

über, welches in kaltem Wasser sehr leicht und fast ganz löslich war und nach dem Kochen mit Blutkohle bei starkem Einengen eine weisse, krystallinische Substanz hinterliess, die, nach dem Trocknen bei 100°, bei 153—155° schmolz.

Das Platinsalz schmolz bei raschem Erhitzen bei 202° unter Aufschäumen.

0.1524 g Platinsalz gaben 0.0398 g Platin.

$[C_9H_{11}NO_2]_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.37. Gef. Pt 26.11.

Hiernach liegt also die Monocarbonsäure des α, γ, α' -Trimethylpyridins vor. Sie entstand in einer Ausbeute von 20 pCt. der angewandten Collidincarbonsäure. Dieselbe Säure hat übrigens auch schon ein Schüler von Hantzsch, A. Michael¹⁾, in sehr geringer Ausbeute unter starker Verkohlung durch directes Erhitzen der Dicarbonsäure erhalten. Viel glatter erfolgt nach Michael die Abspaltung eines Moleküles Kohlensäure durch Destillation des sauren Aethers der Dicarbonsäure.

203. Wilhelm Koenigs und Alfred Müller:

Ueber Chinolyl- γ -Acrylsäure und Chinolyl- α -Propionsäure.

[Mitgetheilt von W. Koenigs.]

(Aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 19. März 1904.)

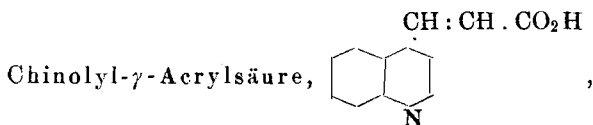
In Folgendem sei kurz über einige Versuche berichtet, welche ich vor etwa vier Jahren in Gemeinschaft mit meinem trefflichen Mitarbeiter, Hrn. cand. chem. Alfred Müller, aus Tübingen angestellt habe; leider wurde derselbe im Herbst 1900 in der Blüthe seiner Jahre durch einen plötzlichen Tod dahingerafft.

Aus dem Chloral-Lepidin, $CCl_3.CH(OH).CH_2.C_9H_6N$, gewannen wir durch Erwärmen mit alkoholischem Kali die Chinolyl- γ -Acrylsäure, $CO_2H.CH:CH.C_9H_6N$. Die Darstellung des Chinolyl- γ -Aldehyds durch vorsichtige Oxydation mittels alkalischer Permanganatlösung gelang uns nicht. Wir reducirten die Chinolyl- γ -Acrylsäure mittels Jodwasserstoff und Phosphor zu Chinolyl- γ -Propionsäure, $CO_2H.CH_2.CH_2.C_9H_6N$. Durch Kochen mit Natrium und absolutem Alkohol wurde die letztere Säure in die Tetrahydroensäure übergeführt, von welcher aber nur ein krystallinisches Nitrosamin gefasst wurde. Die Tetrahydrochinolyl- γ -Propionsäure bildet im Gegen-

¹⁾ Ann. d. Chem. 225, 122 u. 131 [1884].

satz zur α -Säure¹⁾ kein inneres Anhydrid, wenigstens nicht unter den dort angegebenen Bedingungen.

Zur Darstellung von



wurden 10 g Chloral-Lepidin in kleinen Portionen innerhalb einer halben Stunde in 50 g siedende, 20-procentige, alkoholische Kalilauge eingetragen, darauf noch eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht und heiss vom Chlorkalium abfiltrirt. Beim Erkalten schied sich das Kaliumsalz der Chinolyl- γ -Acrylsäure als weisse Masse ab, welche aber beim Liegen an der Luft sich rasch dunkel färbte. Das Salz wurde daher sofort in Wasser gelöst, filtrirt und die Acrylsäure mittels verdünnter Essigsäure in Freiheit gesetzt. Durch nochmaliges Lösen in Soda, Füllen mit verdünnter Essigsäure und Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Essigsäure wurde die Chinolyl- γ -Acrylsäure in kleinen, weissen Nadelchen erhalten. Die Ausbeute betrug 4.5 g aus 10 g Chloral-Lepidin. Für die Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet.

0.2012 g Subst.: 0.5322 g CO₂, 0.0848 g H₂O.

C₁₂H₉NO₂ Ber. C 72.37, H 4.52.

Gef. » 72.14, » 4.68.

Die Chinolyl- γ -Acrylsäure schmilzt unter Zersetzung zwischen 250—255°; sie löst sich kaum in Wasser und nur schwer in Alkohol. Das salzsaure Salz krystallisirt aus heisser, überschüssiger Salzsäure in langen, verfilzten, weissen Nadeln. Auch das Sulfat ist ziemlich schwer löslich. Die Platindoppelverbindung krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Nadeln mit 1½ Mol. Krystallwasser, welche bei 120° entweichen.

0.1989 g Salz verloren bei 120° 0.0068 g an Gewicht, entsprechend 3.42 pCt. statt der berechneten 3.23 pCt. — 0.1921 g Salz (bei 120° getrocknet): 0.0462 g Pt.

[C₁₂H₉NO₂]₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 24.07. Gef. Pt 24.05.

Durch Einleiten von Kohlensäure in die wässrige Lösung des Baryumsalzes wird dasselbe unter Abscheidung von Baryumcarbonat zersetzt; beim Kochen findet dann wieder Lösung statt unter Entwicklung von Kohlensäure. In der wässrigen Lösung des Baryumsalzes erzeugt Silbernitrat einen unlöslichen, weissen Niederschlag.

¹⁾ Koenigs, diese Berichte 33, 218 [190].

der sich beim Erwärmen dunkel färbt; Kupferacetat ruft eine blaue, in heissem Wasser schwer lösliche Fällung, Bleiacetat einen weissen Niederschlag hervor, der sich in heissem Wasser löst und beim Erkalten krystallisirt. Auf Zusatz von Chlorcalcium scheidet die Lösung des Baryumsalzes nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag aus, der in heissem Wasser löslich ist.

Chinolyl- γ -Propionsäure, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$.

3 g Chinolyl- γ -Acrylsäure wurden mit 12 ccm Eisessig, 21 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.96 und mit 0.6 g amorphem Phosphor 10 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und das beim Erkalten auskrystallisirte jodwasserstoffsäure Salz der Chinolyl- γ -Propionsäure abgesaugt. Das Filtrat wurde durch Abdestilliren eingeeengt und schliesslich auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Dieser Trockenrückstand wurde zusammen mit der vorher erwähnten Krystallausscheidung in verdünnter Salzsäure gelöst und mit frisch gefälltem, überschüssigem Chlorsilber geschüttelt. Das Filtrat vom Halogensilber wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und wiederholt mit Wasser eingedampft. Nachdem kein Ammoniak mehr wahrgenommen werden konnte, wurde der trockne Rückstand mit kochendem Aceton ausgezogen, das Aceton aus dem Filtrat abdestillirt und die zurückbleibende Chinolylpropionsäure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Schöne, weisse Nadeln vom Schmp. 202—203°. Zur Analyse wurde die Säure bei 110° getrocknet.

0.1757 g Sbst.: 0.4610 g CO_2 , 0.0886 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Ber. C 71.64, H 5.47.

Gef. » 71.56, » 5.63.

Die Chinolyl- γ -Propionsäure löst sich leicht in Alkohol, sowie in kochendem Aceton und in heissem Wasser. Von den Salzen ist besonders charakteristisch das Kupfersalz. Dasselbe fällt auf Zusatz von Kupferacetat zur wässrigen Lösung der Säure als ein hellbläulicher Niederschlag aus, löst sich in kochendem Wasser auf und scheidet sich beim Erkalten in violettblauen Kryställchen aus, welche dem cinchoninsauren Kupfer ähnlich sehen. Auch das Bleisalz und das Calciumsalz krystallisiren aus heissem Wasser. Das Silbersalz fiel als weisser, beim Erwärmen dunkel werdender Niederschlag aus. Die Platindoppelverbindung krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, gelben Täfelchen.

Zur Darstellung der Tetrahydrosäure wurden 50 g Natrium in die heisse Lösung von 5 g Chinolyl- γ -Propionsäure in 500 g absoluten Alkohols eingetragen, nachher die Hauptmenge des Alkalis durch Zusatz von 100 g reiner Schwefelsäure und 400 g Wasser ab-

gestumpft, vom Natriumsulfat abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt, nach Einleiten von Kohlensäure zur Trockne verdampft und der gepulverte Salzrückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach Verjagen des Alkohols blieb das tetrahydrochinolypropionsaure Natrium als gelbbrauner Rückstand zurück. Durch vorsichtiges Ansäuern mit verdünnter Essigsäure unter guter Kühlung fiel die freie Säure in gelblichen Flocken aus, welche sich an der Luft bräunten und aus absolutem Alkohol oder aus Holzgeist krystallisirten. Indessen erwies sich dieses bei $217-218^{\circ}$ schmelzende Product nicht als analysenrein. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes gab mit Kupferacetat eine grüne, schwer lösliche Fällung; bei Zersetzung dieses Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff und Einengen des wässrigen Filtrats verschmierte die Säure. Ihre wässrige Lösung nahm auf Zusatz von Kaliumdichromat oder von Eisenchlorid die für Tetrahydrochinolinderivate charakteristische dunkelrothe Färbung an.

Das Nitrosamin der Tetrahydrochinolin- γ -Propionsäure wurde gewonnen durch Vermischen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes der Hydrosäure mit etwas weniger als der berechneten Menge Natriumnitrit und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure unter Köhlen mit Eis. Das ausgeschiedene Nitrosamin wurde in Aether aufgenommen, der gewaschenen, ätherischen Lösung durch Soda entzogen, darauf wieder unter Köhlen mit Eis in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich das Nitrosamin in gelblich gefärbten Würfeln ab, welche mit kaltem, absolutem Aether gewaschen werden. Das nur mehr ganz schwach gelblich gefärbte Nitrosamin der Tetrahydrochinolin- γ -Propionsäure, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_9\text{H}_9\text{N}\cdot\text{NO}$, schmolz bei $121-122^{\circ}$ unter Gasentwicklung. Für die Analyse wurde es bei 160° getrocknet.

0.1354 g Sbst.: 14.7 ccm N (9.5° , 716 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. N 11.96. Gef. N 12.26.

Das Nitrosamin ist leicht löslich in Aether und Alkohol; es giebt in intensivster Weise die Liebermann'sche Reaction. Das Calciumsalz krystallisirt aus concentrirter, wässriger Lösung in gelblichen Warzen.

0.1302 g Sbst.: 0.0153 g CaO.

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6\text{Ca}$. Ber. Ca 7.90. Gef. Ca 8.39.

Die Lösung des Calciumsalzes giebt mit Kupferacetat eine grüne Fällung, mit Silbernitrat einen weissen, sich bald schwärzenden Niederschlag.