

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.

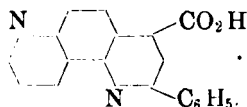
$C_{13}H_{10}N_2 \cdot 2JC_2H_5$. Ber. J 50.20. Gef. J 49.83.

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

und Aether. Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt zwischen 353—355° (uncorr.).

$C_{19}H_{19}N_3O_2$. Ber. C 76.00, H 4.00, N 9.33.
Gef. » 75.80, » 4.39, » 9.67.

Erhitzt man die Säure in verdünntem Alkohol und fügt dann tropfenweise Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung das Natriumsalz in länglichen, silberglänzenden Blättchen aus. Dasselbe Salz erhält man in silberglänzenden Nadeln, wenn man die Lösung des Ammoniumsalzes mit Natronlauge versetzt. Es ist sehr schwer löslich in conc. Natronlauge, leicht dagegen in heissem Wasser und sehr leicht in heissem Alkohol. Aus alkoholischen Lösungen wird es durch Aether wieder ausgefällt.

$C_{19}H_{11}N_2O_2Na$. Ber. Na 7.14. Gef. Na 6.90.

Das Kaliumsalz verhält sich fast genau so wie das Natriumsalz.

Das Ammoniumsalz krystallisirt in kleinen, farblosen Prismen, die anfangs Silberglanz zeigen, beim Liegen jedoch rosafarbig werden.

Die Salze der alkalischen Erden fallen als weisse, in Wasser unlösliche Pulver aus, wenn man die Lösung des Natriumsalzes mit Salzlösungen der alkalischen Erden versetzt.

Das Silbersalz wird durch doppelte Umsetzung des Natriumsalzes mit Silbernitrat dargestellt; es ist weiss und unlöslich in Wasser.

$C_{19}H_{11}N_3O_4Ag$. Ber. Ag 26.53. Gef. Ag 26.32.

Zum Zweck der Darstellung des Kupfersalzes wird die Natriumsalzlösung mit Kupfervitriol versetzt. Es entsteht dabei ein schwach grün gefärbtes, mikrokrystallinisches Pulver, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist.

$(C_{19}H_{11}N_3O_2)_2Cu$. Ber. Cu 9.53. Gef. Cu 9.89.

Löst man die Chino- α : p - α -phenylchinolin- γ -carbonsäure in wenig heisser, concentrirter Salzsäure auf, so scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz in mikrokrystallinischem Zustande aus. Da es schon beim Auswaschen mit Aether-Alkohol dissociirt, so muss es nach dem Abfiltriren sofort auf einem Thonteller abgepresst und im Exsiccator getrocknet werden.

$C_{19}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$. Ber. HCl 10.55. Gef. HCl 10.38.

Verdünnt man concentrirte Salpetersäure mit wenig Wasser und löst die Säure darin auf, so bildet sich das Nitrat; mit Wasser ist dasselbe ebenso leicht zersetzlich wie das salzsaure Salz.

$C_{19}H_{12}N_2O_2 \cdot HNO_3$. Ber. HNO_3 17.36. Gef. HNO_3 17.57.

Aus einer Lösung der Säure in mässig verdünnter Schwefelsäure krystallisirt das saure schwefelsaure Salz in kleinen, röth-

lichen Prismen, die sich sternförmig zusammenlagern; auch dieses Salz ist mit Wasser leicht zersetzlich.

$C_{19}H_{12}N_2O_2 \cdot 2H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 39.52. Gef. H_2SO_4 38.87.

Um das Platindoppelsalz zu erhalten, löse man die Säure in concentrirter Salzsäure und versetze die Lösung mit Platinchlorid. Das ausfallende Doppelsalz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Salzsäure, löslich dagegen in heissem Alkohol, aus dem es sich in röthlich gefärbten, sehr kleinen Nadelchen ausscheidet.

$(C_{19}H_{12}N_2O_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 19.22. Gef. Pt 19.00.

Mit Essigsäure vermag die Chino- α : p - α -phenylchinolin- γ -carbonsäure kein Salz zu bilden; löst man sie in der Hitze darin auf, so scheidet sie sich nicht als Salz, sondern als Säure aus.

Die Ester der Säure lassen sich nicht dadurch gewinnen, dass man alkoholische Lösungen derselben mit Salzsäuregas behandelt, sie müssen vielmehr über das Silbersalz, das mit Jodalkylen zu erhitzen ist, dargestellt werden. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt der Methylester ein weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver dar, das bei 158° (uncorr.) schmilzt. In Alkohol ist derselbe leicht, in Aether schwer löslich, in Wasser unlöslich.

$C_{10}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 76.43, H 4.46.

Gef. » 76.24, » 4.56.

Während die Säure kein Jodmethylat zu bilden scheint, entsteht ein solches beim Ester sehr leicht. Wenn man bei der Darstellung des Esters das Silbersalz mit einem Ueberschuss von Jodmethyl behandelt, so erhält man das Jodmethylat des Methylesters. In heissem Alkohol gelöst, scheidet es sich beim Erkalten der Lösung in gelben Nadeln aus, die unter Zersetzung bei 262° (uncorr.) schmelzen. Das Jodmethylat ist auch in Wasser ziemlich leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether.

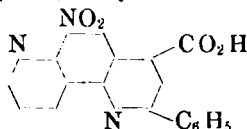
$C_{21}H_{17}N_2O_2J$. Ber. J 27.85. Gef. J 27.73.

Der Aethylester der Chino- α : p - α -phenylchinolin- γ -carbonsäure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, aus denen er sich als weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver ausscheidet, das bei 116° (uncorr.) schmilzt.

$C_{21}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 76.83, H 4.8.

Gef. » 76.61, » 4.97.

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



Zur Nitrirung des Ausgangsmaterials wurden je 5 g desselben in 20 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und allmählich einer Mischung

von 20 g 40 pCt. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure und 30 g rother, rauchender Salpetersäure einverleibt. Nach dem Sieden der Mischung giesse man den erkalteten Kolbeninhalt in kaltes Wasser, wobei das Nitroproduct in hellgelben Flocken ausfällt. Erst nach öfterem Umkrystallisiren der Nitrosäure aus Eisessig wird sie rein erhalten; sie zeigt alsdann einen Schmp. von 285° (uncorr.) und stellt ein hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver dar, das sich in keinem anderen Lösungsmittel auflöst.

$C_{19}H_{11}N_3O_4$. Ber. N 12.17. Gef. N 12.23.

Bei der Darstellung der *o*-Amidochino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure, $C_{19}H_{13}N_3O_2$, reducirt man die in Salzsäure suspendirte Nitrosäure mit Zinnchlorür. Um das Zinn aus dem Zinndoppelsalz vollständig zu entfernen, wird das Salz in Wasser gelöst und lange Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus dem salzsäuren Salz wird die Salzsäure durch Neutralisation mit Natriumcarbonat entfernt. — Die aus Alkohol umkrystallisirte Amidosäure stellt ein bräunliches Pulver dar, das bei $302 - 303^{\circ}$ (uncorr.) schmilzt; in Wasser und Aether ist sie unlöslich.

Platindoppelsalz der *o*-Amidochino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure.

$(C_{19}H_{13}N_3O_2)_2, H_2PtCl_6$. Ber. Pt 18.67. Gef. Pt 18.79.

Das Platindoppelsalz der isomeren *o*-Amidochinolin-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure hat die Formel $C_{19}H_{13}N_3O_2, H_2PtCl_6$.

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

Die *o*-Halogenchino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäuren wurden analog dargestellt wie die entsprechenden *p*:*a*-Verbindungen. — In Wasser und Aether ist die gechlorte Säure unlöslich, in Alkohol und Eisessig dagegen löslich. Aus Alkohol umkrystallisirt, wird sie in Form eines hellbraunen, mikrokrystallinischen Pulvers erhalten, das bei 278° (uncorr.) schmilzt. Mit verdünnten Säuren vermag diese Säure keine Salze zu bilden.

$C_{19}H_{11}N_2O_2Cl$. Ber. Cl 10.61. Gef. Cl 10.28.

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

Auch diese Säure ist unlöslich in Wasser und Aether, etwas löslich jedoch in heissem Alkohol, aus dem sie als hellbraunes Pulver gewonnen wird, das bei $286 - 288^{\circ}$ (uncorr.) schmilzt. Mit Mineralsäuren vermag auch diese Säure keine Salze zu bilden.

$C_{19}H_{11}N_2O_2Br$. Ber. Br 21.11. Gef. Br 20.89.

Dass die Nitro- und Amido-Gruppe, sowie die Halogenatome in den besprochenen Säuren die angegebene Orthostellung einnehmen, wurde dadurch bewiesen, dass *o*-Brom-*a*-amidochinolin in *o*-Bromchino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure übergeführt wurde. Zu diesem Zwecke wurden 5 g *o*-Brom-*a*-amidochinolin in 25 g absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 g Brenztraubensäure und 3 g Benzaldehyd in 25 g absolutem Alkohol versetzt. Nach ungefähr eintägigem Kochen auf einem Wasserbade scheidet sich die *o*-Bromchino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure schon in der Hitze aus; sie schmilzt, wenn sie durch Auswaschen mit Alkohol und Eisessig gereinigt wird, bei 287–289° (uncorr.) und ist somit mit der oben erwähnten, aus *o*-Amidochino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure dargestellten, gebromten Säure identisch.

Beim Analysiren der aus *o*-Brom-*a*-amidochinolin gewonnenen Säure wurden 20.84 pCt. Brom gefunden und 21.11 pCt. Brom für $C_{19}H_{11}N_2O_2Br$ berechnet.

Chino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbon-sulfonsäure,
 $C_{19}H_{11}N_2O_2(SO_3H)$.

Diese Sulfonsäure wird erhalten, wenn man die Carbonsäure mit einer 20 pCt. Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure ungefähr 2 Stunden auf 200° erhitzt. Aus dem Baryumsalz lässt sich die Sulfonsäure mit verdünnter Salzsäure freimachen; sie stellt ein weisses Pulver dar, das sich, wenn auch schwierig, in Wasser löst. Gegen 310° fängt diese Säure an, sich zu zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

Das Baryumsalz wird auf die gewöhnliche Weise dargestellt; es ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus demselben in Form eines weissen Pulvers ab.

$C_{19}H_{10}N_2O_5SBa$. Ber. Ba 26.60. Gef. Ba 27.02.

Höchstwahrscheinlich wird die Sulfongruppe dieselbe Orthostellung in dieser Verbindung einnehmen, welche die Nitrogruppe in der Nitrosäure einnimmt. Ein Beweis dafür ist von uns nicht geführt worden.

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

Da uns die Gewinnung der Oxyssäure durch Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl nicht gelungen ist, so sind wir, um dieselbe darzustellen, vom *α*-Nitro-*o*-amidochinolin ausgegangen. Diese Verbindung wurde in das bei 173° schmelzende *o*-Oxy-*α*-nitrochinolin übergeführt, das identisch ist mit demjenigen, das Matteoschatt¹⁾ schon auf anderem Wege gewonnen hatte. Das *o*-Oxy-*α*-nitrochinolin wurde amidirt und die Amidoverbindung mit Benzaldehyd und Brenz-

¹⁾ Freiburger Dissertation 1891.

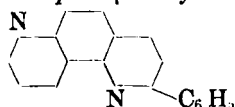
traubensäure behandelt. Die so gewonnene und gereinigte *o*-Oxychino-*a*:*p*- α -phenylchinolin- γ -carbonsäure schmilzt bei 293° (uncorr.), sie ist mikrokristallinisch, hellgelb von Farbe, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und Eisessig.

$C_{13}H_{12}N_2O_3$. Ber. N 8.86. Gef. N 9.03.

Versetzt man die Lösung des in Wasser sehr leicht löslichen Natriumsalzes der Säure mit Chlorbaryum, so fällt das in Wasser schwer lösliche Baryumsalz aus.

$C_{19}H_{10}N_2O_3Ba$. Ber. Ba 30.38. Gef. Ba 30.46.

Chino-*a*:*p*- α -phenylchinolin,



Beim Erhitzen der reinen Chino-*a*:*p*- α -phenylchinolin- γ -carbonsäure mit Natronkalk auf hohe Temperatur geht ein hellgelb gefärbtes Oel über, das in Wasser aufzufangen ist. Nachdem man von der plastischen Masse, zu der das Oel erstarrt, das Wasser abgegossen hat, nimmt man sie in heissem Alkohol auf und fällt sie mit Wasser. Erst nach längerem Stehen oder Rühren mit der Turbine ballt sich das ausgeschiedene, feine Pulver zusammen und kann dann durch Filtriren von suspendirten, öligen Verunreinigungen getrennt werden, die durch das Filter ablaufen. Die auf dem Filter zurückbleibende Base kann aus Alkohol und Aether umkristallisirt werden; sie scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in Form derber, weisser Nadeln aus, die bei 129° (uncorr.) schmelzen. — In Wasser ist diese Verbindung unlöslich.

$C_{18}H_{13}N_2$. Ber. C 84.38, H 4.69, N 10.94.

Gef. » 84.21, » 4.91, » 10.60.

Das Platindoppelsalz wird auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt; es ist ein in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches, röhliches Pulver.

$C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 29.17. Gef. Pt 28.84.

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

Verwendet man bei der Nitrirung der Base ein aus gleichen Theilen Salpetersäure und Schwefelsäure bestehendes Gemisch, dem nur eine geringe Menge rauchender Schwefelsäure zugesetzt ist, so geht der Nitrirungsprocess leicht und rasch von Statten. Wird die erhaltene Nitroverbindung aus Eisessig umkristallisirt, so erhält man ein hellgelbes, mikrokristallinisches Pulver, das bei 218° (uncorr.) schmilzt; in Wasser und Aether ist sie unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich.

$C_{18}H_{11}N_3O_2$. Ber. N 13.95. Gef. N 14.32.

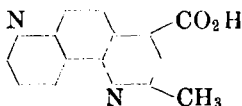
o-Amidochino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin, C₁₈H₁₃N₃.

Das beim Reduciren der Nitrobase erhaltene Zinndoppelsalz liefert, wenn es mit einem Ueberschuss von Natronlauge versetzt wird, die in Wasser unlösliche Amidobase. Wird das *o*-Amidochino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin in Alkohol aufgelöst, so scheidet es sich aus demselben nach längerem Stehen der Lösung in weissen Krusten aus. Es schmilzt bei 232° (uncorr.) und ist unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform.

Merkwürdiger Weise entspricht das Platindoppelsalz, das aus einer Lösung der Amidobase in concentrirter Salzsäure durch Zusatz von Platinchlorid erhalten wurde, der Formel (C₁₈H₁₃N₃)₂.H₂PtCl₆, während das Platindoppelsalz des *o*-Amidochino-*p*:*α*-phenylchinolins die Zusammensetzung (C₁₈H₁₃N₃)₂.3H₂PtCl₆ hat. Beim Analysiren des obigen Salzes wurden 20.67 pCt. statt 20.39 pCt. Pt gefunden.

Dass die Nitrogruppe in dem beschriebenen Nitrochino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin die Orthostellung einnimmt, wurde dadurch bewiesen, dass dasselbe bei der Destillation eines Gemisches, bestehend aus *o*-Nitrochino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure und Natronkalk, erhalten wurde.

Chino-*o*-sulfonsäure-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin, C₁₈H₁₁N₂(SO₃H), entsteht, wenn man die zu Grunde liegende Base in einer 20 pCt. Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure auflöst und die Lösung 2 Stunden auf 200° erhitzt. Giesst man hierauf das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser, so scheidet sich der grösste Theil der Sulfonsäure aus. Sie ist unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol. Kocht man die alkoholische Lösung der Sulfonsäure mit Thierkohle, so erhält man sie als bläulich-graues Pulver, das beim Erhitzen zusammensintert und sich gegen 250° zersetzt. — Beim Analysiren des Baryumsalzes, (C₁₈H₁₁N₂.SO₃)₂Ba wurden 17.19 pCt. Ba gefunden und 16.97 pCt. Ba berechnet.

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

Vereinigt man eine Lösung von 30 g *α*-Amidochinolin in 200 g absolutem Alkohol mit einer solchen von 18 g Brenztraubensäure und 10 g Paraldehyd in 200 g absolutem Alkohol und kocht das Gemisch 2 Tage lang, so scheidet sich die Chino-*a*:*p*-*α*-methylchinolin-*γ*-carbonsäure ziemlich vollständig aus. Sie stellt ein orangerotes Pulver dar, das durch Waschen mit Eisessig von seinen Verunreinigungen befreit wird. Diese Säure ist unlöslich in Wasser und Aether, fast

unlöslich in Alkohol, aber löslich in Eisessig; sie schmilzt bei 309—310° (uncorr.). — Das salzsaure Salz dieser Verbindung löst sich sehr schwer in concentrirter Salzsäure. Das Natriumsalz ist im Vergleich zu dem der entsprechenden α -Phenylsäure in Wasser sehr leicht löslich.

$C_{14}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 70.59, H 4.20, N 12.76.

Gef. » 70.28, » 4.42, » 12.21.

Freiburg i. B., den 8. October 1900.

480. Ferd. Tiemann: Ueber die beiden Campholytsäuren und die Lauronolsäure.

(Aus dem Berliner I. Chem. Universitätslaboratorium.)

[Mitarbeitet und veröffentlicht von M. Kerschbaum und H. Tigges.]

(Eingegangen am 2. October.)

Im weiteren Verlaufe der Arbeiten, welche Tiemann behufs Aufklärung der Constitution des Camphers aufgenommen hat und welche in einer Reihe von Abhandlungen¹⁾ niedergelegt sind, wurden auch die nächst niederen Homologen der Campholensäure und diesen nahestehende Glieder in den Kreis der Untersuchung gezogen. Es soll im Nachstehenden über die Resultate dieser Arbeiten, welche vorläufig nicht weiter fortgesetzt werden sollen, berichtet werden.

Die Untersuchung dehnte sich aus:

I. auf die von Walker²⁾ einerseits und von Noyes³⁾ andererseits dargestellte und hauptsächlich von letzterem Forscher untersuchte *cis-trans*-campholytische Säure $C_9H_{14}O_2$;

II. auf die Isolauronolsäure, welche von Walker⁴⁾ unter dem Namen camphotetische Säure, weiter von Koenigs und Hörlin⁵⁾ und von Noyes⁶⁾ (*cis* campholytische Säure) auf verschiedenen Wegen dargestellt und untersucht wurde. Blanc⁷⁾ hat durch eine elegante und bequeme Darstellungsweise und durch eine eingehende Untersuchung wesentlich zur Aufklärung der Constitution dieser Säure beigetragen;

III. auf die Lauronolsäure, welche von Fittig und Woringe⁸⁾, weiter von Aschan⁹⁾ und Noyes¹⁰⁾ dargestellt wurde.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1079, 2151, 2166, 2191; 29, 119, 2612, 2807, 2807, 3006; 30, 242, 321, 404.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 63, 498.

³⁾ Diese Berichte 28, 548.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 63, 504.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 814.

⁶⁾ Diese Berichte 28, 548.

⁷⁾ Bull. soc. chim. 15, 1191.

⁸⁾ Ann. d. Chem. 227, 6.

⁹⁾ Diese Berichte 27, 3504.

¹⁰⁾ Am. Chem. Journ. 16, 502; 17, 432; 18, 2.