

durch Zusetzen der Essigsäure von Zeit zu Zeit für das Erhalten der schwach sauren Reaktion während des ganzen Vorganges gesorgt werden mußte, entstand im Laufe von 24 Stunden eine rotgelbe Krystallausscheidung, welche durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol leicht in schwer lösliches *o*-Azocetanilid und leicht lösliches Azoxyacetanilid getrennt werden konnte. Das Azoxyacetanilid ist bereits von Brand und Stöhr als ein bei 185° schmelzender Körper beschrieben worden¹⁾. Ich fand den Schmelzpunkt etwas niedriger, bei 182°; den übrigen Angaben dieser Forscher sei hinzugefügt, daß der Körper ausgezeichnet krystallisiert, in Alkoholen und Aceton sehr leicht löslich, in Benzol und Schwefelkohlenstoff etwas schwerer, in Benzin und Wasser, auch in der Siedehitze, sehr wenig löslich ist. Das Mengenverhältnis der beiden Körper im Reaktionsprodukte war annähernd gleich; es ist selbstverständlich von wechselnden Bedingungen der Temperatur, Konzentration, Mengenverhältnis der reagierenden Bestandteile u. dergl. in hohem Grade abhängig. Als z. B. 100 g *o*-Nitroacetanilid in 400 g Alkohol mit 1350 g Natriumamalgam unter sonst gleichen Bedingungen reduziert wurden, schied sich 30 g *o*-Azocetanilid aus: die Mutterlauge enthielt indes an Stelle des *o*-Azoxyacetanilids, das verseifte Produkt, das *o*-Azoxyanilin. Auch dieser bei 115° schmelzende Körper ist bereits von Brand und Stöhr l. c. beschrieben worden. Die Verbindung ist ebenfalls in den meisten organischen Solvenzien, auch in Äther, sehr leicht löslich.

Lwów, Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

475. Zyg. v. Jakubowski: Über 5-Chinolin-carbonsäure. I.

[Mitgeteilt der Akademie der Wissenschaften in Kraków.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1910.)

Die Frage der Existenzfähigkeit zweier isomerer Derivate des Chinolins in 5-Stellung ist noch unentschieden, obgleich die ersten Beobachtungen, die Isomerie der 5-Carbonsäuren betreffend, schon vor mehr als zwanzig Jahren gemacht wurden. In diesen Berichten²⁾ wurde im vorigen Jahre in einer von mir und Niementowski publizierten Abhandlung eine kurze Zusammenstellung der betreffenden Studien von Lellmann und seinen Mitarbeitern gegeben und das von allgemeineren Gesichtspunkten an der Entscheidung dieser Frage Interessante betont.

Diese Arbeit hat als Zweck die Darstellung der 5-Chinolin-carbonsäure auf eine von den bisher benutzten Methoden abweichende

¹⁾ K. Brand und Ed. Stöhr, diese Berichte **39**, 4058 [1906].

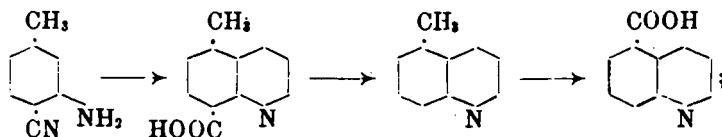
²⁾ Z. Jakubowski und S. Niementowski, diese Berichte **42**, 636 [1909].

Weise. Als Zwischenprodukte wurden 5-Methyl-8-chinolin-carbonsäure und 5-Methyl-chinolin erhalten.

Hier darf bemerkt werden, daß manche Lehrbücher der organischen Chemie das 5-Methyl-chinolin unter den bekannten Verbindungen aufzählen, was jedoch irrtümlich ist. In der Literatur der homologen Chinoline kann man nur in der Arbeit von Skraup und Brunner¹⁾ eine Notiz finden, die diesen Fehler verursachen konnte. Sie geben an, daß durch Erhitzen des *m*-Toluidins mit Schwefelsäure, Glycerin und Nitrobenzol neben dem hauptsächlich entstehenden *m*-Methyl-chinolin eine etwas höher siedende Fraktion erhalten wurde. Aus dieser Fraktion dargestelltes Pikrat schmolz bei 197—198°, also mehrere Grade niedriger, als das Pikrat des *m*-Methyl-chinolins. »Versuche, das dem Pikrat zugrunde liegende vermutliche Toluchinolin zu isolieren, scheiterten, einmal an experimentellen Schwierigkeiten, weiter daran, daß es zweifellos nur in sehr kleinen Mengen vorlag« (Monatsh. f. Chem., loc. cit.).

Weil das Pikrat des *ana*-Methyl-chinolins bei 210—213° schmilzt, ist es zweifelhaft, ob diese kleine Quantität der von Skraup und Brunner für das Pikrat des *ana*-Methylchinolins gehaltenen Verbindung überhaupt ein solches war.

Das Ausgangsprodukt für die Darstellung der oben aufgezählten Verbindungen war das *o*-Amino-*p*-tolunitril, das mit Glycerin nach der Methode von Skraup unter Anwendung von Arsensäure kondensiert, direkt *ana*-Methyl-*o*-chinolincarbonensäure gibt:



gleichzeitig mit der Kondensation wird also die Cyangruppe verseift.

Durch Destillation der Säure mit Calciumhydroxyd wurde das *ana*-Methyl-chinolin erhalten und dieses zur Chinolin-5-carbonsäure oxydiert. Diese Säure stimmte im Schmelzpunkt und anderen Eigenschaften mit der von Lellmann und Alt erhaltenen »pseudo-Chinolin-*ana*-carbonsäure« überein.

Ehe man weitere Schlüsse aus diesen Resultaten zieht, muß abgewartet werden, bis die einander widersprechenden Angaben von Skraup und Lellmann über die Synthese der 5-Chinolin-carbonsäure auf ihre Richtigkeit untersucht werden. Die Experimente in dieser Richtung sind unternommen.

¹⁾ Z. Skraup und Brunner, Monatsh. f. Chem. 7, 141 [1886].

Experimenteller Teil.

Synthese der *ana*-Methyl-*o*-chinolincarbonsäure.

Das Material zur Skraupschen Synthese wurde aus *m*-Nitro-*p*-toluidin nach der Vorschrift von v. Niementowski erhalten¹⁾.

Mit Nitro-tolunitril verläuft die Reaktion äußerst heftig, aus der Reaktionsmasse konnte kein einheitlicher Körper gewonnen werden. Die Anwendung des Gemisches von Nitro- und Aminotolunitril hat ebenfalls keine guten Resultate ergeben. Es wurde also das Amidotolunitril allein mit Schwefelsäure und Glycerin unter Zusatz von Arsensäure als Oxydationsmittel zusammengeschmolzen. Längeres Erhitzen führt zur Bildung des Produktes der Kondensation und gleichzeitiger Verseifung des Nitrils, kürzeres Erwärmen, das die Erhaltung des Cyanderivates bezweckte, ergab unkrystallisierbare Produkte. Es ist möglich, ja sogar wahrscheinlich, daß die Verseifung der Bildung des Chinolinderivates vorangeht. Mit dieser Annahme stimmt jedoch die Beobachtung nicht überein, daß die Kondensation mit Methylantranilsäure nur sehr kleine Mengen des Chinolinderivates ergibt. Aus diesem Grunde könnte man eher annehmen, daß leichter, als aus der Methylantranilsäure, das Chinolinderivat aus ihrem Cyanid entsteht. Es fehlen jedoch in der Literatur Angaben, die diese Hypothese zu bestätigen und zu verallgemeinern erlauben würden.

Nach allen diesen Versuchen wurde folgende Methode der Darstellung und Reinigung der *o*-Methyl-chinolin-*ana*-carbonsäure ausgearbeitet:

15 g Arsensäure wurden in dem Gemisch von 30 g Schwefelsäure und 20 g Glycerin in einem Kolben mit Rückflußrohr gelöst, mit 10 g Aminotolunitril versetzt und im Ölbad ungefähr 10 Stunden auf 140–145° erhitzt. Nach ca. 6 Stunden tritt starkes Schäumen der Reaktionsmasse ein. Trotz teilweiser Verkohlung wurde weiter erhitzt, bis eine Probe, mit Wasser verdünnt und filtriert, mit konzentrierter Sublimatlösung einen reichlichen krystallinischen Niederschlag gab. Der Inhalt des Kolbens wurde mit siedendem Wasser verdünnt, von ausgeschiedener Kohle abfiltriert, mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt und mit Wasserdampf kleine Mengen einer flüchtigen Verbindung, welche in der Synthese entstand, abgeblasen. Der ätherische Auszug des Destillats enthält die Base, deren Pikrat im Aussehen und Schmelzpunkt mit dem Pikrat des *ana*-Methylchinolins übereinstimmt. Man kann daher annehmen, daß während des Erhitzens mit Schwefelsäure die Carboxylgruppe der Methylchinolincarbonsäure teilweise abgespalten wurde.

Der Rückstand nach dem Abblasen mit Wasserdampf wurde mit Salzsäure angesäuert und mit überschüssigem Quecksilberchlorid versetzt. Es schied sich das Doppelsalz des Chinolinderivates mit Sublimat in Gestalt kleiner

¹⁾ Stefan von Niementowski, Journ. f. prakt. Chem. [2] 40, 4 [1889].

Kugeln oder auch in Nadeln. Die Menge des Salzes betrug gewöhnlich das Doppelte vom Gewicht des zur Synthese angewandten Nitrils, was 70% der theoretischen Ausbeute entspricht. Es wurde zweckmäßig aus verdünnter salzsäurehaltiger Sublimatlösung umkrystallisiert.

Zwecks Darstellung der Methylchinolincarbonensäure selbst wurde das mehrmals umkrystallisierte Salz in wäßriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingeeengt. Die krystallinische Ausscheidung des chlorwasserstoffsäuren Salzes wurde gelöst und die freie Säure durch Versetzen mit Soda und Ansäuern mit Essigsäure gefällt. Zur Analyse wurde sie aus verdünntem Alkohol, dann aus Wasser einige Male umkrystallisiert.

Die



krystallisiert aus Wasser in kleinen, silberglänzenden Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten und bei 173—174° schmelzen. Sie löst sich leicht in heißem Wasser, Alkohol, Äther, sehr leicht in Alkalilaugen, Alkalicarbonaten und Mineralsäuren; mit Salpetersäure bildet sie ein schwer lösliches Salz. In kalter verdünnter Essigsäure löst sie sich nicht.

0.1961 g Sbst. (lufttrocken): 0.5095 g CO₂, 0.0861 g H₂O.

C₁₁H₉O₂N. Ber. C 70.60, H 4.81, N 7.47.

Gef. » 70.80, » 4.91, » 7.39.

Ammoniumsalz, C₁₁H₉O₂N.NH₄ + 1 aq, krystallisiert aus Wasser in kleinen silberglänzenden Blättchen. Es wurde über einem Gemisch von Kaliumhydroxyd und Salmiak getrocknet. An der Luft zersetzt es sich vollständig, es bleibt reine Methylchinolincarbonensäure zurück. Der Gewichtsverlust entspricht einem Molekül Ammoniak und Wasser.

0.2936 g Sbst. verliert an der Luft 0.0482 g.

C₁₁H₉O₂N.NH₄ + 1 aq. Ber. NH₃ + H₂O 15.76. Gef. NH₃ + H₂O 16.40.

Calciumsalz, (C₁₁H₉O₂N)₂Ca + 8 aq (?), bildet kleine weiße Nadeln, die sowohl in kaltem, als auch in warmem Wasser gleich schwer löslich sind. Die ganze Quantität des Krystallisationswassers läßt sich nicht durch Erwärmen des Salzes ohne Zersetzung vertreiben.

0.1870 g Sbst.: 0.0340 g CaCO₃. — 0.1287 g Sbst.: 0.0132 g CaO.

(C₁₁H₉O₂N)₂Ca + 8 aq. Ber. Ca 7.19. Gef. Ca 7.27, 7.33.

Kupfersalz, (C₁₁H₉O₂N)₂Cu, durch Kochen der ammoniakalischen Lösung der Säure und des Kupferacetates in Gestalt kleiner blaßblauer Nadeln erhalten. In Wasser fast unlöslich.

0.1595 g Sbst.: 0.0293 g CuO.

(C₁₁H₉O₂N)₂Cu. Ber. Cu 14.60. Gef. Cu 14.34.

Chlorwasserstoffsäures Salz, aus verdünnter Salzsäure silberweiße, konzentrisch zusammengewachsene Nadeln, die krystallwasserhaltig sind. In Wasser leicht löslich. An der Luft verliert das Salz die Salzsäure.

Nitrat, $C_{11}H_9O_2N, HNO_3$, lange, seideglänzende Nadeln, die in kaltem Wasser und verdünnten Säuren schwer löslich sind.

0.0947 g Subst.: 9.40 ccm N (17° , 738 mm).

$C_{11}H_9O_2N, HNO_3$. Ber. N 11.20. Gef. N 11.17.

Pikrat, $C_{11}H_9O_2N, C_6H_5O_7N_3$, krystallisiert aus Alkohol in dünnen gelben Nadeln, die bei $205-207^\circ$ schmelzen.

0.1718 g Subst.: 19.25 ccm N (20° , 742 mm).

$C_{11}H_9O_2N, C_6H_5O_7N_3$. Ber. N 13.50. Gef. N 12.50.

Chloroplatinat, $(C_{11}H_9O_2N)_2H_2PtCl_6$, schwach gelbe, konzentrisch zusammengewachsene, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln.

0.2360 g Subst.: 0.0585 g Pt.

$(C_{11}H_9O_2N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.86. Gef. Pt 24.79.

Dichromat, $(C_{11}H_9O_2N)_2H_2Cr_2O_7$, orange Stäbchen, in Wasser schwer löslich.

0.2146 g Subst.: 0.0555 g Cr_2O_3 .

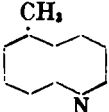
$(C_{11}H_9O_2N)_2H_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 17.60. Gef. Cr 17.52.

Darstellung des *ana*-Methyl-chinolins.

Es wurde Methyl-chinolin-carbonsäure, mit feuchtem Kalk verrieben, aus einem Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrom destilliert; eventuell wurde reines Calciumsalz in kleinen Retorten der trocknen Destillation unterworfen. In beiden Fällen wurde ein oranges Öl erhalten (Ausbeute ca. 40%), das nach einiger Zeit geringe Mengen eines krystallinischen Niederschlages abschied. Unbekümmert um diese Ausscheidung wurde das Öl destilliert, wobei beinahe das ganze Quantum zwischen $250-260^\circ$ sott. Der feste Rückstand, aus Alkohol unter Zusatz von Kohle umkrystallisiert, bildete kleine weiße Nadeln, die bei $200-202^\circ$ schmolzen, wahrscheinlich ein neues Dimethyl-dichinolyl, dessen Entstehung hier erwartet werden konnte, auf Grund der analogen Synthese des 2.7'-Dichinolyls aus chinaldinsäurem Calcium¹⁾. Die Verbindung ist mit 5.5'-Dimethyl-8.8'-dichinolyl nicht identisch, was durch die Bestimmung des Schmelzpunktes des Gemisches beider Körper bewiesen wurde.

Zur Analyse wurde das *ana*-Methylchinolin durch Krystallisation seines Quecksilberchlorid-Doppelsalzes gereinigt, das Salz mit Lauge zersetzt, die Base mit Äther ausgezogen und fraktioniert.

¹⁾ E. Besthorn und I. Ibele, diese Berichte **37**, 1243 [1904].

ana-(5)-Methyl-chinolin,  = C₁₀H₉N, ist eine ölige

farblose Flüssigkeit von starkem, nicht unangenehmem Geruch und brennendem Geschmack, die bei 253—255° siedet (mit verkürztem Thermometer bei 735 mm Barometerdruck gemessen). Mit Äther oder Alkohol in jedem Verhältnis mischbar, in Wasser sehr schwer löslich.

0.1899 g Sbst.: 0.5820 g CO₂, 0.1105 g H₂O. — 0.1470 g Sbst.: 12.80 ccm N (18°, 742 mm).

C₁₀H₉N. Ber. C 83.90, H 6.30, N 9.80.

Gef. » 83.44, » 6.51, » 9.80.

Pikrat, C₁₀H₉N, C₆H₃O₇N₃, bildet kleine, hellgelbe, in Alkohol und Wasser sehr schwer lösliche Blättchen, die bei 200° erweichen und bei 210—213° schmelzen.

0.1120 g Sbst.: 15.50 ccm N (19°, 728 mm).

C₁₀H₉N, C₆H₃O₇N₃. Ber. N 15.10. Gef. N 15.20.

Quecksilberchloriddoppelsalz, C₁₀H₉N, HCl, HgCl₂, kleine farblose Nadeln, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. In der Zusammensetzung weicht es von analogen Salzen anderer Chinolinbasen ab, es enthält zweimal so viel Sublimat als jene.

0.3517 g Sbst.: 0.1814 g HgS, 0.3340 g AgCl.

C₁₀H₉N, HCl, HgCl₂. Ber. Hg 44.40, Cl 23.62.

Gef. » 44.45, » 23.48.

Chloroplatinat, (C₁₀H₉N)₂H₂PtCl₆ + 1 aq, bildet kleine hellorange Nadeln, äußerst schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Salzsäure.

0.1153 g Sbst.: 0.0031 g Gewichtsverlust bis 105°. — 0.1017 g bei 105° getrockneter Sbst.: 0.0286 g Pt.

(C₁₀H₉N)₂H₂PtCl₆ + 1 aq. Ber. H₂O 2.53. Gef. H₂O 2.69.

(C₁₀H₉N)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 28.13. Gef. Pt 28.04.

Das Jodmethylat entsteht beim Stehenlassen der ätherischen Lösung der Base mit Methyljodid. Gelbe, seidglänzende Nadeln, die bei 105° schmelzen.

Oxydation des *ana*-Methylchinolins zur »pseudo-Chinolin-*ana*-carbonsäure«.

Die Oxydation wurde in wäßriger Lösung mittels berechneter Mengen Chromsäure und Schwefelsäure durchgeführt.

1 g der Base und 1.5 g CrO₃ wurden in 7 g Wasser und 2.4 g Schwefelsäure gelöst und im geschlossenen Rohr auf 150° 3 Stdn. lang erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak versetzt, die unangegriffene Base mit Äther ausgezogen, die wäßrige Flüssigkeit von Chromhydroxyd abfiltriert und mit Essig-

saure angesäuert. Man erhält auf diese Weise etwa 0.3 g rohe Chinolin-carbonsäure. Die Oxydation in der Lösung starker Schwefelsäure gibt keine bessere Ausbeute.

Die rohe Chinolin-carbonsäure wurde aus starker Salzsäure umkrystallisiert und das Chlorhydrat mit Ammoniak und Essigsäure zersetzt.

Die erhaltene Säure zeigt alle Eigenschaften, in denen sich nach Lellmann und Alt die *pseudo*-Chinolin-*ana*-carbonsäure von der *ana*-Carbonsäure unterscheidet. Ihr Schmelzpunkt 338—340° (korr.) und das Verhalten sowohl des Chlorhydrates gegen Wasser, als auch des Ammoniumsalzes gegen Salze der Schwermetalle stimmen mit den Angaben der oben genannten Forscher überein.

Zum Schlusse möchte ich noch für die wertvollen Ratschläge, welche mir seinerzeit reichlich erteilt wurden, dem Hrn. Prof. v. Niementowski meinen besten Dank aussprechen.

Lwów, Techn. Hochschule, Laboratorium für Allgemeine Chemie.

476. Fr. Fichter und Walter Tamm: Die elektrolytische Reduktion aromatischer Sulfochloride¹⁾.

(Eingegangen am 28. Oktober 1910.)

Um die allgemeine Anwendbarkeit der elektrolytischen Reduktion der Sulfochloride zu Mercaptanen zu prüfen, wurden die früher am Benzol-sulfochlorid, am *p*-Toluol-sulfochlorid und am 2-Nitro-toluol-4-sulfochlorid durchgeführten Versuche ausgedehnt auf das α -Naphthalin-sulfochlorid, das β -Naphthalin-sulfochlorid, das *m*-Benzol-disulfochlorid, das *p*-Anisol-sulfochlorid, das *m*-Nitro-benzolsulfochlorid und das *p*-Dimethylanilin-sulfochlorid, und zwar in allen sechs Fällen mit positivem Ergebnis. Neben den Mercaptanen wurden in der Regel noch die Sulfinssäuren erhalten und durch Überführung in die Diarylsulfon-hydroxylamine²⁾ charakterisiert.

α -Naphthalin-sulfochlorid.

Als Kathode dient ein unten zu einem zylindrischen Kolben erweiterter Bleistab von 40 qcm eingetauchter Oberfläche, der gleich-

¹⁾ Frühere Mitteilungen siehe Verh. der Naturf. Ges. in Basel **19**, 37 [1908]; Ztschr. f. Elektrochemie **18**, 310 [1907]; diese Berichte **42**, 4308 [1909].

²⁾ R. Otto, Ann. d. Chem. **141**, 370 [1867]; **145**, 19 [1868]; E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. [2] **63**, 167 [1901].