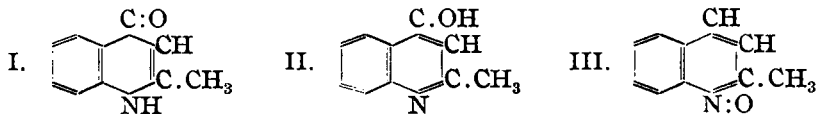


**425. Jakob Meisenheimer und Erwin Stotz: Über Chinaldin-oxyd.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. September 1925.)

G. Heller und A. Sourlis<sup>1)</sup> erhielten durch gelinde Reduktion des *o*-Nitrophenyl-milchsäure-methylketons eine Substanz, der sie die Formel eines  $\gamma$ -Keto-hydro-chinaldins (I) gaben. Die Substanz ist



nicht identisch mit dem  $\gamma$ -Oxy-chinaldin (II) und läßt sich auch nicht in dieses umwandeln. Letztere Tatsache spricht gegen die Formulierung von Heller und Sourlis. Gelegentlich der Darstellung reinen Chinaldins nach dem Verfahren von Heller und Sourlis, welches uns sehr gute Resultate gab, kam die erwähnte Substanz uns in die Hände; wir haben uns daher bemüht, ihre Konstitution zu klären.

Wir stellten zunächst fest, daß sie, aus Wasser umkrystallisiert, 2 Mol. Krystallwasser enthält. 0.1240 g lufttrockne Stbst.: 0.2702 g CO<sub>2</sub>, 0.0810 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ON + 2H<sub>2</sub>O (195.1). Ber. C 61.51, H 6.71. Gef. C 61.43, H 7.31.

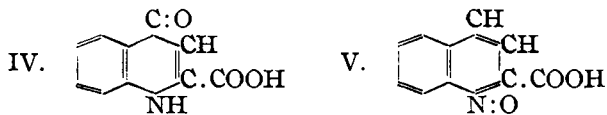
Davon werden 1½ Mol. im Vakuum über Schwefelsäure abgegeben: 0.5046 g Stbst. verloren in 4 Tagen 0.0687 g an Gewicht (ber. auf 1½ Mol. Wasser 13.84, gef. 13.61%). Im Vakuum-Trockner bei 63° tritt erneut bedeutende Gewichtsabnahme ein, doch erfolgt gleichzeitig Sublimation. Eine 2 Stdn. im Vakuum bei 63° getrocknete Probe war nahezu wasserfrei.

0.1352 g Stbst.: 0.3694 g CO<sub>2</sub>, 0.0705 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ON (159.1). Ber. C 75.44, H 5.70. Gef. C 74.52, H 5.83.

Das letzte halbe Mol. Wasser ist sehr fest gebunden und wird auch durch Lösen in wasserfreien Lösungsmitteln (Äthylbromid, Benzol) nicht abdissoziiert, wie Molekulargewichts-Bestimmungen im Einklang mit den Angaben von Heller und Sourlis ergaben.

Die gesamten Eigenschaften des von Heller und Sourlis erhaltenen Stoffes schienen uns mehr dafür zu sprechen, daß der Sauerstoff nicht an Kohlenstoff, sondern an den Stickstoff gebunden war, mit anderen Worten, daß Chinaldin-*N*-oxyd (III) vorlag. Diese Auffassung ließ sich dadurch bestätigen, daß der gleiche Stoff auch aus Chinaldin durch Oxydation erhalten werden kann, und zwar mit Benzopersäure, d. h. mit demjenigen Oxydationsmittel, das zur Darstellung von *N*-Oxyden ganz besonders geeignet ist. Mit der Formel III stehen alle Eigenschaften in bestem Einklang: die leichte und glatte Reduzierbarkeit zu Chinaldin, die Nicht-Umwandelbar-



keit in  $\gamma$ -Oxy-chinaldin, die schwach basische Natur und das gänzliche Fehlen von sauren Eigenschaften. Durch energische Oxydation entsteht eine Carbon-säure, und zwar nach Heller und Sourlis die  $\gamma$ -Keto-hydrochinolin-

<sup>1)</sup> B. 41, 2692 [1908].

$\alpha$ -carbonsäure (IV); diese Formel ist nunmehr in die einer Chinolin-*N*-oxyd-2-carbonsäure (V) umzuändern.

Oxydation von Chinaldin zu Chinaldin-*N*-oxyd: 2 g Chinaldin werden mit einer in üblicher Weise bereiteten, aktiven Sauerstoff im Überschuß enthaltenden benzolischen Benzopersäure-Lösung versetzt. Nach 6-stdg. Stehen in Eiswasser gibt man die berechnete Menge Pikrinsäure in Benzol hinzu, worauf nach wenigen Minuten ein voluminöser, gelber Krystallbrei ausfällt, der sich rasch in kleine, glasglänzende, derbe Krystalle vom Schmp. 168° umwandelt. Die Ausbeute ist sehr gut. Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 173–174°.

0.1309 g Sbst.: 0.2376 g CO<sub>2</sub>, 0.0407 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ON, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (388.1). Ber. C 49.48, H 3.11. Gef. C 49.50, H 3.48.

Schön gelbe, derbe Blättchen; leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, etwas schwerer in Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform, Äther, Wasser. Allen Eigenschaften und auch der Mischprobe zufolge ist dies Pikrat identisch mit dem nach den Angaben von Heller und Sourlis dargestellten „ $\gamma$ -Keto-hydro-chinaldin-Pikrat“.

#### 426. Friedrich L. Hahn und Gustav Jaeger: Eine höchst empfindliche und durchaus spezifische Reaktion auf Nitrat.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. September 1925.)

Von den beiden gebräuchlichsten Reaktionen auf Nitrat ist die Eisen (II)-Probe für manche Zwecke nicht empfindlich genug (wenn auch viel zuverlässiger, als vielfach angenommen wird; vergl. die nachfolgende Abhandlung), die Diphenylamin-Reaktion aber als Oxydations-Reaktion durchaus unspezifisch. Der eine von uns<sup>1)</sup> hat schon früher erwähnt, daß man Nitrate nachweisen kann, indem man sie in wäßriger Lösung durch metallisches Blei bei Gegenwart von Bleisalz zu Nitrit reduziert und auf dieses mit Diazo-Reagens prüft. Zweck der vorliegenden Untersuchung war es, die Empfindlichkeit dieser Reaktion genau festzulegen, den Einfluß fremder Anionen und Kationen zu untersuchen und festzustellen, ob die Reduktion des Nitrats unter gewissen Bedingungen so regelmäßig verläuft, daß dadurch eine colorimetrische Bestimmung kleiner Nitrat-Mengen möglich wird.

Die erste Aufgabe bestand in der Herstellung von Reagenzien, die selbst an dieser Reaktion gemessen, frei von Nitrat und Nitrit waren. Nitrat-freies Wasser wurde zunächst gewonnen, indem das Wasser stundenlang mit etwas Soda und Zinkstaub gekocht und dann abdestilliert wurde; später wurde festgestellt, daß man auch ohne Zerstörung der Nitrate ein völlig reines Wasser erhält, wenn man Leitungswasser einmal in einem Apparat mit Destillier-Einsatz destilliert<sup>2)</sup>. Beim Destillieren und Aufbewahren ist das Wasser sorgfältig vor Wiederaufnahme von salpetriger Säure zu hüten (schon ein Bunsen-Brenner erzeugt merkliche Mengen). Nitrat-freies Blei wurde im Gemisch mit Bleisalz aus Bleiformiat gewonnen.

<sup>1)</sup> Vortrag auf d. Naturf.-Vers. 1922; Ch. Z. 46, 862 [1922].

<sup>2)</sup> Fr. 61, 51 [1922]; B. 57, 1859 [1924].