salz in feinen, weissen, wasserfreien Nadeln aus; dasselbe ist leicht löslich in Alkohol und Wasser.

$C_{19}H_{11}N_2O_2Na$. Ber. Na 7.14. Gef. Na 7.09.

Das Kaliumsalz wird ganz analog wie das Natriumsalz dargestellt; es krystallisirt in weissen, wasserfreien Nadeln, ist hygroskopisch und löst sich in Wasser und Alkohol.

$C_{19}H_{11}N_2O_2K$. Ber. K 11.54. Gef. K 11.52.

Das Baryumsalz wird in der Weise gewonnen, dass man in eine heisse, wässrige Lösung von Aetzbaryt einen Ueberschuss der Säure einträgt und die Salzlösung von der festen, ungelösten Säure abfiltrirt.

Beim Erkalten scheidet sich das Baryumsalz aus dem Filtrat in Form seidenglänzender Nadeln aus. Beim Erhitzen auf 110° verliert es Wasser.

$(C_{19}H_{11}N_2O_2)_2Ba$. Ber. Ba 18.64. Gef. Ba 18.55.

Das Silbersalz fällt in Form eines weissen, amorphen Niederschlages aus, wenn man die Natriumsalzlösung mit Silbernitrat versetzt. Das Salz färbt sich am Lichte bald dunkel.

$C_{19}H_{11}N_2O_2Ag$. Ber. Ag 26.53. Gef. Ag 26.34.

Das Kupfersalz fällt als amorpher, gelblich-grüner Niederschlag aus, wenn man die wässrige Natriumsalzlösung mit Kupfersulfatlösung versetzt.

$(C_{19}H_{11}N_2O_2)_2Cu$. Ber. Cu 9.53. Gef. Cu 9.13.

Platindoppelsalz der Chino-*p*:*a*-*α*-phenyl-*γ*-carbonsäure. Zur Gewinnung desselben löse man die Säure und das Platinchlorid in concentrirter Salzsäure auf und vereinige die Lösungen; das Platindoppelsalz fällt alsdann sofort in Form eines braunen, krystallinischen Niederschlages aus.

$(C_{19}H_{12}N_2O_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 19.23. Gef. Pt 19.12.

Kocht man die Säure mit wenig heissem Wasser und fügt concentrirte Salpetersäure hinzu, bis Lösung eintritt, so fällt beim Erkalten das salpetersaure Salz, das 2 Moleküle Salpetersäure enthält, in Form glänzender, gelber Blättchen aus. Beim Erwärmen mit

Wasser zerfällt das Salz in seine Bestandtheile, und es lässt sich alsdann die Salpetersäure nach dem Filtriren titriren.

$C_{19}H_{12}N_2O_2 \cdot 2HNO_3$. Ber. HNO_3 29.57. Gef. HNO_3 30.22.

Das saure Sulfat entsteht, wenn man die Chino-*p*:*α*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure in concentrirter Schwefelsäure auflöst und die Lösung der Krystallisation überlässt. Die so entstehenden Krystalle stellen rosaroth Würfel dar, die beim Behandeln mit Wasser in ihre Bestandtheile zerfallen.

$C_{19}H_{12}N_2O_2 \cdot 2H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 39.76. Gef. H_2SO_4 39.63.

Die Ester der Chino-*p*:*α*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure lassen sich nur in der Weise darstellen, dass man das Silbersalz der Säure mit den Jodalkylen kocht. — Der Methylester wurde erst durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Thierkohle rein erhalten. Er krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 158° (uncorr.) schmelzen.

$C_{20}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 76.43, H 4.46.

Gef. » 76.09, » 4.54.

Der Aethylester krystallisirt aus Alkohol und Aether in glänzenden, farblosen Nadeln, die bei 146° (uncorr.) schmelzen.

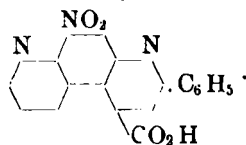
$C_{21}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 76.83, H 4.88.

Gef. » 76.37, » 5.16.

Jodäthylat des Aethylesters. Erhitzt man den Ester einige Stunden mit Jodäthyl im Einschlussrohr, so entsteht das Jodäthylat. Zur Reinigung desselben muss die alkoholische Lösung mit Thierkohle gekocht werden. Das reine Additionsproduct krystallisirt in feinen, grünlich-gelben Nadeln, die den Schmp. 225° (uncorr.) besitzen.

$C_{21}H_{16}N_2O_2 \cdot C_2H_5J$. Ber. J 26.24. Gef. J 26.10.

o-Nitrochino-*p*:*α*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure,



Die Chino-*p*:*α*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure wurde in der Weise nitriert, dass 15 g derselben in wenig concentrirter Schwefelsäure aufgenommen und darauf in eine Mischung von 90 g rauchender Schwefelsäure und 45 g rauchender Salpetersäure eingetragen und zum Sieden erhitzt wurden. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches giesse man dasselbe in viel Wasser und reinige die so erhaltene Nitrosäure über das Natriumsalz. Die *o*-Nitrochino-*p*:*α*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure ist eine hellgelbe, mikrokrystallinische Substanz, die bei 310° (uncorr.) schmilzt. In den indifferenten Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Aether, Benzol etc., ist sie unlöslich.

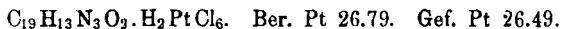
$C_{19}H_{11}N_3O_4$. Ber. N 12.17. Gef. N 12.08.

o-Amidochino-*p*:*a*-*a*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure,
 $C_{19}H_{13}N_3O_2$.

Die Reduction der vorstehenden Nitrosäure zur Amidosäure verläuft äusserst glatt, wenn man 15 g Nitrosäure mit 17 g Salzsäure unter Schütteln vermischt und darauf mit einer Lösung von 27 g Zinnchlorür in 15 g 40-procentiger Salzsäure vereinigt. Die Reaction erfolgt sofort unter starker Wärmeentwicklung, wobei sich die entstehende Säure auflöst. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches krystallisirt das Zinndoppelsalz der Amidosäure in chocoladenbraunen, durchsichtigen Blättchen aus. — Um die freie Säure zu gewinnen und vollständig von Zinnchlorid zu trennen, behandle man das Zinndoppelsalz mit sehr concentrirter Natronlauge, von welcher die Zinnsäure gelöst, das Natriumsalz der Amidosäure aber ausgeschieden wird. Man trennt dasselbe von der Lösung des Alkalis und Stannats und löst das rückständige Salz, ohne es mit Wasser auszuwaschen, in der eben genügenden Menge Salzsäure. Aus dieser Lösung fälle man mittels Kupfersulfatlösung das Kupfersalz, wasche dasselbe mit Wasser gut aus, koche es mit Natronlauge, enge schliesslich die Lösung des entstehenden Natriumsalzes ein und überlasse dieselbe der Krystallisation. Aus dem Natriumsalz vermag man die freie Säure dadurch abzuscheiden, dass man es in sehr wenig Wasser löst und behutsam mit der genügenden Menge Salzsäure versetzt.

Die *o*-Amidochino-*p*:*a*-*a*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure ist gelb und fein krystallinisch; sie schmilzt bei 293° (uncorr.). In Alkohol ist sie schwer löslich; da sie sauren und basischen Charakter hat, so löst sie sich leicht unter Salzbildung in Alkalien und Säuren auf.

Das Platindoppelsalz fällt als krystallinisches Pulver aus, wenn zu einer salzsauren Lösung der Amidosäure Platinchlorid hinzugefügt wird.



o-Oxychino-*p*:*a*-*a*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure.

Diese Säure wurde aus der Amidosäure über die Diazoverbindung dargestellt. Sie wurde gereinigt mit Hilfe des Natriumsalzes, das umkrystallisirt und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt wurde. — Auch die Oxyssäure ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und allen übrigen, indifferenten Lösungsmitteln unlöslich.



o-Chlorchino-*p*:*a*-*a*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure.

Bei der Darstellung dieser Verbindung löse man die Amidosäure in concentrirter Salzsäure, versetze die Lösung mit der berechneten Menge Kupferchlorür, gelöst in concentrirter Salzsäure, und tröpfele zu dieser Mischung langsam und unter sorgfältiger Kühlung so lange

Natriumnitritlösung, bis dauernd ein Ueberschuss an salpetriger Säure vorhanden ist. Darauf lasse man das Reaktionsgemisch zwei Stunden stehen und erhitze es alsdann, bis sämtlicher Stickstoff entwichen ist. Um die gechlorte Säure vollständig zu gewinnen, ist es nothwendig, die concentrirte Salzsäure der Lösung stark mit Wasser zu verdünnen. Die sich ausscheidende *o*-Chlorchino-*p*:*a*-*a*-phenylchinolin- γ -carbonsäure wird nach dem Abfiltriren gut mit Wasser gewaschen und über das Natriumsalz gereinigt; sie stellt ein gelbes, fein krystallinisches Pulver dar, das sich mit der Zeit dunkler färbt; ihr Schmelzpunkt liegt bei 289° (uncorr.); in Alkohol ist sie schwer löslich.

$C_{13}H_{11}ClN_2O_2$. Ber. Cl 10.61. Gef. Cl 10.40.

o-Bromchino-*p*:*a*-*a*-phenylchinolin- γ -carbonsäure.

Um diese Säure zu gewinnen, wurden je 3 g der Amidosäure in 10 g Schwefelsäure, verdünnt mit 20 g Wasser, gelöst und unter guter Kühlung so lange mit Natriumnitritlösung behandelt, bis ein Ueberschuss an salpetriger Säure deutlich nachzuweisen war. Nachdem die so erhaltene Lösung eine Stunde gestanden hatte, wurde sie in eine Kupferbromürlösung¹⁾ eingetragen und so lange erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhörte. Die bromirte Säure scheidet sich bei dieser Operation aus; in heissem Alkohol ist sie löslich. Dampft man solche Lösungen ungefähr auf die Hälfte ein, so krystallisirt die Säure in gelben Krusten aus. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 283° (uncorr.).

$C_{13}H_{11}BrN_2O_2$. Ber. Br 21.11. Gef. Br 20.82.

o-Jodchino-*p*:*a*-*a*-phenylchinolin- γ -carbonsäure.

Die *o*-Jodchino-*p*:*a*-*a*-phenylchinolin- γ -carbonsäure repräsentirt ein gelblich-weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 272° (uncorr.) liegt. In kochendem Alkohol löst sie sich nur wenig. In anderen indifferenten Lösungsmitteln ist sie unlöslich. — Bei der Darstellung dieser Verbindung löse man die Amidosäure in verdünnter Salzsäure auf, versetze die Lösung nur mit einem geringen Ueberschuss von Jodkalium und kühle sie äusserlich mit Eis; darauf lasse man tropfenweise so lange Natriumnitritlösung hinzufliessen, bis Jodkaliumstärkepapiert gebläut wird. Nach zweistündigem Stehen erhitze man das Reaktionsgemisch, bis aller Stickstoff entwichen ist. Während des Kochens scheidet sich die jodirte Säure in Flocken aus; sie wird über ihr Natriumsalz gereinigt; bei

¹⁾ Zur Darstellung der Kupferbromürlösung wurden 6 g Kupfersulfat und 18 g Bromkalium in 40 g Wasser gelöst, die Lösung mit 6 g concentrirter Schwefelsäure und 5 g Kupferspähen versetzt und darauf am Rückflusskühler bis zur Entfärbung erhitzt.

der Umsetzung desselben mit Salzsäure hat man Eis hinzuzufügen, um Verharzung zu vermeiden.

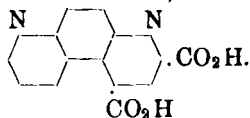
$C_{19}H_{11}N_2O_2$. Ber. J 29.81. Gef. J 29.52.

Stellungsnachweis für die Nitrogruppe in der nitrirten
Chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure.

Da es von vornherein sehr wahrscheinlich war, dass bei der Nitrirung der Chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure die Nitrogruppe die Orthostellung in demjenigen Chinolinkern der Säure besetzen würde, der mit keiner Carboxylgruppe verknüpft ist, so wurde, da das Bromatom in der oben beschriebenen Bromchino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure dieselbe Stellung inne hat, wie die Nitrogruppe in der Nitrosäure, das *o*-Brom-*p*-amidochinolin mit Brenztraubensäure und Benzaldehyd der Doebner'schen Synthese unterworfen und dabei in der That eine *o*-Bromchino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure erhalten, die mit der aus der Amidosäure dargestellten identisch ist. Ihr Schmelzpunkt lag bei 285° (uncorr.).

$C_{19}H_{11}BrN_2O_2$. Ber. Br 21.11. Gef. Br 20.89.

Chino-*p*:*a*-chinolin-*α*-*γ*-dicarbonsäure,



Wird die Chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kalium behandelt, so wird die Phenylgruppe aboxydirt und man erhält eine Dicarbonsäure.

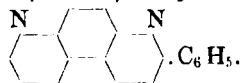
Zum Zweck der Oxydation löse man die Chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure in einem grossen Ueberschuss von Natronlauge und verdünne mit Wasser. Diese Lösung beschrifte man so lange mit kleinen Mengen einer Kaliumpermanganatlösung, bis die Rothfärbung nach längerem Stehen der Flüssigkeit nicht mehr verschwindet. Der Ueberschuss des Oxydationsmittels wird durch Alkohol reducirt; darauf wird filtrirt und die Lösung zur Trockne verdampft. Schliesslich wird der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure behutsam versetzt, wobei die Chino-*p*:*a*-chinolin-*α*-*γ*-dicarbonsäure in Form eines weissen Niederschlages ausfällt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 248° (uncorr.); in Eisessig ist sie schwer löslich.

$C_{14}H_8N_2O_4$. Ber. C 62.69, H 2.98.

Gef. » 62.43, » 2.96.

Das Silbersalz fällt als amorpher, weisser Niederschlag aus, wenn man eine Lösung des reinen Natriumsalzes mit einer Silbernitratlösung versetzt.

$C_{13}H_6N_2(CO_2Ag)_2$. Ber. Ag 44.81. Gef. Ag 44.66.

Chino-*p*:*α*-*α*-phenylchinolin,

Bei der Darstellung dieser Base führte das folgende Verfahren zum Ziel: 8 g trocknes chino-*p*:*α*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsaures Natrium wurden mit der 4-fachen Menge Natronkalk gemischt und in einer kleinen, mit kurzem und zugleich weitem Abflussrohre versehenen Retorte aus schwer schmelzbarem Glase der Destillation unterworfen. Da die Oeffnung des Retortenhalses in das Wasser der Vorlage eintaucht, so ist bei der Destillation jeder Luftzug zu vermeiden, damit das Wasser der Vorlage nicht in die Retorte steigt. Das Chino-*p*:*α*-*α*-phenylchinolin verdichtet sich in dem Wasser zu einem weissen, festen Körper, der in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich ist. Aus Alkohol krystallisirt die Base in weissen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 183° (uncorr.) liegt.

$C_{18}H_{12}N_2$. Ber. C 84.37, H 4.69, N 10.94.

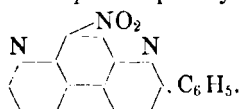
Gef. » 83.78, » 4.72, » 10.71.

Versetzt man die salzsaure Lösung des Chino-*p*:*α*-*α*-phenylchinolins mit Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz als grauer, krystallinischer Niederschlag aus.

$C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ Ber. Pt 29.17. Gef. Pt 28.92.

Um das Jodmethylat zu erhalten, hat man das Chino-*p*:*α*-*α*-phenylchinolin mit einem Ueberschuss von Jodmethyl im Einschlussrohr 3 Stunden auf 100° zu erhitzen, den Röhreninhalt mit Aether zu behandeln, um das überschüssige Jodmethyl zu entfernen, und den Rückstand darauf in Alkohol zu lösen und mit Thierkohle zu kochen. Aus dieser alkoholischen Lösung fällt man das Jodmethylat mit Aether aus und krystallisirt es aus verdünntem Alkohol um. Es krystallisirt in glänzenden, gelben Nadeln, die bei 242° (uncorr.) schmelzen.

$C_{18}H_{12}N_2 \cdot 2CH_3J$. Ber. J 47.04. Gef. J 46.87.

o-Nitrochino-*p*:*α*-*α*-phenylchinolin,

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurden je 4 g Chino-*p*:*α*-*α*-phenylchinolin in 20 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und darauf in 40 g rauchende Salpetersäure eingetragen. Nach halbstündigem Stehen wurde das Reactionsgemisch in Wasser gegossen, wobei sich die nitrirte Base als solche ausscheidet.

Das *o*-Nitrochino-*p*:*α*-*α*-phenylchinolin ist ein gelber, krystallinischer Körper, der in Eisessig schwer löslich ist; sein Schmelzpunkt

liegt bei 281° (uncorr.). Mit concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure bildet diese schwache Base Salze, die sich beim Eingiessen in Wasser in Säure und Base zerlegen.

Dass die Nitrogruppe in dieser Verbindung die bezeichnete Orthostellung einnimmt, wurde dadurch bewiesen, dass beim Erhitzen der *o*-Nitrochino-*p*:*a*- α -phenylchinolin- γ -carbonsäure mit Natronkalk ein Nitrochino-*p*:*a*- α -phenylchinolin übergang, das mit diesem *o*-Nitroproduct identisch ist.

$C_{18}H_{11}N_3O_2$. Ber. N 13.95. Gef. N 13.55.

o-Amidochino-*p*:*a*- α -phenylchinolin, $C_{18}H_{13}N_3$.

Die Reduction der soeben beschriebenen Nitroverbindung geht sehr rasch von Statten, wenn man 4 g derselben in 5 g concentrirter Salzsäure löst und diese Lösung in eine solche von 10 g Zinnchlorür und 5 g Salzsäure giesst. Das Reactionsgemenge erwärmt sich stark, und nach dem Erkalten desselben scheidet sich das intensiv roth gefärbte Zinndoppelsalz aus. Dasselbe ist in Gegenwart von Eis mit Natronlauge zu zersetzen; hierbei löst sich die Zinnsäure, während die Base ungelöst zurückbleibt. Löst man dieselbe in Alkohol, so scheidet sie sich aus demselben nach langem Stehen in grünlichweissen Blättchen aus, die bei 222° (uncorr.) schmelzen.

Das Platindoppelsalz scheidet sich als purpurrother, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt.

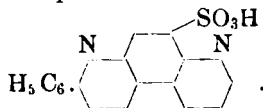
$(C_{18}H_{13}N_3)_2 \cdot 3 H_2PtCl_6$. Ber. Pt 32.90. Gef. Pt 32.65.

o-Oxychino-*p*:*a*- α -phenylchinolin.

Das *o*-Oxychino-*p*:*a*- α -phenylchinolin ist eine gelbrothe, krystallinische Substanz, die sich schwer in Alkohol löst; ihr Schmelzpunkt liegt bei 168° (uncorr.). Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde *o*-Amidochino-*p*:*a*- α -phenylchinolin in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung mit Eis gekühlt und zu derselben so lange Natriumnitritlösung hinzugefügt bis ein Ueberschuss an salpetriger Säure deutlich nachzuweisen war. Nach 2-stündigem Stehen wurde die Lösung erhitzt, bis aller Stickstoff entwichen war, darauf wurde sie durch Zusatz von Eis gekühlt und dann alkalisch gemacht, wodurch die Base ausgefällt wurde.

$C_{18}H_{12}N_2O$. Ber. N 10.29. Gef. N 10.12.

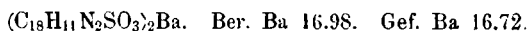
α -Phenylchino-*p*:*a*-chinolin-*o*-sulfonsäure,



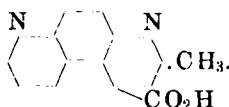
Zur Sulfonirung des Chino-*p*:*a*- α -phenylchinolins wurden 5 g der Base in 8 g 30-procentiger, rauchender Schwefelsäure gelöst und im

Oelbade auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt in Eiswasser gegossen; es scheidet sich alsdann die Sulfonsäure in Flocken aus. Zur Reinigung löst man dieselbe in heissem Wasser auf und kocht sie eine halbe Stunde mit Thierkohle. Beim Erkalten scheidet sie sich aus der filtrirten Lösung in Form einer mikrokrySTALLINISCHEN Substanz von grünlicher Farbe aus, deren Schmelzpunkt über 350° liegt.

Zur Feststellung der Formel dieser Säure wurde das Baryumsalz analysirt.

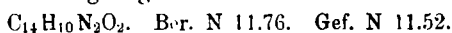


Chino-*p*:*α*-*α*-methylchinolin-*γ*-carbonsäure,

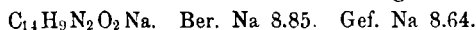


Die Chino-*p*:*α*-*α*-methylchinolin-*γ*-carbonsäure stellt einen intensiv rothen, feinkrystallinischen Körper dar, der bei 205° (uncorr.) schmilzt. Sie löst sich schwer in siedendem Eisessig, sehr leicht aber in concentrirten anorganischen Säuren, sowie in Alkalien und Ammoniak.

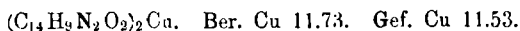
Bei der Darstellung dieser Säure wurden 12 g Paraldehyd und 20 g Brenztraubensäure in 400 ccm absolutem Alkohol aufgenommen und die siedend heisse Lösung mit 30 g *p*-Amidochinolin, gelöst in absolutem Alkohol, versetzt. Die entstehende rothbraune Flüssigkeit lässt man mehrere Stunden sieden; es scheidet sich alsdann die Chino-*p*:*α*-*α*-methylchinolin-*γ*-carbonsäure in krystallinischer Form aus. Um sie zu reinigen, wird das Natriumsalz dargestellt, wobei harzige Producte zurückbleiben. Mit verdünnter Salzsäure wird die Säure aus ihrer Natriumsalzlösung abgeschieden.



Das Natriumsalz gewinnt man in der Weise, dass man Natronlauge mit der Säure im geringen Ueberschuss versetzt und von der ungelösten Säure abfiltrirt. Das Natriumsalz ist sehr hygroskopisch und sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Versetzt man alkoholische Lösungen desselben mit Aether bis zur milchigen Trübung, so krystallisirt es in Form feiner, hellgelber Nadelchen aus. Das zum Analysiren verwendete Salz muss bei 110° getrocknet werden.



Das Kupfersalz fällt in Form einer amorphen, grünen Substanz aus, wenn man eine Lösung des Natriumsalzes mit Kupfervitriollösung versetzt. Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich.



Löst man die Chino-*p*:*α*-*α*-methylchinolin-*γ*-carbonsäure in concentrirter Salzsäure und lässt die Lösung stehen, so krystallisirt aus

derselben das salzsaure Salz in kleinen, gelben Würfeln. Mit Wasser versetzt, zerfällt das Salz sofort in seine Bestandtheile.

$C_{14}H_{12}N_2O_2Cl_2$. Ber. Cl 22.83. Gef. Cl 22.56.

Ein Platindoppelsalz der Formel $(C_{14}H_{10}N_2O_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ fällt als brauner, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine salzsaure Lösung der Säure mit einer alkoholischen Platinchloridlösung versetzt. Für die Analyse wurde das Doppelsalz bei 110° getrocknet.

Ber. Pt 21.92. Gef. Pt 21.78.

Ein Platindoppelsalz der Formel $C_{14}H_{10}N_2O_2 \cdot H_2PtCl_6$ entsteht dagegen, wenn man die organische Säure in concentrirter Salzsäure löst und zu der Lösung eine salzsaure Lösung von Platinchlorid setzt. Nach mehrstündigem Stehen des Gemisches krystallisiren braune Nadeln aus, welche die obige Zusammensetzung haben.

Ber. Pt 29.98. Gef. Pt 29.75.

Aus einer Lösung der Chino-*p*: α - α -methylchinolin- γ -carbonsäure in concentrirter Schwefelsäure krystallisiren beim Stehen hellgelbe, durchsichtige Nadeln des sauren schwefelsauren Salzes aus. Beim Kochen mit Wasser zerfällt das Salz in seine Bestandtheile.

$C_{14}H_{10}N_2O_2 \cdot 2H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 45.16. Gef. H_2SO_4 45.07.



Diese Base wird in ganz analoger Weise wie die entsprechende Phenylverbindung gewonnen. Zum Zweck ihrer Darstellung wurde das Natriumsalz der Chino-*p*: α - α -methylchinolin- γ -carbonsäure mit der vierfachen Menge Natronkalk gemischt und in einer kleinen Retorte der trocknen Destillation unterworfen. Die übergelenden Dämpfe wurden in eine mit Wasser gefüllte Vorlage geleitet und verdichtet. Die Destillation geht in diesem Falle sehr leicht von Statten. — Die Base krystallisirt aus Alkohol in grünlich schillernden, seideglänzenden Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 88° (uncorr.).

$C_{13}H_{10}N_2$. Ber. C 80.41, H 5.15, N 14.43.

Gef. » 80.28, » 5.12, » 14.22.

Vereinigt man concentrirte, salzsaure Lösungen der Base und des Platinchlorids, so scheidet sich das Platindoppelsalz als grauer, krystallinischer Niederschlag aus.

$C_{13}H_{10}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 32.17. Gef. Pt 31.92.

Erhitzt man Chino-*p*: α - α -methylchinolin mit einem Ueberschuss von Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100° , so bildet sich das Jodmethylat; schon nach 3 Stunden ist die ganze Masse fest geworden. Durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle

wird die Verbindung gereinigt; sie krystallisirt in dunkelbraunen Blättchen, die bei 257° (uncorr.) schmelzen.

$C_{13}H_{10}N_2 \cdot 2JCH_3$. Ber. J 53.14. Gef. J 52.84.

Das Jodäthylat krystallisirt in dunkelbraunen, leicht brüchigen Säulen, die bei 239° (uncorr.) schmelzen; es wird in ähnlicher Weise wie das Jodmethylat dargestellt.

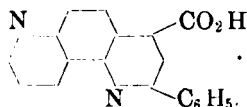
$C_{13}H_{10}N_2 \cdot 2JC_2H_5$. Ber. J 50.20. Gef. J 49.83.

Freiburg i. B., den 2. October 1900.

479. C. Willgerodt und Erwin von Neander:
Ueber Chino- α : p - α -phenyl- und Chino- α : p - α -methyl-Chinolin- γ -carbonsäure.

(Eingegangen am 10. October.)

Chino- α : p - α -phenylchinolin- γ -carbonsäure,



Bei der Darstellung der Chino- α : p - α -phenylchinolin- γ -carbonsäure wurde eine Lösung von 48 g α -Amidochinolin in 300 g absol. Alkohol in 3 Zügen mit 36 g Benzaldehyd und 29 g Brenztraubensäure, gelöst in 300 g absol. Alkohol, versetzt und nach jeder Zugabe ungefähr 3 Stunden gekocht. Es fällt dabei eine unreine Säure aus, von der die heisse Lösung abfiltrirt werden muss. Das Filtrat liefert beim Erkalten eine Masse, die äusserlich von der Säure kaum zu unterscheiden ist, wengleich sie nur Spuren derselben enthält und zum grössten Theil aus harzigen Producten besteht. Dampft man, nachdem vom Harz abfiltrirt worden ist, einen Theil des Alkohols der Lösung ab und kocht dieselbe am Rückflusskühler, so scheidet sich wiederum Säure ab, und aus dem Filtrat wird auch wieder Harz erhalten. Man hat diese Operationen fortzusetzen, bis der Alkohol der Lösung fast ganz verdampft ist. Von halbreiner Säure werden auf diesem Wege nur 20—25 g aus den angegebenen Ausgangsmaterialien erhalten. Kocht man dieselbe mit Eisessig, so gehen alle Verunreinigungen und nur ein kleiner Theil der Säure in Lösung, aus der sich nur die Letztere beim Erkalten ausscheidet. Die reine, aus Eisessig umkrystallisirte Chino- α : p - α -phenylchinolin- γ -carbonsäure ist ein schwach gelb gefärbtes Pulver, das aus mikrokrystallinischen Nadelchen besteht; sie ist fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Wasser