

Das Entstehen der Benzidindicarbonsäure erfolgt nach bekannter Umsetzung durch weitere Reduktion der Azoxyverbindung und Umlagerung. Die übrigen Reduktionsprodukte der *o*-Nitrobenzoesäure wurden nicht untersucht, doch soll nach einer nicht publizierten Arbeit, welche von Frank Lee Pyman¹⁾ unter E. Bambergers Leitung angefertigt ist, *o*-Hydroxylaminobenzoesäure unter diesen Substanzen enthalten sein.

Bei der Reduktion der *o*-Nitrobenzoesäure in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub (2 g Säure, 10 g Wasser, 5 g 15-prozentiges Ammoniak, 1 g Salmiak, 2 g Zinkstaub, Temperatur 35—40°) wurde ebenfalls Azoxybenzoesäure erhalten.

Im Gegensatz zur *o*-Nitrobenzoesäure wird die *o*-Nitromandelsäure, wie früher gezeigt wurde²⁾, von Zinkstaub und Essigsäure bis zur Amidoverbindung, beziehungsweise deren Anhydrisierungsprodukt, dem Dioxindol, reduziert.

**465. Gustav Heller und Apostolos Sourlis:
Reduktion von Nitroverbindungen mit Zinkstaub und Essig-
säure. II.**

[Mitteilung aus dem Labor. f. angew. Chemie von E. Beckmann zu Leipzig.]

(Eingegangen am 1. August 1908.)

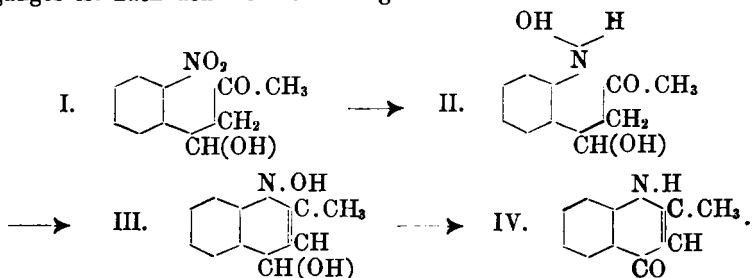
Reduktion des *o*-Nitrophenylmilchsäuremethylketons.

Die Reduktion des *o*-Nitrophenylmilchsäuremethylketons ist bisher noch nicht Gegenstand einer näheren Untersuchung gewesen. Es findet sich nur in dem D. R. P. 89978 von Kalle & Co. die Angabe, daß es durch Zinkstaub und Salmiaklösung zur Hydroxylaminverbindung reduziert wird. Diese Substanz ist identisch mit dem später beschriebenen, primären Reduktionsprodukt des Ketons. Sie entsteht unter den Bedingungen, unter welchen das erste Dihydroxylaminderivat isoliert wurde, nämlich bei der Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf das Nitroketon. Die primäre Form ist auch hier nicht stabil, sondern die Reduktion schreitet bis zur Bildung der Hydroxylaminverbindung fort, gleichzeitig findet Ringschluß zum

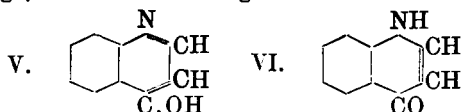
¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. **56**, 400.

²⁾ Diese Berichte **37**, 949 [1904].

Chinolinderivat und Wasserabspaltung statt. Die Deutung des Vorganges ist nach den Versuchen folgende:



Die Verbindung ist somit als γ -Ketohydrochinaldin zu bezeichnen. Daß bei den Oxychinolinen, welche nicht die Lactimgruppe, wie das Carbostyryl, haben, also Stickstoff und Hydroxyl von einander getrennt enthalten, die der Lactamform entsprechende Substanz eine gesonderte Existenz besitzt, ist schon von Reissert¹⁾ gefunden worden, welcher beobachtete, daß neben dem bekannten γ -Oxychinolin oder Kynurin (V) auch das γ -Ketohydrochinolin (VI) als selbständige, stabile Verbindung existiert.



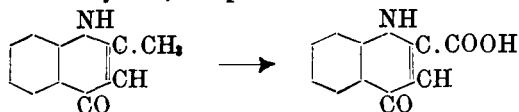
Die Substanz krystallisiert mit mehreren Molekülen Wasser, welche über Schwefelsäure ohne Vakuum bis auf $\frac{1}{2}$ Molekül entweichen. Merkwürdigerweise ist die Verbindung nur in dieser Form beständig. Entfernt man den Rest des Wassers durch Erhitzen oder längeres, starkes Evakuieren, so resultiert eine Substanz von sehr unscharfem Schmelzpunkt, welche aber durch Umkrystallisieren in die stabile Form wieder zurückgeht. Auch in den Salzen ist nach den Analysen von Sourlis dieses halbe Molekül Wasser enthalten. Die Verbindung geht durch Chlorphosphor in γ -Chlor-chinaldin über, und es ist damit das aus der Bildung schon wahrscheinliche Vorhandensein des Sauerstoffs am Orthokohlenstoff bestätigt. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure bei niedriger Temperatur liefert die Substanz Chinaldin, und es kann deshalb eine andere Formel als die angeführte kaum in Frage kommen. Diese leichte Reduzierbarkeit der Substanz ist auffallend, findet aber ihr Analogon bei einer Verbindung mit fünfgliedrigem Ringe, nämlich in der Umwandlung von Isatin in Oxindol, die auch nicht allzu schwierig erfolgt. Nicht erklärt bleibt nur die große Differenz in den Schmelzpunkten des γ -Ketohydrochinolins (235°) und des γ -Ketohydrochinaldins, dessen

¹⁾ Diese Berichte **20**, 3109 [1887]; **21**, 1376 [1888].

wasserhaltige Form bei 78° schmilzt. Möglicherweise ist demnach das Wasser strukturchemisch gebunden; wahrscheinlicher aber hat die Reissertsche Substanz nicht das einfache Molekulargewicht, denn sie ist in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich und besitzt auch keine basischen Eigenschaften, weicht also sehr erheblich von der hier beschriebenen Substanz ab, die demnach kein einfaches Homologes sein kann.

Vom γ -Oxychinaldin, welches, wie die Prüfung ergab, in normaler Weise von Alkali gelöst und durch Kohlensäure wieder ausgefällt wird, unterscheidet sich die Substanz durch ihre völlige Indifferenz gegen Alkali, doch konnte durch Phenylhydrazin keine Hydrazonbildung erreicht werden. Dimethylsulfat bewirkt eine abnorme Reaktion, wodurch ein Teil der Verbindung zum Chinaldin reduziert, der andere Teil in nicht faßbare, leicht lösliche Produkte umgewandelt wird.

Charakteristisch ist das Verhalten der Substanz gegen Kaliumpermanganat. Das Molekül wird dabei in ziemlich glatter Reaktion zur Carbonsäure oxydiert, entsprechend dem Schema

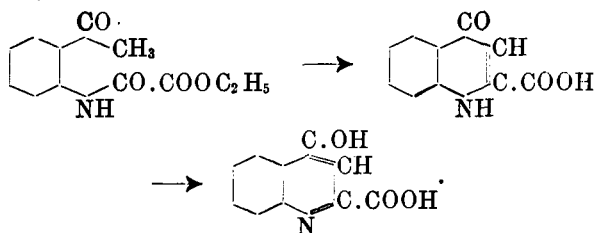


Dagegen wird nach Conrad und Limpach¹⁾ unter ähnlichen Bedingungen γ -Oxychinaldin in Acetantranilsäure verwandelt.

Gegen esterifizierende Mittel verhielt sich unsere Säure indifferent; von Jodwasserstoff und Phosphor wird sie glatt zur Chinaldinsäure reduziert.

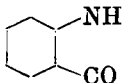
Die zu der hier beschriebenen Ketocarbonsäure gehörige isomere Verbindung ist von Camps²⁾ synthetisch erhalten worden, und sie besitzt die Hydroxyform, da sie beim Erhitzen in Kynurin (γ -Oxychinolin) übergeht.

Es sei noch auf eine merkwürdige Tatsache, welche zur Bildung der γ -Oxychinolincarbonsäure nach R. Camps führt, hingewiesen. Diese erfolgt nach folgendem Schema:



1) Diese Berichte **20**, 951 [1887]. 2) Diese Berichte **34**, 2712 [1901].

Wie man sieht, ist hier das Ausgangsmaterial eine Verbindung, welche Imidogruppe und Carbonylgruppe bereits enthalten; man würde also die Ketoform erwarten; indessen gibt die Säure beim Erhitzen γ -Oxychinaldin. Vielleicht ist die Erklärung so, daß vor dem Ringschluß eine intermediäre Verbindung entsteht, für welche die Phenolform die stabilere ist.

Daß im übrigen die Gruppierung  bei Zimmertempe-

ratur sehr beständig ist, zeigt sich ähnlich wie für den viergliedrigen Ring beim Anthranil und den fünfgliedrigen beim Indigo, so auch hier für den sechsgliedrigen Ring; denn die Formel III verliert Wasser nicht in der Weise, daß sich γ -Oxychinaldin bildet, sondern die Ketoform IV. Die gegenseitige Umlagerung von Phenol- und Ketoform scheint nicht möglich zu sein, findet vielmehr nur ausnahmsweise bei Reaktionen statt.

Auffallenderweise bot die Identifizierung des Chinaldins mit den Angaben der Literatur Schwierigkeiten und erst, als ein Kahlbaumsches Präparat zum Vergleich herangezogen wurde, ergab sich, daß unser Chinaldin mit letzterem Produkt in den Eigenschaften übereinstimmte, daß aber die bisherigen Daten über die Derivate der Base zum großen Teile unrichtig sind. So haben namentlich Döbner und v. Miller, denen wir die meisten Angaben über die einfacheren Abkömmlinge der Substanz verdanken, ihr Präparat nicht genügend gereinigt, während die nach ihrer Vorschrift dargestellte und noch durch ein Salz hindurchgegangene (Angabe der Fabrik) technische Base sich ebenso verhielt, wie unser Chinaldin, welches außer durch Fraktionierung nicht weiter gereinigt zu werden brauchte, da es in glatt verlaufender Reaktion aus dem krystallisierten Ketohydrochinaldin erhalten wurde. Wir haben deshalb einige Salze und Derivate nochmals dargestellt, um die vorhandenen Literaturunrichtigkeiten zu beseitigen. So sei nur erwähnt, daß das bisher gar nicht erhaltene salzsaure Salz leicht isolierbar ist, und daß das von O. Döbner¹⁾ beschriebene Dihydrochinaldin, welches durch Destillation von Hydroglaukoninsäure gewonnen wurde und identisch sein soll mit dem durch Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure auf Chinaldin entstehenden Produkt, tatsächlich ganz andere Eigenschaften besitzt. Die Base krystallisiert unschwer und ist bimolekular. Davon verschieden ist anscheinend eine von Ahrens²⁾ erwähnte amorphe Substanz, die bei der elektrolytischen Reduktion des Chinaldins nebenher entstand und trimolekular sein soll. Diese soll eine Nitrosoverbindung geben,

¹⁾ Diese Berichte 31, 691 [1898].

²⁾ Ztschr. f. Elektrochem. 2, 581.

während der hier beschriebene Körper das nicht tut und nur sehr schwach basische Eigenschaften besitzt.

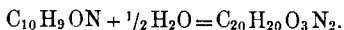
Experimenteller Teil.

Das für die Versuche notwendige Material wurde zunächst nach der Vorschrift von Baeyer und Drewsen¹⁾, sowie unter Anlehnung an die im D. R. P. 146294 gegebene Darstellungsmethode gewonnen. Nach letzterer Angabe wurden 25 g *o*-Nitrobenzaldehyd in 125 g Aceton gelöst, 50 ccm Wasser und eine Lösung von 4 g krystallisiertem Natriumsulfit zugegeben. Die klare Lösung verändert sich bald und nimmt eine hellgrüne Färbung an; man fügt dann etwas Salzsäure zu und dampft das überschüssige Aceton auf dem Wasserbad ab. Das verbleibende Öl wird sehr bald krystallinisch, und durch Umlösen aus Benzol wird das Keton in guter Reinheit erhalten. Später wurde dann das Indigosalz T von Kalle benutzt, welches aus derselben Verbindung besteht und sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus der 3½-fachen Menge 33-prozentiger Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle reinigen ließ.

γ-Ketohydrochinaldin.

20 g *o*-Nitrophenylmilchsäuremethylketon wurden in der fünf-fachen Menge 33-prozentiger Essigsäure unter Erwärmen gelöst und in Eiswasser rasch abgekühlt, so daß wieder Krystallisation erfolgte. Dann wird die gleiche Menge Zinkstaub allmählich zugegeben, bis die Nitroverbindung vollständig gelöst ist, worauf rasch filtriert wird. Bei einiger Übung gelingt es, die Krystallisation bis zur beendigten Filtration zurückzuhalten. Sie kann dann sehr leicht durch starkes Kühlen und Reiben herbeigeführt werden. Die entstandene Base wird filtriert und aus der doppelten Menge kochenden Wassers umkrystallisiert, woraus sie sich in langen, farblosen Nadeln abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt nach mehrfachem Umlösen bei 77—78°. Die Substanz enthält Krystallwasser, welches beim Stehen über Schwefelsäure ohne Vakuum bis auf ½ Molekül entweicht.

0.1153 g Sbst.: 0.3004 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.2119 g Sbst.: 0.5509 g CO₂, 0.1163 g H₂O. — 0.1547 g Sbst.: 11.3 ccm N (16°, 753 mm).



Ber. C 71.40, H 5.7, N 8.3.

Gef. » 71.06, 70.9, » 6.1, 6.1, » 8.4.

0.1109 g Sbst. gaben in 53.4 g Äthylenbromid eine Depression von 0.150°.

Ber. Mol.-Gew. 168. Gef. Mol.-Gew. 160.

0.1257 g Sbst. gaben in 18 g Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0.125°. — 0.3591 g Sbst. gaben in 18 g Benzol eine Siedepunktserhöhung

¹⁾ Diese Berichte 15, 2857 [1882].

von 0.327°. — 0.5634 g Sbst. gaben in 18 g Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0.490°.

Gef. Mol.-Gew. 149, 163, 170.

Die Verbindung verliert im stark evakuierten Exsiccator allmählich Wasser, wobei eine Substanz von unscharfem Schmelzpunkt zurückbleibt. Beim Umkrystallisieren resultiert die ursprüngliche Verbindung. Auch beim Erhitzen erfolgt Wasserabspaltung, doch bleibt die Substanz bis gegen 200° unverändert und zersetzt sich erst beim höheren Erhitzen. Von verdünnten Säuren wird die Base leicht aufgenommen, von Alkalien dagegen nicht und wird auch beim Kochen mit konzentrierten Alkalien nicht verändert. Konzentrierte Salzsäure wirkt selbst bei 200° im Rohr noch nicht ein. Von organischen Lösungsmitteln wird sie ebenfalls leicht gelöst, schwer nur von Ligroin. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine geringe Rotfärbung, die beim Erwärmen etwas intensiver wird. Beim Erhitzen der Base mit Dimethylsulfat findet Rotfärbung statt, und nach dem Zersetzen des Reagens mit Wasser lassen sich aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit 25% der angewandten Base als Chinaldin abtreiben. Ein weiteres Reaktionsprodukt konnte nicht gefaßt werden; vermutlich sind Ammoniumbasen in der wäßrigen Lösung enthalten.

Versuche, die Ketobase zu benzoylieren und acetylieren, lieferten keine krystallinischen Produkte. Mit Sublimatlösung bildet sie zwei verschiedene Verbindungen, je nachdem man die freie Verbindung oder das salzsaure Salz damit zusammenbringt. In ersterem Falle erhält man Nadeln vom Schmp. 189°, im zweiten ebenfalls Nadeln, die sich aus Alkohol umkrystallisieren lassen, oberhalb 175° sich zu färben beginnen und erst gegen 200° unter Schwärzung schmelzen.

Salzsaures γ -Ketohydrochinaldin. Wird die Base in der 25-fachen Menge warmen Benzols gelöst und trocknes Salzsäuregas eingeleitet, so scheidet sich das salzsaure Salz ab. Es wird filtriert und aus heißem Alkohol unter Zusatz von etwas alkoholischer Salzsäure umkrystallisiert, bildet dann weiße Stäbchen, die sich bei 190° zu färben beginnen und gegen 202° sich zersetzen. Das Salz ist außer in Wasser und Alkohol auch in heißem Chloroform löslich.

0.1758 g Sbst.: 0.3805 g CO₂, 0.0858 g H₂O. — 0.1222 g Sbst.: 7.7 ccm N (17°, 746 mm). — 0.1591 g Sbst.: 0.1124 g AgCl.

C₁₀H₉ON.HCl + 1/2 H₂O. Ber. C 59.08, H 5.42, N 6.84, Cl 17.35.

Gef. » 58.68, » 5.38, » 7.13, » 17.47.

Schön krystallisiert und farblos wird das Salz auch erhalten durch Eindampfen der Base in überschüssiger Säure auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation.

0.1481 g Sbst.: 0.1048 g AgCl.

Gef. Cl 17.50.

Jodwasserstoffsäures γ -Keto hydrochinaldin. Die Verbindung scheidet sich sofort auf Zugabe von Jodwasserstoff zur Lösung des salzsauren Salzes ab und wird aus Methylalkohol in kirschroten, langen Stäbchen vom Schmelzpunkt 167° erhalten. In Wasser ist die Substanz auch in der Wärme ziemlich schwer löslich.

0.0840 g Sbst.: 3.2 ccm N (19.5° , 763 mm).

$C_{10}H_9ON \cdot HJ + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. N 4.5. Gef. N 4.37.

Dieselbe Substanz entstand, als die Base in Methylalkohol gelöst und zwei Stunden mit überschüssigem Jodmethyl auf Wasserbadtemperatur im Rohr erhitzt wurde. Beim Öffnen der Röhre entwich Methyläther in großer Menge, und die Substanz war in reinem Zustande abgeschieden.

Ein Zinkdoppelsalz von anormaler Zusammensetzung entsteht durch Zugabe von Chlorzinklösung zur salzsauren Lösung der Base, aber es läßt sich nicht ohne Veränderung umkrystallisieren. Die Substanz wurde deshalb mit Alkohol und Äther nachgewaschen und schmolz dann gegen 211° .

$(C_{10}H_9ON)_2HCl \cdot ZnCl_2 + H_2O$. Ber. Cl 20.92, Zn 12.85.

Gef. » 21.00, » 13.10.

Platindoppelsalz. Wird die verdünnte salzsaure Lösung mit Platinchlorid in geringem Überschuß versetzt, so fällt das Doppelsalz als citronengelber Niederschlag aus. Die Substanz läßt sich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisieren und scheidet sich dann in Prismen ab, die bei 207° unter Rotfärbung und Gasentwicklung schmelzen.

0.1251 g Sbst.: 0.0230 g Pt.

$(C_{10}H_9ON)_4H_2PtCl_6$. Ber. Pt 18.02.

$(C_{10}H_9ON)_4H_2PtCl_6 + 2H_2O$. » » 18.52.

Gef. Pt 18.38.

Zur Darstellung des Bichromats wurde die schwefelsaure Lösung der Base mit Bichromatlösung versetzt, worauf sich das Salz in orange gelben Stäbchen ausschied, die sich aus heißem Wasser umkrystallisieren ließen und bei $133-134^{\circ}$ unter Gasentwicklung schmolzen.

Pikrat. 0.5 g Base wurden in der 90-fachen Menge Alkohol gelöst und eine kalt gesättigte alkoholische Pikrinsäurelösung auf einmal zugegeben, worauf das Pikrat als citronengelber krystallinischer Niederschlag ausfiel. Die Verbindung wurde aus Alkohol oder Chloroform unter Zusatz von etwas Äther umkrystallisiert; sie schied sich hierbei in sechseitigen Rhomboedern ab und schmolz gegen 173° .

0.0754 g Sbst.: 9.5 ccm N (17° , 748 mm).

$C_{10}H_9ON \cdot C_6H_2(HO)(NO_2)_3$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.3.

Einwirkung von Phosphorchlorid auf γ -Keto hydrochinaldin.

32 g Phosphoroxychlorid wurden in Kältemischung gekühlt und 4.5 g Base allmählich eingetragen, wobei langsam Lösung erfolgte; dann wurden 9 g Phosphorpentachlorid vorsichtig hinzugefügt. Das

Gemisch wurde nun dem Eis entnommen, einige Zeit bei Zimmer-temperatur stehen gelassen, dann langsam angewärmt und schließlich $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluß und Feuchtigkeitsabschluß erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hatte. Das Ganze wurde allmählich auf gestoßenes Eis ausgegossen und die erhaltene Lösung mit Tierkoble heiß behandelt, filtriert, mit konzentriertem Alkali übersättigt und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein bräunliches Öl, welches zur Reinigung in wenig Alkohol gelöst und mit einer kalt gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt wurde. Das zuerst ölig ausfallende Pikrat wurde beim schwachen Erwärmen sehr bald krystallinisch und nach dem Absaugen durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser rein erhalten. Es bildete lange Nadeln vom Schmp. 178° . Wird jetzt die Base aus dem mit Sodalösung versetzten Pikrat durch Wasserdampf übergetrieben, so erstarrt sie alsbald in weißen Nadeln vom Schmp. 43° . In ihren Eigenschaften erwies sie sich als identisch mit γ -Chlor-chinaldin von Conrad und Limpach¹⁾. Das schwefelsaure und salzsaure Salz sind leicht löslich, das Platindoppelsalz bildet gelbe Nadeln und schmilzt oberhalb 270° unter vollständiger Schwärzung. Das Pikrat wurde analysiert.

0.1402 g Sbst.: 17.1 ccm N (16° , 752 mm).

$C_{10}H_8NCl.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Ber. N 13.77. Gef. N 14.00.

Zu erwähnen ist die in der Literatur nicht verzeichnete Tatsache, daß die krystallisierte Substanz ein Molekül Wasser enthält, welches beim Stehen der Verbindung im Exsiccator alsbald weggeht, wobei sie sich verflüssigt. An der Luft geht sie sehr bald wieder in die krystallisierte Form zurück. Die Wasserbestimmung lieferte für ein Molekül angenäherte Werte. Ein käufliches Präparat zeigte das gleiche Verhalten.

γ -Keto-hydrochinolin- α -carbonsäure.

10 g Base wurden mit 200 g Wasser und 15 g Ätzkali auf 90° erhitzt und eine auf 70° erwärmte Lösung von 20 g Kaliumpermanganat in 250 g Wasser nicht zu langsam zugegeben. Nach der Entfärbung wird filtriert und das gekühlte Filtrat mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, wodurch die Säure krystallinisch ausgefällt wird. Die Verbindung läßt sich aus der ungefähr 350-fachen Menge Wasser unter Zusatz von etwas Tierkoble in farblosen Nadeln erhalten, welche bei 167° unter Rotfärbung und Gasentwicklung schmelzen. Ausbeute 4.3 g. Das erste Filtrat enthält meist noch geringe Mengen

¹⁾ Diese Berichte 20, 952 [1887].

von unveränderter Base, während der Rest der Substanz tiefer greifend oxydiert erscheint.

0.1082 g Sbst.: 0.2525 g CO₂, 0.0400 g H₂O. — 0.1193 g Sbst.: 7.4 ccm N (17°, 746 mm).

C₁₀H₇O₃N. Ber. C 63.50, H 3.70, N 7.40.

Gef. » 63.60, » 4.10, » 7.35.

0.0793 g Sbst. in 47 g Äthylenbromid gaben eine Depression von 0.096°. Mol.-Gew. Ber. 189. Gef. 207.

0.1643 g Sbst. verbrauchten 8.4 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH. Mol.-Gew. Gef. 193.

Die Säure zeigt ferner auch schwach basische Eigenschaften, denn sie löst sich in rauchender Salzsäure; sie ist in Aceton, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich, in Ligroin und Äther sehr schwer. Wird die Substanz in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat in der Hitze weiter oxydiert, so findet vollständige Aufspaltung statt, und es läßt sich Oxalsäure in großer Menge nachweisen. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verliert sie Kohlensäure, und es bleibt eine bräunliche Flüssigkeit zurück, welche ein Gemisch mehrerer Substanzen nachstellt. γ -Keto-hydrochinolin konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die Esterifizierung der Säure scheint Schwierigkeiten zu bieten.

Überführung der Keto-hydrochinolin- α -carbonsäure in Chinaldinsäure.

Die Reduktion geht hier nicht so leicht von statten, wie beim Keto-hydrochinaldin.

4 g Keto-hydrochinolincarbonsäure wurden mit 24 g konzentrierter Jodwasserstoffsäure und 4 g rotem Phosphor 1½ Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von wenig Wasser wird heiß filtriert, worauf sich nach dem Erkalten das jodwasserstoffsäure Salz der Chinaldinsäure abscheidet. Es wird durch Umkrystallisieren rein erhalten und schmilzt dann bei 223° unter Gasentwicklung. Zur Gewinnung der freien Chinaldinsäure wurde die Lösung des Salzes mit heißer Barytlösung versetzt und das sich ausscheidende Salz aus Wasser umkrystallisiert. Es wurde dann wieder in heißem Wasser gelöst und der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt, so daß die Lösung frei von anorganischen Salzen war. Das klare Filtrat gab dann nach dem Einengen sehr leicht eine Krystallisation der Säure. Durch ihre Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt erwies sie sich als α -Chinolin-carbonsäure.

0.1061 g Sbst.: 0.2693 g CO₂, 0.0401 g H₂O.

C₉H₆N.COOH. Ber. C 69.36, H 4.04.

Gef. » 69.22, » 4.19.

Zum Vergleich wurde die nach Camps dargestellte γ -Oxychinolin- α -carbonsäure in derselben Weise mit Jodwasserstoff und Phosphor zu reduzieren versucht, sie blieb aber unverändert und wurde auch im Rohr bei 150° nicht reduziert.

Reduktion des γ -Keto hydrochinaldins.

Die krystallisierte Base wird in 5 Tln. Wasser und 2 Tln. konzentrierter Salzsäure gelöst und unter Kühlung mit 1—2 Tln. Zinkstaub allmählich versetzt. Dann wird filtriert, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert, wobei die Base als farbloses Öl übergeht und durch Aufnahme mit Äther gewonnen wird. Sie siedet bei 246—248° (755 mm), 150—152° (8—10 mm). Denselben Siedepunkt zeigte ein Präparat von reinem Chinaldin, dem die Base auch bezüglich des Geruches vollständig gleicht.

0.1752 g Sbst.: 0.5370 g CO₂, 0.1020 g H₂O. — 0.1475 g Sbst.: 12.3 ccm N (16°, 758 mm).

C₁₀H₉N. Ber. C 83.90, H 6.15, N 9.80.
Gef. » 83.60, » 6.40, » 9.63.

Weniger gut läßt sich durch Erwärmen des Keto hydrochinaldins mit Zinkstaub und Kalilauge Chinaldin erhalten, wobei der Verbindung das später zu beschreibende Dihydrochinaldin beigemischt ist.

Salzsaures Chinaldin ist sehr leicht löslich und wird erst nach dem Eindampfen der sauren Lösung zur Trockne erhalten. Auch von Alkohol wird es leicht aufgenommen und scheidet sich daraus auf Zugabe von Äther in farblosen Nadeln aus, welche bei 224° unter Rotfärbung schmelzen.

0.1523 g Sbst.: 0.1211 g AgCl.

C₁₀H₉N.HCl. Ber. Cl 19.77. Gef. Cl 19.66.

Das Bichromat läßt sich aus der schwefelsauren Lösung leicht erhalten und krystallisiert aus heißem Wasser in gelben Nadeln vom Schmp. 110°.

0.0868 g Sbst.: 0.0236 g Cr.

(C₁₀H₉N)₂H₂Cr₂O₇ + 3H₂O. Ber. Cr 18.63. Gef. Cr 18.62.

Chinaldin-jodmethylat. Die Verbindung bildet sich am leichtesten im Rohr bei 100° und krystallisiert aus Methylalkohol in hellgrünen Stäbchen. Die Substanz beginnt gegen 230° sich dunkler zu färben und schmilzt gegen 234° unter Rotfärbung und Zersetzung (Döbner und v. Miller 195°).

0.1821 g Sbst.: 7.4 ccm N (17°, 744 mm).

C₁₀H₉N.CH₃J. Ber. N 4.9. Gef. N 4.6.

Das Chlorzinkdoppelsalz des Chinaldins scheidet sich, in üblicher Weise bereitet, sofort als gelber Niederschlag ab. Durch Lösen in wenig Wasser und Zugabe von rauchender Salzsäure wird die Verbindung in farblosen, verwachsenen Rhomboedern erhalten. Beginnt gegen 205° sich zu färben und zersetzt sich gegen 245° unter Rötung.

0.1348 g Sbst.: 0.2386 g CO₂, 0.0573 g H₂O. — 0.1577 g Sbst.: 0.0308 g ZnO.

(C₁₀H₉N)₂ 2 HCl · Zn Cl₂. Ber. C 48.4, H 4.23, Zn 13.1.

Gef. » 48.2, » 4.30, » 13.1.

Dieselbe Substanz wurde zuerst erhalten, als bei der Reduktion des *o*-Nitrophenylmilchsäuremethylketons das Gemisch von abgeschiedener Base und Zinkstaub mit verdünnter Salzsäure aufgenommen wurde, indem hierbei sekundäre Reaktion stattfindet. Daraus ergab sich dann die folgende einfachere Darstellung des Chinaldins. (Die Reaktion ist zum Patent angemeldet.) 1 Teil *o*-Nitrophenylmilchsäuremethylketon wurde in 4 Teilen Eisessig und 1 Teil Wasser gelöst, 1 Teil konzentrierte Salzsäure zugefügt und unter Kühlung 1 Teil Zinkstaub zugegeben. Man erwärmt zum Schluß gelinde, filtriert und übersättigt mit Alkali. Durch Wasserdampfdestillation wurden 17.8 g reines Chinaldin aus 50 g Keton = 52 % der Theorie erhalten.

Es sei ferner erwähnt, daß der Schmelzpunkt des Chinaldinplatindoppelsalzes entsprechend den Angaben von Fischer und Kuzel¹⁾ gegen 226° liegt, der des Quecksilberdoppelsalzes bei 184° (Pictet und Bunzl²⁾ 165.5°) und der des Pikrats bei 194°.

Dihydro-chinaldin.

2 g Chinaldin wurden mit der fünffachen Menge konzentrierter Salzsäure und 4 g Zinkstaub versetzt und nach Zugabe der gleichen Menge Wasser gekocht, bis das Zink in Lösung gegangen war. Das Reaktionsprodukt scheidet sich teilweise in der Hitze, völlig in der Kälte als kompakte Masse ab. Es wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und heiß mit Wasser bis zur Trübung versetzt, worauf sich beim Erkalten die Substanz krystallinisch abschied. Auch aus viel Ligroin läßt sie sich in federfahnenartigen Krystallen vom Schmp. 178° gewinnen.

0.1682 g Sbst.: 0.5094 g CO₂, 0.1181 g H₂O. — 0.1327 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 752 mm).

C₁₀H₁₁N. Ber. C 82.75, H 7.58, N 9.65.

Gef. » 82.60, » 7.80, » 9.40.

Die Substanz ist in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Sie zeigt kaum basische Eigenschaften, was darauf schließen läßt, daß sie kein einfaches Molekül besitzt.

0.1534 g Sbst. geben in 22.3 g Benzol eine Depression von 0.141°. — 0.1864 g Sbst. geben in 22.3 g Benzol eine Depression von 0.170°.

Mol.-Gew. Ber. 145. Gef. 244, 245.

¹⁾ Diese Berichte **16**, 165 [1883].

²⁾ Diese Berichte **22**, 1848 [1889].

0.2580 g Sbst. geben eine Depression von 0.232° in 47.1 g Äthylenbromid.
Mol.-Gew. Gef. 279.

Aus diesen Zahlen läßt sich mit Sicherheit schließen, daß die Verbindung bimolekular ist. Sie wird von Jodmethyl selbst bei 150° nicht verändert.

Dihydrochinaldin-Pikrat. Wird eine alkoholische Lösung der Verbindung mit kalt gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, so krystallisiert das Salz in dunkelbraunen Stäbchen aus, welche gegen 95° sintern und gegen 110° unter Gasentwicklung sich zersetzen. Im Vakuum-exsiccator färbt sich die Substanz lichter.

0.1130 g Sbst.: 14.6 ccm N (18° , 761 mm).

$C_{10}H_{11}N.C_6H_5(NO_2)_3(OH)$. Ber. N 14.97. Gef. N 14.87.

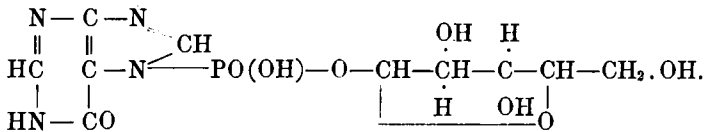
456. P. A. Levene und W. A. Jacobs: Über die Inosinsäure.

[Aus dem Rockefeller Institute for Medical Research, New York.]

(Eingegangen am 13. Juli 1908; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Die Inosinsäure, welche wegen des Vorhandenseins einer mit Purinbase und Kohlehydrat gepaarten Phosphorsäure im Moleküle als eine einfache Nucleinsäure angesehen werden darf, ist von Liebig¹⁾ im Fleischextrakt entdeckt worden. Ihre wirkliche Natur ist zuerst von Haiser²⁾ eingehend untersucht worden, ohne daß er aber ihre Struktur endgültig aufklären konnte. — Im vorigen Jahre begannen Neuberg und Brahm³⁾ und auch gleichzeitig Bauer⁴⁾ die Säure zu untersuchen; hauptsächlich lag ihnen daran, die Natur des im Molekül vorliegenden Kohlehydrates aufzuklären.

Nach der Annahme von Neuberg und Brahm kommt der Substanz die folgende Zusammensetzung zu:



Die Zuckerkomponente wurde also als *l*-Xylose angesehen. — Nach Bauer soll die Zusammensetzung die folgende sein: $(\text{HO})_2\text{PO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2[\text{CH} \cdot \text{OH}]_3 \cdot \text{CH} : (\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O})$, als Pentose eine *d, l*-Arabinose vorliegen.

¹⁾ Ann. d. Chem. **62**, 317 [1847]. ²⁾ Monatsh. für Chem. **16**, 190 [1895].

³⁾ Biochem. Ztschr. **5**, 438 [1901].

⁴⁾ Hofmeisters Beiträge **10**, 345 [1907].