

Synthetische Versuche in der Chinolinreihe.

Zweite Mittheilung.

Von Dr. A. Schlosser und Dr. Zd. H. Skraup.

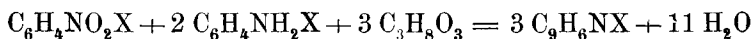
(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.)

(Mit 7 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1881.)

Vor mehreren Monaten hat der Eine von uns eine Methode zur synthetischen Gewinnung des Chinolins beschrieben¹, die nicht allein ermöglicht, diese Base mit geringen Kosten und Mühen in beliebigen Quantitäten darzustellen, sondern die auch zum Aufbau substituierter Chinoline leicht anwendbar ist, wie die am selben Orte gelieferte Beschreibung zweier methylierter Chinoline, des *o*- und *p*-Toluchinolins und des Naphtachinolins zeigt.

Nachdem sich für einige untersuchte Fälle scheinbar eine Gesetzmässigkeit ergeben hatte, die durch die Reactionsgleichung



ausgedrückt werden kann, in der X Wasserstoff oder ein einwerthiges Radical bedeutet, musste es schon desshalb von Interesse sein, die Ausdehnung dieser Regelmässigkeit zu erforschen, da möglicherweise hiedurch unsere noch spärlichen Kenntnisse der Chinolinreihe wesentlich ergänzt werden konnten.

Wir unternahmen demzufolge die Ueberführbarkeit der Nitro-, respective Amidobenzoësäuren in Chinolincarbonsäuren, oder mit anderen Worten gesagt, die Giltigkeit obiger Gleichung, X = COOH gesetzt, zu prüfen und es sei im Vorhinein bemerkt, dass jene in der That und ohne grosse Schwierigkeit von statten geht.

¹ Skraup. Monatshefte II., S. 139.

Das Rohmaterial wurde zum grössten Theile von uns selbst dargestellt, nur ein Theil - *m* - Amidobenzoësäure von Kahlbaum bezogen, ebenso die zur Darstellung von - *o* - Amidobenzoësäure nothwendige Quantität Nitrosäure.

Die Nitrirung der Benzoësäure geschah mit geringer Abänderung im Wesentlichen nach der üblichen Methode, die Reduction der Nitrosäuren durchwegs vermitteltst Zinn und Salzsäure. Bei der Oxydation des - *p* - Nitrotoluols zu - *p* - Nitrobenzoësäure erwies sich das Verhältniss 50 Grm. Nitrotoluol 250 Grm. Chromsäure, 110 Grm. Schwefelsäure und 450 Grm. Wasser als vortheilhaft, wobei nach 18stündigem Kochen vor dem Rückflusskühler das Toluol vollständig verschwunden und nahezu rein weisse Säure gebildet ist.

Die Versuche zur Synthese der Chinolincarbonensäuren wurden zuerst und in der verschiedensten Weise mit den - *m* - Derivaten der Benzoësäure ausgeführt, was ökonomische Rücksichten leicht begreiflich machen. Da ferner die hier gewonnenen Erfahrungen für den bei den anderen Isomeren eingeschlagenen Weg bestimmend waren, soll auch die Chinolincarbonensäure auf - *m* - Nitro- und - *m* - Amidobenzoësäure zuerst beschrieben werden. Um diese, so wie die anderen im Benzolkern carboxylirten Säuren von jenen isomeren Verbindungen zu unterscheiden, deren Carboxylgruppe am Pyridinringe sitzt, wird für die ersteren der Name Chinolinbenzcarbonensäure in Anwendung kommen.

Chinolinbenzcarbonensäure aus - *m* - Nitro- und Amidobenzoësäure.

Schon die ersten Versuche zeigten, dass die Bildung dieser schwieriger erfolgt als die des Chinolins und seiner Derivate mit Kohlenwasserstoffseitenketten. Als 18 Theile Nitro-, 30 Theile Amidosäure mit 50 Theilen Glycerin und 40 Theilen englischer Schwefelsäure im Kolben am Rückflusskühler vermitteltst des Sandbades durch zwei Stunden erhitzt wurden, trat bei etwa 140—145° deutliche Reaction ein. Durch Ausfällen des mit Wasser verdünnten Kolbeninhaltes mit Aetzbaryt und Eindampfen des Filtrates krystallisirte aber reichlich das Barytsalz unveränderter Nitrosäure und aus dessen Mutterlauge fällte Kupferacetat

nicht minder erheblich Amidobenzoësäure. Günstiger war das Resultat, als statt 40 Theile Schwefelsäure 60 Theile genommen und das Erhitzen durch fünf Stunden fortgesetzt wurde. Schon nach vier Stunden enthält die saure Flüssigkeit nur Spuren durch Schütteln mit Aether ausziehbarer Substanz.

Das reichliche Auftreten von harzigen Producten bei der weiteren Verarbeitung führte schliesslich dahin, zum erst angeführten Verhältniss zurückzukehren, und nur das Erhitzen durch fünf Stunden beizubehalten.¹

Erst nach vielen Versuchen gelang es, die Isolirung der gebildeten Säure ohne allzu grosse Verluste durchzuführen. Wenn der mit Wasser verdünnte Kolbeninhalt mit Aetzbaryt genau abgesättigt wird, ein Überschuss wurde stets mittelst Kohlensäure beseitigt, so riecht das Filtrat vom Baryumsulfat auch bei vorsichtigem Eindampfen nach Chinolin, es scheiden sich braune schmierige Producte ab, und schliesslich krystallisirt nur eine kleine Menge stark verunreinigten Barytsalzes. Nicht besser erwies sich das Absättigen mit Kalkmilch, wo noch die Schwierigkeit dazu trat, das schwer lösliche Kalksalz der Carbonsäure vom Gyps zu trennen.

Als etwas vortheilhafter zeigte sich, die Lösung des rohen Barytsalzes mit Salzen der Schwermetalle zu fällen, von denen Blei, Kupfer und Silber in Anwendung kamen und das letztere wieder sich als am zweckmässigsten erwies. Hervorgehoben sei, dass immer und trotz versuchter Abhilfe alle drei erwähnten Niederschläge nach kaum minutenlangem Stehen, oft in kürzerer Zeit, merkliche Zersetzung erfuhren, welche Erscheinung dem Einflusse fremder Körper, vielleicht Zersetzungsproducten des Glycerins zugeschrieben werden muss. Sonach musste möglichst rasch filtrirt und ausgewaschen werden, was bei der voluminösen Beschaffenheit aller Niederschläge nur schwierig vollständig zu erreichen war. Die Niederschläge mit Wasser angerührt und mit

¹ Trotzdem bleibt ein nicht unbeträchtlicher Antheil der Amidosäure unverändert, der in den Mutterlaugen der Chinolincarbonensäure enthalten ist und bei der Schwierigkeit aus denselben reine Substanz darzustellen erst erkannt wurde, als die Arbeit schon weit fortgeschritten war. Demnach ist wohl ein grösserer Schwefelsäurezusatz als 40 Grm. zu empfehlen.

Schwefelwasserstoff zersetzt, lieferten fast farblose Lösungen, die beim Eindampfen bald nachdunkelten und schliesslich wieder stark gefärbte Säure abschieden, die nur durch vorsichtige Sublimation oder im Wege der Salzsäureverbindung gereinigt werden konnte, welche letztere Art weit rascher und bequemer zum Ziele führt, wenn auch die bei der Sublimation erzielten Ausbeuten ziemlich gut zu nennen sind. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen liefert die rohe Säure nach zweimaliger Sublimation 50 Procent reines Product, wobei Chinolingeruch kaum merklich ist.

Bei den späteren Darstellungen wurden deshalb die Silberniederschläge in verdünnter Salzsäure suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt und direct auf Salzsäureverbindung verarbeitet, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser oder Alkohol, schliesslich unter Zusatz von Thierkohle farblos erhalten werden kann.

Ein Versuch, das Filtrat vom Baryumsulfat nach Zusatz von Salzsäure einzudampfen und so direct die erwähnte Verbindung zu gewinnen, lieferte das weitaus reinste Product, scheiterte jedoch in der Folge an der grossen Schwierigkeit, das Chlorbaryum zu trennen.

Aus den Mutterlaugen der angeführten salzartigen Verbindung der Chinolinecarbonsäure eine isomere Säure zu isoliren, gelang nicht, es resultirten nach entsprechender Reinigung, bei der durch den nicht zu umgehenden Zusatz von Thierkohle sehr viel Substanz verloren geht, nur noch Gemische von Chlorhydraten der Amidobenzoësäure und der schon früher erhaltenen Chinolinecarbonsäure, die durch wiederholtes Umkrystallisiren und unter Benützung des Umstandes getrennt werden konnten, dass das letzte Salz in Salzsäure weit schwerer löslich ist als das erste und sich mit Wasser in seine Bestandtheile zerlegt, was bei dem anderen nicht der Fall.

Die freie Chinolinbenzcarbonsäure, die vorläufig ihrer Entstehung nach als Metasäure bezeichnet werden soll, stellt durch Sublimation erhalten ein überaus leichtes mikrokrystallinisches Pulver von blendend weisser Farbe dar, durch Eintragen der Salzsäureverbindung in Wasser und Auswaschen der abgesetzten Fällung mit heissem Wasser dargestellt ein körnig krystallinisches

Pulver. Sie ist in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff gar nicht, in Wasser nur spurenweise, in Alkohol sehr schwer, leicht in verdünnten Säuren und in Alkalien löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Säure vollständig, und zwar schon vor dem Schmelzen in weissen wollartigen Aggregaten, ihr Dampf riecht beissend. Rasch erhitzt, liefert sie Chinolingeruch, der besonders hervortritt, wenn sie mit überschüssigem Ätzkalk gemischt ist. Ihr Schmelzpunkt liegt über dem Siedepunkte des Quecksilbers, bis zu dieser Temperatur erwärmt färbt sie sich bloss etwas dunkel und sublimirt theilweise. Sie enthält kein Krystallwasser, die bei 100° getrocknete Substanz bestätigte die durch die Synthese wahrscheinlich gemachte Zusammensetzung.

1. 0·2221 Grm. gaben 0·5662 Grm. CO₂ und 0·0785 Grm. H₂O.
2. 0·2208 " " 0·5625 " " " 0·0815 " "
3. 0·2570 " " 20·3 CC. N bei 20°C und 745·7 mm B.
4. 0·2987 " " 22·5 " " " 20°C " 752·0 mm B.

	Gefunden				Berechnet C ₁₀ H ₇ NO ₂
	I.	II.	III.	IV.	
C	69·52	69·47	—	—	69·36
H	3·92	4·09	—	—	4·04
N	—	—	8·86	8·52	8·09

Die neutrale Lösung der Chinolinbenzocarbonsäure in Ammoniak liefert eine Reihe charakteristischer Reactionen, unter denen die mit Kobalt und Kupfersalzen besonders hervorzuheben sind. Silbernitrat: weiss, feinpulverig; Bleiessig: weiss, flockig; der Niederschlag wird beim Kochen krystallinisch, löst sich in verdünnter Essigsäure, aus der dann wieder Würzchen anschliessen; Chlorealcium: fast augenblicklich weisse Nadeln; Chlorbaryum: auch bei grosser Concentration keine Fällung; Kobaltnitrat: nach einigem Stehen grosse rosarothgefärbte Prismen; Nickelnitrat: lichtgrüner Niederschlag, anfangs flockig, später krystallinisch; Kupferacetat: lichtgrün amorph, allmählig, besonders beim Erwärmen verwandelt sich die Fällung in schön blauviolette Krystalle.

Eisenchlorid: gelb flockig; Eisenvitriol: grünlich amorph; saures chromsaures Kali: gelbkörnig, der Niederschlag verändert sich nicht beim Kochen. Die Salzsäurelösung wird durch Platinchlorid gelb krystallinisch gefällt. Eisenvitriol verändert die in Wasser suspendirte Säure in keiner Weise.

Salze der Chinolinbenzcarbonsäure.

Silbersalz. Das wie oben beschrieben erhaltene Salz wird aus heissen Lösungen von etwas dichter Beschaffenheit erhalten, es ist in Wasser sehr schwer löslich, im reinen Zustande vollkommen weiss, auch gegen Licht wenig empfindlich.

Das sorgfältig zwischen Filtrirpapier getrocknete Pulver enthält Krystallwasser.

0.3153 Grm. über H_2SO_4 getrocknet verloren 0,0354 Grm.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6AgNO_2 + 2 H_2O$.
$H_2O \dots$	11·22	11·38

0.2799 Grm. Trockensubstanz gaben 0.4376 Grm. CO_2 ,
0.0555 Grm. H_2O und 0.1070 Grm. Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6NO_2Ag$
C . . .	42·62	42·85
H . . .	2·20	2·14
Ag . .	38·22	38·57

Kupfersalz. Das obenerwähnte blauviolette Salz besteht aus mikroskopischen Blättchen, die sowohl in Wasser wie in überschüssigem Kupferacetat unlöslich sind. Es entsteht auch, wenn eine mit Kupferacetat vermischte salzsaure Lösung der Säure mit Ammoniak versetzt wird, bis eben Blaufärbung eingetreten ist.

0.3088 Grm. bis 200° auf constantes Gewicht getrocknet verloren 0.0391 Grm.

0.2725 Grm. Trockensubstanz lieferten 0.4712 Grm. CO_2 ,
0.0687 Grm. H_2O und 0.0687 Grm. CuO .

Diese Zahlen entsprechen denen, die sich für das basische Salz $C_{10}H_6NO_2CuOH + 2 H_2O$ berechnen.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O...	12·66	12·47
C....	47·15	47·52
H....	2·80	2·47
Ca...	24·88	25·18

Als die anfängliche amorphe Fällung, die allmählig das violette Salz liefert, alsbald mit verdünnter Essigsäure versetzt wurde, entstand allmählig ein grasgrünes Salz, das gleichfalls basischer Natur ist und 22·93 Procent Cu enthält.

Ein schön blattgrün gefärbtes Kupfersalz bildet sich, wenn die Salzsäure-Verbindung mit Kupferacetat längere Zeit gekocht wird; es gelang jedoch nicht die zum Theil freigewordene Carbonsäure vollständig ins Kupfersalz zu überführen, noch dies Gemenge durch Schlemmen vollständig zu trennen.

Calciumsalz. Die aus der gemischten Lösung des Ammonsalzes und Chlorcalcium ausfallenden Krystalle stellen homogene lange weisse Nadeln dar, die von Wasser schon in der Kälte merklich, in der Kochhitze noch reichlicher aufgenommen werden. Trotzdem die eingedampften Mutterlaugen ganz dieselbe Krystallisation lieferten, die auch bei verschiedenen Darstellungen dieselbe blieb, lieferte die Analyse zwar übereinstimmende, doch nur schwierig erklärbare Resultate.

Es sei noch erwähnt, dass dieselben Analysenergebnisse ein Salz lieferte, das durch längeres Kochen der Säure mit überschüssigem Calciumcarbonat und Eindampfen des Filtrates bis zur Krystallisation bereitet war.

Die Verbindung nach der ersten Methode bereitet, enthält 9·29 Procent Krystallwasser, das beim Trocknen bis 200° entweicht. Das lufttrockene Salz enthält:

C...	57·34	57·45	
H...	4·24	4·05	
Ca..	8·06	8·04	8·04

Nach dem zweiten Verfahren: C 57·13, H 4·06, Ca 8·16.

Diese Zahlen weichen von dem Procentgehalt, der sich für Neutralsalz verschiedenen Wassergehaltes berechnet, weit ab, und stimmen nur mit denen, die sich für eine Verbindung $[(C_{10}H_6NO_2)_2Ca]_2 + C_{10}H_7NO_2 + 6H_2O$ ergaben, annähernd überein.

Ber: C : 57·19; H : 4·19; Ca : 7·63; H₂O : 10·28

Zahlen, welche einem Neutralsalz $(C_{10}H_6NO_2)_2Ca + 2H_2O$ näher kommen, lieferte die Analyse eines Salzes, das durch Kochen der freien Säure mit wenig überschüssigem Ätzkalk und Ausfällen mit Kohlensäure bereitet war. Nach dem Eindampfen hinterblieb eine Kruste durchsichtiger Krystalle, die schon im Äusseren sich von den vorbeschriebenen unterschieden.

Gefunden Ca: 8·79 Procent: H_2O : 8·18 (durch Trocknen bis 190° , wo Zersetzung eintrat). Berechnet Ca: 9·50; H_2O : 8·57.

Obige Formel verliert etwas an Bedenklichkeit, wenn man die Möglichkeit zugibt, dass der aminartige Charakter der Säure und damit die Fähigkeit, mit Säuren salzartige Verbindungen zu liefern, auch in ihren Metallverbindungen noch zur Geltung kommen kann.

Salzsäureverbindung. Dieser schon oben bei der Reindarstellung der Carbonsäure erwähnte Körper krystallisirt in langen farblosen Nadeln. Das Auftreten kleiner Wäzchen, das manchmal beobachtet wird, rührt meist von freier Carbonsäure her und kann durch Wiederauflösen nach Zusatz von Salzsäure beseitigt werden. Die Nadeln sind stern- oder radienartig vereinigt, trocken, ziemlich luftbeständig. Mit kaltem Wasser zusammengebracht, scheidet sich der weitaus grösste Theil der Chinolinbenzcarbonsäure unter Freiwerdung von Salzsäure ab, (80 bis 90 Procent), salzsäurehältiges Wasser, sowie absoluter Alkohol lösen ohne Zersetzung zu bewirken und zumal in der Wärme leicht, während concentrirte Salzsäure nur sehr geringe Mengen aufnimmt. Die Doppelverbindung enthält Krystallwasser, das über Schwefelsäure entweicht, bei höherer Temperatur entweicht auch die gebundene Salzsäure vollständig, ohne dass Verflüssigung eintritt.

1. 0·3034 Grm. verloren 0·0339 Grm. H_2O
2. 0·2964 „ lieferten 0·1851 „ $AgCl$

	Gefunden		Berechnet für
	1	2	$C_{10}H_7NO_2HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$
H_2O ..	11·17	—	11·46
Cl ...	—	15·44	15·07

0·2695 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben
0·1839 Grm. AgCl.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2HCl$
Cl. . 16·87	17·05

Das Platinsalz krystallisirt aus den gemischten Lösungen nach einigem Stehen in schön gelben Kryställchen, die unter dem Mikroskop als strahlig gruppirte Blättchen erscheinen. Einmal gebildet, ist es in Wasser und verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich. Es enthält kein Krystallwasser.

Die bei 100—110° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse:

1. 0·2549 Grm. mit Bleichromat im Schiffchen verbrannt gaben 0·3006 Grm. CO_2 und 0·0528 Grm. H_2O .
2. 0·3181 Grm. lieferten 0·0826 Grm. Pt.
3. 0·3050 „ „ 0·3402 „ AgCl.

	Gefunden			Berechnet für $(C_{10}H_7NO_2)_2H_2Cl$ 6 Pt.
	1	2	3	
C . . .	32·16	—	—	31·64
H . . .	2·30	—	—	2·10
Pt . . .	—	25·96	—	26·04
Cl . . .	—	—	27·59	28·08

Para — Chinolinbenzcarbonsäure.

Unter diesem Namen ist die aus der *p*-Nitro- und *p*-Amidobenzoësäure entstehende Carbonsäure des Chinolins zu verstehen. Bei der Gewinnung kam gleichfalls das für die Metasäure angegebene Verhältniss (40 Theile H_2SO_4) in Anwendung und ist hervorzuheben, dass die Umwandlung beider substituirtter Benzoësäuren hier eine vollständige ist. Die Reindarstellung der entstandenen Säure ist hier insofern anders bewerkstelligt worden, als die Reactionsmasse nach dem Erkalten allmählig feine Krystalle absetzt, die endlich durch Absaugen und Waschen mit möglichst wenig Wasser, das sie sehr leicht löst, von der dicken Mutterlauge getrennt werden. Es ist dies eine

Schwefelsäureverbindung der gebildeten Carbonsäure, die vortheilhaft nach Überführung in das Chlorhydrat gereinigt und auf freie Säure verarbeitet wird.

Die Mutterlauge dieser Krystallisation behandelt man, wie früher beschrieben wurde, indem die Schwefelsäure mit Ätzbaryt genau ausgefällt und aus dem Filtrat das schwer lösliche Silber-salz bereitet wird, das hier direct durch Kochen mit etwas überschüssiger verdünnter Salzsäure umgesetzt und so wieder eine Salzsäureverbindung gewonnen wurde, deren Reinigung in der ebenfalls schon erwähnten Weise vor sich ging und die schliesslich mit Wasser zusammengebracht die freie Carbonsäure in krystallinischen Flocken abschied.

Die Zersetzung ist hier weit unvollständiger als bei der erstbeschriebenen Säure, so dass kaum die Hälfte freier Carbonsäure resultirt.

Die freie -*p*- Chinolinbenzcarbonsäure stellt ein leichtes weisses Pulver dar, das unter dem Mikroskop vierseitige Täfelchen erkennen lässt, in Wasser ist sie gleichfalls, auch in der Hitze ausserordentlich schwer, doch leichter löslich als die Metasäure, was beim vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure zur verdünnten Lösung der Ammonsalze beobachtet werden kann. Etwas reichlicher wird sie zumal bei erhöhter Temperatur von Alkohol aufgenommen, sehr leicht von verdünnten Säuren und Alkalien. Im Röhrchen erhitzt, sublimirt sie schon vor dem Schmelzen und ist nahezu unzersetzt destillirbar. Bei sehr langsamer Sublimation bildet sie schöne dicke Prismen. Im Capillarrohr allmähig erwärmt, sintert sie bei 260°, erweicht um 280, um allmähig braun und erst bei 291—292 vollständig flüssig zu werden. Geringe Verunreinigungen vermögen den Schmelzpunkt um 10 und mehr Grade zu drücken.

In Wasser suspendirt, gibt sie weder mit Eisenchlorid noch mit Eisenvitriol eine Farbenreaction. Ihr Ammonsalz reagirt mit Metallsalzlösungen folgendermassen: Silbernitrat: weisser Niederschlag, in der Hitze pulvrig, in der Kälte gelatinös; Kobaltnitrat röthlich flockige, Nickelnitrat grünlich flockige Fällung. Kaliumchromat: nach einigem Stehen gelbe körnige Krystalle. Kupferacetat: grünlichblau, wenig krystallinisch; Eisenchlorid: leberbraun flockig; Eisenvitriol: grünlich flockig; Chlorbaryum: fast

augenblicklich weisse kurze Nadelchen; Chlorcalcium: nach einigem Stehen scheiden sich weisse Krystalfäden ab.

Die - *p* - Chinolinbenzcarbonsäure krystallisirt wasserfrei, nach dem Trocknen bei 100° lieferte sie bei der Analyse aus 0·2085 Grm. Substanz 0·5272 Grm. CO₂ und 0·0770 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₇ NO ₃
C . .	68·96	69·36
H . .	4·10	4·04

Silbersalz. Dasselbe stellt sich in seinen Eigenschaften dem der Metasäure ganz an die Seite. Auf poröser Platte durch mehrere Stunden getrocknet, ist es krystallwasserfrei.

0·2696 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1033 Grm. Ag.

Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₆ NO ₂ Ag
38·32	38·57

Kupfersalz. Um möglicher Weise die Bildung basischer Verbindungen zu vermeiden, geschah die Darstellung desselben nicht mit dem Ammonsalze, sondern mit der Auflösung der weiter unten noch näher beschriebenen Salzsäureverbindung in möglichst wenig heissem Wasser derart, dass rasch überschüssiges Kupferacetat eingegossen und so lange am Wasserbad erwärmt wurde, bis die anfangs amorphe Fällung krystallinisch geworden war. Der licht blaugrüne Niederschlag, der mikroskopische Blättchen bildet, mit Wasser gewaschen und auf poröser Platte getrocknet, lieferte bei der Analyse: 52·18% C, 3·71% H, 15·09 und 14·70% Cu und 7·8% Krystallwasser, das erst bei 180° vollständig entwich.

Es liegt also auch hier wieder ein basisches Salz vor, und zwar eines, das auf eine einfache Formel nicht zurückzuführen ist.

Berechnet für
(C₁₀H₆NO₂)Cu + 2H₂O: C: 54·11; H: 3·60; Cu 14·29; 2H₂O: 8·11%.

Calciumsalz. Durch andauerndes Kochen der in Wasser suspendirten freien Säure bei gleichzeitiger Anwesenheit von gefälltem Calciumcarbonat geht sie allmählig in Lösung und das Filtrat setzt schon bei ziemlicher Verdünnung weisse dünne Prismen ab, die bei fortschreitender Concentration sich noch vermehren. Sie sind in kaltem Wasser schwer, etwas leichter in heissem löslich.

0·281 Grm. verloren bis 270° erhitzt 0·0217 Grm. H₂O und lieferten 0·0847 Grm. Ca·SO₄.

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₀ H ₆ NO ₂) ₂ Ca + 2 H ₂ O.
Ca . . .	9·57	9·52
H ₂ O . .	7·72	8·57

Salzsäureverbindung. Dieselbe kann in zwei verschiedenen Formen gewonnen werden. Einmal in langen durchsichtigen weichen Krystallnadeln, die schon beim längeren Verweilen in der Mutterlauge in die zweite Abart übergehen und die nur zuweilen und unter nicht ganz festgesetzten Bedingungen beobachtet wurden. Das andere Mal bildet sie ein weisses krystallinisches Pulver, das selten mit freiem Auge unterscheidbare, stets undeutlich ausgebildete Individuen enthält. Nur das letztere Salz wurde analysirt.

0·3071 Grm. Substanz verloren bei mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure 0·0248 Grm.

0·2555 Grm. lieferten 0·1615 Grm. AgCl.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₇ NO ₂ HCl ₁ + H ₂ O.
ClH . . .	16·04	16·04
H ₂ O . .	8·07	7·91

Bei noch längerem Stehen über Schwefelsäure verliert die Verbindung allmählig Salzsäure.

In ihren Löslichkeitsverhältnissen entspricht sie nahezu vollständig dem Salze der Metasäure, nur mit dem Unterschiede, dass sie durch Wasser weniger vollständig zersetzt wird. In sehr wenig kaltem Wasser löst sie sich vollständig, krystallisirt aber schon mit weniger Salzsäure aus, in mehr kochendem Wasser gelöst, krystallisirt nurmehr freie Carbonsäure aus, ebenso bildet sich letztere, wenn das Chlorhydrat mit viel kaltem Wasser übergossen einige Zeit stehen bleibt.

Platindoppelsalz. Dasselbe fällt anfänglich in feinen kreuzförmig vereinigten Nadeln aus, die bald in grosse röthlichgelbe Blätter übergehen.

Bei nicht vollständiger Umwandlung gelingt es, durch vorsichtiges Erwärmen nur die ersteren aufzulösen und beim Wiederauskrystallisiren bloss blätterige Krystalle zu erhalten.

Auch dieses Chlorplatinat ist krystallwasserfrei.

0·2637 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0682 Grm. Pt.

Gefunden	Berechnet
25·86	26·04

Ortho- Chinolinbenzcarbonsäure.

Diese Säure entsteht aus der - *o* - Nitro- und Amido-benzoësäure unter denselben Bedingungen, wie die vorher beschriebenen Säuren und wurde das Verhältniss der Ausgangsmaterialien nur dahin abgeändert, dass auf 9 Grm. der Nitrosäure 15 Grm. Amidosäure, 20 Grm. Glycerin und 25 Grm. Schwefelsäure genommen, dafür aber nur 3 Stunden erhitzt wurde. Der durch die erhöhte Menge an wasserentziehendem Mittel beabsichtigte Zweck, die Amidosäure vollständig umzuwandeln und damit die Reindarstellung des Reactionsproductes zu erleichtern, wurde erreicht, ohne dass harzige Producte in erhöhtem Masse gebildet worden wären.

Die ersten Versuche schon lehrten, dass die bei den aus den - *m* - und - *p* - Benzoësäuren entstehenden Producten angewendete Methode hier zu noch grösseren Verlusten führen müsste. Diese Schwierigkeit liess sich in der Art vollständig umgehen, dass die in Wasser gelöste Reactionsmasse mit Chlorbaryum genau ausgefällt und das Filtrat vom Baryumsulfat am Wasserbade bis zum dünnen Syrup eingedampft wurde. Nach mehrstündigem bis mehrtägigem Stehen setzt dieser feine Nadelchen ab, die eine Verbindung der Chinolincarbonsäure mit Salzsäure sind und die nach Zusatz von Alkohol sich noch vermehren.

Die Menge derselben betrug zwischen 3—4 Grm., gerechnet auf die oben angeführten Quantitäten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus mit etwas Salzsäure versetztem sehr verdünntem Alkohol, schliesslich unter Zusatz von Thierkohle werden sie vollständig rein erhalten. Die Mutterlauge der ersten Rohkrystallisation scheidet auch bei längerem Stehen nichts ab, eine noch etwas grössere Quantität des salzsauren Salzes kann

aber noch in der Weise isolirt werden, dass nach dem Verdünnen mit Wasser mit Ammoniak nahezu neutralisirt, dann in der Wärme mit Kupferacetat ausgefällt und der gut am Colirtuch ausgewaschene Niederschlag in verdünnter Salzsäure suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelkupfer abermals concentrirt wird.

Die freie Carbonsäure kann hier nicht durch blosses Zersetzen ihrer Salzsäureverbindung mittelst Wasser gewonnen werden, weil diese weit beständiger ist als die isomeren Verbindungen. Man verfährt desshalb zweckmässig derart, dass die eine Hälfte ihrer wässerigen Lösung mit Ammoniak bis zum vollständigen Verschwinden der ausgeschiedenen Nadeln versetzt und dann mit der andern wieder vereinigt wird. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei weicher Nadeln, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden.

Die - o - Chinolinbenzcarbonsäure krystallisirt aus concentrirten Lösungen ähnlich der Benzoëssäure in weissen weichen Nadeln, die aus verdünnten Lösungen federartig verästelt anschliessen. In kaltem Wasser ist sie merklich, weit leichter in heissem löslich und verhält sich in gleicher Weise gegen Alkohol. Sie wird sowohl von Alkalien wie Säuren leicht gelöst. Sie schmilzt im offenen Capillarröhrchen bei 186—187·5° zu einer hellgelben Flüssigkeit, die wieder erstarrt, über der freien Flamme im Röhrchen erhitzt, beginnt sie erst nach eingetretener Verflüssigung merklich zu sublimiren und kann nahezu ohne Zersetzung verflüchtigt werden, wobei schwach reizende Dämpfe und nur schwacher Chinolingeruch auftreten.

Die wässerige Säurelösung gibt mit Eisenchlorid schwache Gelbfärbung, mit Eisenvitriol keine Reaction. Die mit Ammoniak neutralisirte liefert mit Silber und Bleisalzen weisse krystallinische Niederschläge, Kobaltsalze fallen fleischrothe äusserst feine Nadelchen, Nickel licht apfelgrüne Schüppchen, Eisenchlorid bräunliche Flocken, die bald in ein gelbes Pulver übergehen, Kaliumbichromat lange gelbe Nadeln. Äusserst charakteristisch ist die Reaction mit Eisenvitriol, das die Ammonsalzlösung im ersten Moment dunkelpurpurroth färbt, worauf sich alsbald unter Entfärbung der Flüssigkeit ein purpurrothes bis purpurbraunes krystallinisches Pulver abscheidet.

Die -o- Chinolinbenzcarbonsäure krystallisirt wasserfrei, die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0.2438 Grm. lieferten 0.6172 Grm. CO₂ und 0.0920 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₇ NO ₂
C . . .	69.05	69.36
H . . .	4.19	4.04

Salzsäureverbindung. Aus verdünnter Salzsäure krystallisirt, stellt dieselbe glänzende Prismen dar von meist schwachgelber Farbe.

Sie sind im Wasser schon in der Kälte ziemlich leicht löslich, Zusatz von Alkohol, sowie von Salzsäure vermindert die Löslichkeit.

Die Verbindung enthält kein Krystallwasser und ergab bei der Analyse:

1. 0.2549 Grm. mit Silbernitrat zersetzt lieferten 0.1738 Grm. ClAg.

2. 0.2924 " " " " " " 0.1988 " " "

	Gefunden		Berechnet für C ₁₀ H ₇ NO ₂ HCl.
	1	2	
ClH . . .	17.34 ⁰ / ₀	17.11 ⁰ / ₀	17.41

Beim Verdunsten der heiss bereiteten wässrigen Lösung obiger Verbindung schiessen allmählig grosse glänzende schwach röthlich gefärbte Prismen an, die ein basisches Salz sind.

0.2686 Grm. lieferten 0.093 Grm. ClAg.

0.2790 Grm. verloren bei mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure, endlich durch eine halbe Stunde bei 80°, 0.0220 Grm.

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₀ H ₇ NO ₂) ₂ HCl
ClH	8.82 ⁰ / ₀	8.72
H ₂ O	7.88 ⁰ / ₀	8.60

Herrn Prof. von Lang verdanken wir die krystallographische Untersuchung dieser an die basischen Salze des Narceïn erinnernden Verbindung, der uns hierüber mittheilt:

Die Krystalle sind triklinisch; folgende Winkel wurden beobachtet.

$$100 \cdot 001 = 75^\circ 50'$$

$$010 \cdot 001 = 68^\circ 12'$$

$$100 \cdot 010 = 86^\circ 5'$$

Ausgezeichnet spaltbar nach Fläche (001).

Platindoppelsalz. Die fast bis zum Kochen erhitzte Lösung der -o- Carbonsäure in verdünnter Salzsäure scheidet auf Zusatz von Platinchlorid schon in der Hitze feine Nadelchen von orangegelber Farbe ab, die in Wasser sehr schwer, leichter löslich in heisser, nicht zu verdünnter Salzsäure sind, aus der sie nach dem Erkalten fast vollständig wieder und zwar als rothe Körner herausfallen. Dieses Doppelsalz entspricht seinem Löslichkeitsverhältniss, dem der Carbonsäure aus den Metabenzoesäuren, das gleichfalls in Wasser und verdünnten Säuren schwieriger löslich ist, als das der -p- Chinolinbenzcarbon-säure.

Das Salz enthält kein Krystallwasser, es lieferten nach dem Trocknen bei 100°:

0.2740 Grm. Substanz nach dem Verbrennen 0.0707 Grm. Pt.

Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_7NO_2)_2 H_2Cl_6Pt$
Pt 25.80	26.08

Silbersalz. Durch Fällen der Säurelösung in Ammoniak in der Kälte erzeugt, fällt es als gallertartige durchscheinende Masse, die auch bei längerem Erwärmen nur schwer krystallinisch wird, in der Hitze und besonders aus verdünnter Auflösung erhält man es jedoch sogleich als weisses grobkrySTALLINISCHES Pulver, das in Wasser sehr schwer löslich ist und kein Krystallwasser enthält.

0.2770 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0.1068 Grm. Ag.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6NO_2Ag$.
Ag 38.76	38.56

Kupfersalz. Die relativ leichte Löslichkeit der Säure in Wasser ermöglichte, dieses Salz in der so oft angewendeten Art

durch Vermischen einer Kupferacetatlösung mit der freier Säure darzustellen. In der Kälte fällt ein amorpher, bläulicher Niederschlag aus, der besonders beim Erwärmen allmähig in feine Nadelchen von lichthimmelblauer Farbe übergeht. Letztere entstehen augenblicklich, wenn die Bereitung des Salzes mit kochenden Flüssigkeiten vorgenommen wird. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, ebenso im überschüssigen Fällungsmittel.

Zur Analyse wurde es auf poröser Platte an freier Luft getrocknet.

0.2864 Grm. gaben 0.5358 Grm. CO_2 , 0.0994 Grm. H_2O und 0.0494 Grm. CuO .

0.1791 Grm. bis 240° getrocknet verloren 0.0211 Grm.

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_2\text{Cu}$	
		+ 3 H_2O	+ $3\frac{1}{2}$ H_2O
C	51.02	52.00	51.02
H	3.85	3.70	4.04
Cu	13.77	13.75	13.47
H_2O . .	11.77	11.71	13.40

Nachdem die Krystallwasserbestimmungen bei so hohen Temperaturen nur annähernde Genauigkeit besitzen, scheint der Krystallwassergehalt mit $3\frac{1}{2}$ Molekül fast wahrscheinlicher.

Calciumsalz. Die Darstellung desselben erfolgte in derselben Weise, wie es bei der -*p*- Säure beschrieben ist, es ist in Wasser leichter löslich und bildet kleinere Nadeln.

Die Analyse deutet darauf hin, dass hier eine krystallwasserfreie Verbindung von Neutralsalz mit freier Säure vorliegt.

Die gefundenen Zahlen (C : 64.27; H : 3.20; Ca 8.09 Procent) stimmen sehr annähernd auf eine Verbindung $[(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_2\text{Ca}]_2 + \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$ (berechnet C : 63.7; H : 3.3; Ca 8.50 Procent) die, mit Krystallwasser, auch aus der Metasäure entstand.

Durch Kochen der freien Säure mit Ätzkalk resultirte merkwürdiger Weise genau dasselbe Salz; gefunden Ca: 7.96 Procent.

Die bisher veröffentlichten synthetischen Versuche in der Chinolinreihe wurden durchwegs mit correspondirenden Nitro-

und Amidokörpern unternommen und es konnte desshalb noch nicht endgiltig festgestellt werden, ob thatsächlich das Zusammenwirken beider nothwendig ist, oder ob die beobachteten günstigen Ausbeuten nicht etwa bloss zufälligen und nebensächlichen Umständen zu verdanken sind.

Eine Reaction, bei der das X in der Eingangs aufgestellten Gleichung nicht gleich, sondern im Nitrokörper verschieden von dem des Amidoderivates ist, musste hierüber Klarheit bringen, da unter der gemachten Voraussetzung sich zwei verschiedene Chinolinderivate bilden müssten.

Möglicherweise konnte auch ein praktischer Erfolg erzielt werden, wenn es sich ausführbar zeigte, bei allen derartigen Synthesen statt der schwierig rein darstellbaren Amidokörper durchwegs Anilin mit den verschiedenen Nitroderivaten in Reaction zu setzen.

Letztere Hoffnung hat sich bisher wenigstens nicht erfüllt, dafür ist die Richtigkeit der allgemeinen Reaktionsgleichung bewiesen worden.

Metanitrobenzoësäure mit Glycerin, Schwefelsäure nach oben angeführten Verhältniss und der Menge Anilin erhitzt, die der Amidosäure äquivalent ist, lieferte nach dreistündigem Kochen und Verdünnen der Reaktionsmasse reichlich Chinolin, das allen seinen Eigenschaften nach erkannt und dessen Platindoppelsalz (berechnet 29.40, gefunden 29.34 Procent Pt aus Trockensubstanz) überdiess analysirt wurde.

In der Flüssigkeit, die nach dem Abdestilliren des Chinolins zurückblieb, liess sich allerdings in nur qualitative Reactionen gestattenden Mengen, doch mit aller Bestimmtheit die Metachinolinbenzcarbonsäure nachweisen.¹

Ahnlich wie es der Eine von uns für das Nitrobenzol constatirt hatte (Skraup, Monatshefte II), zeigte es sich andererseits auch beim Erhitzen der Metanitrobenzoësäure mit Glycerin und Schwefelsäure ohne Zusatz eines Amides, dass Verkohlung eintritt und eine Chinolincarbonensäure höchstens spurenweise gebildet worden sein konnte.

¹ Zweifellos ist ein grosser Theil der gebildeten Carbonsäure beim Destilliren der alkalischen Flüssigkeit zerstört worden.

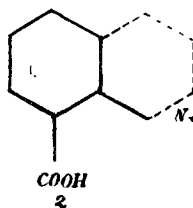
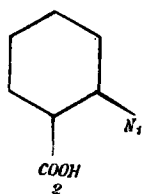
Übereinstimmend tritt die Wasserabspaltung, also die Bildung der Chinolinbenzcarbonsäuren um 145° ein, wie denn auch die Entstehung anderer Chinolinderivate so ziemlich bei derselben Temperatur vor sich geht.

Von den beschriebenen drei Carbonsäuren sind zufolge ihrer Entstehung zwei ihrer Constitution nach völlig klargestellt.

Nachdem sie sämtlich mit Ätzkalk erhitzt Chinolin liefern, also zweifellos Chinolincarbonsäuren sind, muss die Schliessung des stickstoffhaltigen Ringes auch wieder in der Orthostellung erfolgt sein, wie beim Chinolin und den Toluchinolin, die ja nach des Einen von uns Untersuchungen dieselbe Dicarboxypyridinsäure liefern, wie das Chinolin.

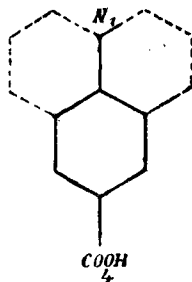
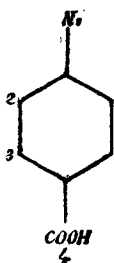
Diese ringförmige Bindung kann bei den *-o-* und *-p-* Derivaten der Benzoësäure stets nur in einer Art erfolgen, wie es nachstehende Zeichnungen einfach klarstellen:

Nitro- oder Amido- Orthobenzoësäure. Orthochinolinbenzcarbonsäure.



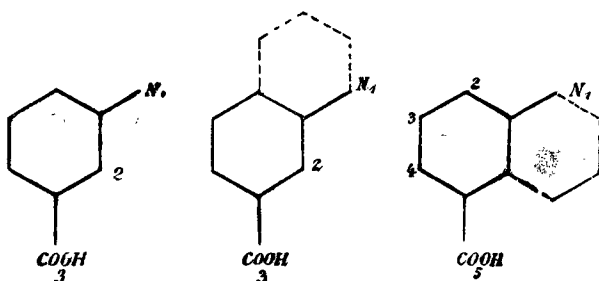
Nitro- oder Amidoparabenzoësäure.

Parachinolinbenzcarbonsäure.



In der Orthoreihe ist überhaupt nur eine Bindungsweise möglich, in der Parareihe allerdings zwei, die aber zu identischen Producten führen.

Anders verhält es sich in der Metareihe. Wie die schematischen Figuren andeuten, können zwei verschiedene Säuren entstehen



von denen thatsächlich nur eine aufgefunden wurde, deren Constitution vorderhand zweifelhaft bleibt.

Es erscheint aber heute schon nicht unwahrscheinlich, dass die sogenannte Metachinolinbenzcarbonsäure nicht ein Metaderivat, sondern ein solches der Stellung 1, 5 ist.

Die Orthochinolinbenzcarbonsäure ist in heissem Wasser ziemlich leicht, die Parasäure fast gar nicht löslich, die erste schmilzt bei 187, die zweite bei 291°, die Salzsäureverbindung der vorgenannten wird von Wasser schwer, die der folgenden leicht zersetzt, Erscheinungen, die man wohl mit der Stellung der Carboxylgruppe zum Stickstoff in Zusammenhang bringen kann.

Mit der Annahme, dass die sogenannte Metasäure die Stellung 1, 5 besitzt, stehen dann ihre Eigenschaften mit denen der anderen zwei Säuren in bestem Einklang, denn sie ist die in Wasser schwerlöslichste, schmilzt über 350° und geht eine überaus lose Salzsäureverbindung ein, während im gegentheiligen Falle eine sprungweise Änderung der Eigenschaften isomerer Verbindungen vorläge, die mit sonst bekannten Thatsachen schwer in Übereinstimmung zu bringen ist.

Hierüber kann vielleicht eine Untersuchung des Naphthochinolins Sicherheit schaffen, die der Eine von uns in Gemeinschaft mit F. Mallmann ausführt, da die durch Oxydation jener Base entstehende Chinolinbenzdicarbonsäure zweifellos die Stellung (1) 2, 3 besitzt, aus welchem Grunde die ungestörte Fortführung genannter Untersuchung vorbehalten bleibt.

Anmerkung.

Die Eigenschaften der Chinolinbenzcarbonsäuren stehen, wie es scheint, mit ihrer Stellung in ähnlichem Zusammenhange, wie es bei den Pyridincarbonsäuren nach der von mir veröffentlichten Auffassung zutrifft. Was den gegen letztere seitens der Herren Hoogewerf und Dorp (Ber. f. 1881. 645) gemachten Einwurf betrifft, ist derselbe vollständig unanfechtbar, wenn die ihm zu Grunde liegenden Thatsachen vollständig richtig sind. Die von H. Böttinger (Ber. f. 1881, 48) beschriebene Dicarbonsäure des Pyridins kommt in vielen ihrer Eigenschaften der Cinchomeron-säure so nahe, dass die Identität beider nicht ganz unmöglich ist und es wäre um so wünschenswerther, die einzige Thatsache, die direct gegen meine Auffassung der γ Pyridincarbonsäure als Parasäure spricht, aufzuklären, als ja H. Böttinger so ziemlich zu gleicher Zeit wieder dahin gelangte, meine Annahme zu bestätigen.

Skraup.
