

Constitution einiger Chinolinderivate.

Von **Zd. H. Skraup** und **Ph. Brunner**.

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie XVIII.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. April 1886.)

In verhältnissmässig kurzer Zeit sind zahlreiche Derivate des Chinolins bekannt geworden und von vielen derselben kennt man die Constitution eben so genau, wie die des Chinolins selber.

So zählt man von den sieben Monocarbonsäuren des Chinolins, die nach unseren theoretischen Vorstellungen erwartet werden können, schon sechs; die drei, deren Carboxylgruppe dem Pyridinring angelagert ist, und drei von jenen vier, die im Benzolring substituirt sind.

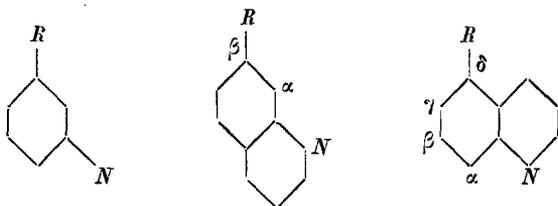
Von fünf dieser Säuren ist die Constitution, also die Stellung der Carboxylgruppe zweifellos. Die Cinchoninsäure ist bestimmt die γ , das ist Para-, die Chinaldinsäure die α , das ist Orthosäure, die bisher namenlose Monocarbonsäure, die durch Erhitzen der Acridinsäure von Graebe und Caro gewonnen worden ist, hat die β , das ist Metastellung.

Die Stellung der im Pyridinring substituirtten Monocarbonsäuren ist also erledigt, dasselbe gilt für zwei der im Benzolring substituirtten, für welche der Eine von uns die allgemeine Bezeichnung Chinolinbenzcarbonsäuren wählte.

Die aus *o*-Amidobenzoessäure mittelst der Glycerinreaction entstehende ist ihrer Entstehung nach zweifellos α , das ist Ortho- die aus *p*-Amidobenzoessäure gewonnene ebenso sicher γ , das ist Parasäure.

Die sogenannte *m*-Chinolinbenzcarbonsäure aber, die der Eine von uns ebenso wie die zwei früher genannten mit Schlosser beschrieben hat, lässt betreffs ihrer Stellung in Zweifel, wie überhaupt alle Chinolinderivate, die durch die Glycerinreaction und analoge Prozesse aus metasubstituirtten Anilinen entstehen.

Die Bildung des Pyridinringes kann bei solchen ja in verschiedener Art erfolgen, wie die folgenden Formelschemas veranschaulichen:



im ersten Fall entsteht ein Körper, der die β -Stellung hat, welche der Metastellung in den aromatischen Verbindungen analog ist, im zweiten Falle ist die substituierende Gruppe, welche in den obigen Formeln allgemein mit R bezeichnet ist in der δ -Stellung, für welche in der Benzolreihe eine vergleichbare nicht existirt, und für welche O. Fischer die Bezeichnung „Ana“ vorgeschlagen hat.

Abgesehen davon, dass die Stellung der einzelnen sogenannten Metaderivate der Chinolinreihe im Allgemeinen unsicher ist, bleibt auch ihre Beziehung untereinander noch unentschieden. Denn es ist ganz gut denkbar, wenn z. B. R eine CH_3 -Gruppe ist, erfolge die Ringschliessung im einen, wenn R eine CO_2H -Gruppe ist, im anderen Sinne, das m -Toluchinolin aus m -Amidotoluol und die m -Chinolinbenzcarbonsäure aus m -Amidobenzoensäure hätten wohl die nähere Bezeichnung und Entstehung nicht aber die Stellung gemein.

Um letzteren Zweifel zu beheben, haben wir die bekannten Toluchinoline durch Oxydation in Monocarbonsäuren verwandelt. Ortho- und Paratoluchinolin liefern ausschliesslich Ortho-, beziehlich Parachinolinbenzcarbonsäure wie ja zu vermuthen war.

Genauere Beschreibung erfordern die Versuche mit dem Metatoluchinolin.

Metatoluchinolin.

Diese Base haben wir aus m -Amidotoluol unter Anwendung der früher mitgetheilten Verhältnisse, nur mit dem Unterschiede dargestellt, dass wir statt Nitrobenzol Orthonitrophenol zusetzten.

Das in üblicher Weise gereinigte Öl haben wir um eine eventuell beigemischte isomere Verbindung zu isoliren in alko-

holischer Lösung in das saure Sulfat verwandelt, und die erhaltene Krystallisation, sowie deren Mutterlauge gesondert auf freie Base verarbeitet. Die Base aus der Krystallisation sei *A*, die aus der Mutterlauge *B* genannt, erstere ist die überwiegende Menge.

Beide zeigten nahezu denselben Siedepunkt, *A*: 250, *B*: 250—252, die Chloroplatinate beider verflüssigten sich bei derselben Temperatur, das ist 223—224 und zeigten auch dieselbe Zusammensetzung:

A: 0·2266 Grm. verloren bei 105°: 0·0113 Grm. H₂O und hinterliessen 0·0605 Grm. Pt.

B: 0·2370 Grm. verloren bei 105°: 0·0109 Grm. H₂O und hinterliessen 0·0629 Grm. Pt.

	Berechnet für (C ₁₀ H ₉ N) ₂ H ₂ Cl ₆ Pt+2H ₂ O	Gefunden	
		<i>A</i>	<i>B</i>
2H ₂ O	4·92	4·99	5·01
Pt.	26·67	26·69	26·54

Dafür zeigte sich ein wesentlicher Unterschied in den Pikraten.

Das der Base *A* schmilzt auch nach wiederholtem Umkrystallisiren glatt bei 237° ebenso die aus den alkoholischen Mutterlaugen desselben anschliessenden Fractionen.

Jenes der Base *B* schmilzt niedriger und nur allmählig. Durch systematische Krystallisation aus Alkohol liess es sich in eine leichter lösliche Verbindung zerlegen, die endlich constant bei 197—198 schmolz und in eine viel schwerer lösliche, deren Schmelzpunkt immer mehr gegen 237 rückte, die also zweifellos identisch mit jener aus *A* ist. Das Chromat aus *A* ist in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und schmilzt bei 88—90°, das aus den höchst siedenden Antheilen von *B* ist leicht löslich. Versuche das dem leichter schmelzenden Pikrat zu Grunde liegende vermuthliche Toluchinolin zu isoliren, scheiterten, einmal an experimentellen Schwierigkeiten, weiter daran, dass es zweifellos nur in sehr kleinen Mengen vorlag.¹

Wir haben das seinerzeit von dem Einen von uns dargestellte Metatoluchinolinpräparat gleichfalls in das Pikrat verwandelt und

¹ Die Bildung zweier isomerer Körper bei der Chinolinreaction haben schon v. Miller und Kinkelin, Ber. f. 1885, 1900, bei Darstellung des Dichinolyls aus *m*-Amidophenylchinolin und La Coste, ebend. 2940, für das sogenannte *m*-Chlorchinolin festgestellt.

an diesem den beschriebenen Beobachtungen ganz ähnliche gemacht. Es sei daran erinnert, dass jenes bloss durch fractionirte Destillation gereinigt worden ist.

Oxydation des Metatoluchinolis.

Hat das *m*-Toluchinolin, so wie es als Fraction *A* oben beschrieben ist, dieselbe Stellung wie die *m*-Chinolinbenzcarbon-säure aus *m*-Amidobenzoensäure, so muss es oxydirt in diese übergehen, wenn nicht in die bisher unbekannte siebente Chinolinmonocarbonsäure.

Die Oxydation erfolgte unter Druck. Je 2 Grm. Toluchinolin, 3 Grm. Chromsäure, 4 Grm. Schwefelsäure und 15 Grm. Wasser wurden auf 150° bis zur Reingrünfärbung erhitzt, bis wohin drei Stunden genügen.

Der Rohrinhalt mit etwas überschüssigem Baryumcarbonat versetzt, schied mit Wasserdampf destillirt etwa ein Drittel der ursprünglichen Base unverändert ab. Das Filtrat vom Chromoxydniederschlag eingedampft, hinterliess eine glasige Masse, die in Wasser sehr leicht löslich und darum von einer sehr kleinen Quantität eines pulverigen unlöslichen Barytsalzes durch Wiederauflösen in Wasser zu befreien war.

Die wässrige Auflösung des glasigen Barytsalzes schied mit Kupferacetat vermischt, einen flockigen, grünlichblauen Niederschlag ab, der beim Stehen ziemlich rasch, fast augenblicklich beim Erwärmen in ein prächtig grünes Krystallpulver überging.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde dasselbe in kochendem Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Schwefelkupfer so lange mit Wasser ansgekocht, bis beim Erkalten sich nichts mehr abschied.

Die nach dem Erkalten von den Krystallen getrennten Mutterlaugen scheiden stark eingeengt noch eine kleine Menge Säure ab, die etwas mehr gefärbt, aber mit jener der ursprünglichen Krystallisation identisch ist.

Durch Umkrystallisiren aus schwach salzsäurehaltigem Wasser vermittelt Blutkohle lässt sich die Säure leicht ungefärbt erhalten. Sie krystallisirt wasserfrei, schmilzt glatt bei 247°, aus wässriger Lösung schießt sie beim Erkalten in feinen

Nädelchen an, die ähnlich den Schneeflocken, nur stets fünftheilig angeordnet sind.

Kaltes Wasser löst schwierig, leichter heisses, besonders dann, wenn etwas Salzsäure zugesetzt ist. Mit Ätzkalk erhitzt liefert sie deutlich Chinolin.

Die wässrige Lösung wird durch Eisenvitriol nicht, durch Eisenchlorid sehr schwach gelb gefärbt.

Die mit der nothwendigen Menge Ammoniak in 50 Theilen Wasser gelöste Säure gibt mit nachbenannten Fällungsmitteln folgende Reactionen:

Kupferacetat: Bläulichgrün, flockig; beim Stehen, rascher beim Erwärmen prächtig schweinfurtergrün.

Silbernitrat: Weiss gelatinösflockig; beim Kochen nur wenig verändert.

Bleizucker: Weisse Flocken, beim Erwärmen dichter, nach zwölfstündigem Stehen in Harz übergegangen.

Eisenvitriol: Bräunliches Pulver.

Eisenchlorid: Rehbrauner Niederschlag, ähnlich der Reaction mit Benzoesäure.

Kobaltnitrat: Röthlichweisse Flocken, die langsam in rosenrothe Krystallwarzen übergehen.

Nickelsulfat: Grünlichweisse Flocken, langsam krystallinisch werdend.

Quecksilberchlorid: Feinpulveriger weisser Niederschlag.

Baryumchlorid

Calciumchlorid

Kaliumbichromat

} fallen nicht.

Analyse der Chinolinmonocarbonsäure.

0·1535 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0·3891 Grm. CO₂ und 0·0578 Grm. H₂O.

Berechnet für C ₁₀ H ₇ NO ₂	Gefunden
C 69·36	69·13
1+ . . . 4·05	4·11

Kupfersalz. Das oben schon beschriebene Salz erscheint unter dem Mikroskop in grünen Kugeln, die eine concentrische Schichtung erkennen lassen.

Der Analyse nach ist es krystallwasserhaltiges basisches Salz, dem etwas Neutralsalz beigemischt ist.

0·2306 Grm. der lufttrockenen Verbindung geben 0·3808 CO₂, 0·0630 H₂O und 0·0626 CuO.

Berechnet für $C_{10}H_6NO_2CuOH + H_2O$	Gefunden
C... 44·38	45·09
H... 3·33	3·04
Cu.. 23·41	21·70

Sehr charakteristisch ist die Salzsäureverbindung. Beim Anrühren der Säure mit mässig concentrirter Salzsäure entsteht sie als schweres Krystallpulver, das sich beim Erwärmen auflöst und bei langsamem Erkalten in gut ausgebildeten Prismen anschießt, die an beiden Enden in gleicher Richtung schief abgeschnitten, häufig auch noch gegen das eine Ende zu keilförmig zugespitzt sind.

Wenig Wasser löst das Salz ohne Veränderung, mit viel Wasser zusammengebracht scheidet es freie Säure ab. Concentrirte Salzsäure löst es in der Kälte sehr schwierig.

0·1998 Grm. lufttrocken analysirt, lieferten 0·1260 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_7NO_2, HCl + H_2O$	Gefunden
HCl... 16·04	16·04

Herr Dr. A. Březina hatte die Freundlichkeit, die Verbindung krystallographisch zu untersuchen, und uns hierüber wie folgt, zu berichten:

Triklin, $a : b : c = 0·4493 : 1 : 0·3774$.

$\xi = 88^\circ 29' 1$; $\eta = 118^\circ 36' 5$; $\zeta = 92^\circ 45' 9$

Formen $b(010)$ $m(110)$ $n(1\bar{1}0)$ $d(011)$ $e(0\bar{1}1)$

Winkel		Rechnung	Messung
bm	(010) (110)	—	66° 28
mn	(110) ($1\bar{1}0$)	—	43 3
bd	(010) (011)	—	68 56
dc	(011) ($0\bar{1}1$)	—	42 32
md	(110) (011)	56 25	56 19
ne	($1\bar{1}0$) ($0\bar{1}1$)	57 10	57 15

Chloroplatinat. Kochend vermischte Lösungen der Säure in schwach salzsäurehaltigem Wasser und jener von

Platinechlorid scheiden bei sehr langsamer Abkühlung ziemlich grosse, dunkelorange-rothe, dicke Prismen ab.

Die krystallographische Messung dieser Verbindung verdanken wir gleichfalls Herrn Custos Březina, dem wir auch an dieser Stelle bestens danken.

Monoklin $a : b : c = 0.6923 : 1 : 0.6026$; $\gamma = 103^\circ 12.3$

Formen $m(110)$ $d(101)$ $e(\bar{1}01)$

Winkel		Rechnung	Messung
dc	(101) $(\bar{1}01)$	$81^\circ 52$	$81^\circ 53$
$m\bar{m}'$	(110) $(\bar{1}\bar{1}0)$	—	$67\ 58$
md	(110) (101)	—	$51\ 38$
$\bar{m}c$	$(\bar{1}\bar{1}0)$ $(\bar{1}01)$	—	$62\ 50$

Das Platinat ist wasserfrei.

0.2577 bei 100° getrocknet, hinterliessen 0.0660 Grm. Pt.

Berechnet für	
$(C_{10}H_7NO_2)_2 \cdot H_2Cl_6Pt$	Gefunden
Pt. . . . 25.79	25.61

Aus den Eigenschaften der Säure sowie ihrer Verbindungen geht hervor, dass sie weder mit der sogenannten Meta- noch einer anderen Chinolinbenzcarbonsäure identisch sein kann.

Sie ist also die siebente, bisher fehlende Carbonsäure des Chinolins von dem die theoretisch möglichen Monocarbonsäuren nun vollständig bekannt sind.

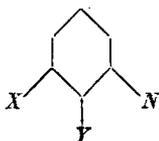
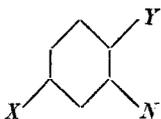
Die neue Säure hat zweifellos dieselbe Stellung, wie das bisher als *m*-Toluchinolin beschriebene Methylchinolin, eine andere aber wie die Chinolincarbonsäure aus *m*-Amidobenzoesäure, doch kommen für diese Verbindungen wie Eingang erörtert worden ist, nur die β oder δ , das ist Meta- oder Anstellung in Betracht.

Hierüber Aufschluss zu bekommen, haben wir einen Weg eingeschlagen, der allgemeine Anwendung finden kann, und der im Wesentlichen in Folgendem besteht.

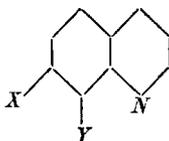
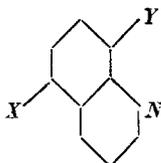
Die Glycerinreaction bei metasubstituirten Anilinen kann nur in einer Art erfolgen, wenn eines der dem NH_2 rest benach-

barten Wasserstoffatome durch Gruppen ersetzt ist, die bei der Chinolinbildung voraussichtlich nicht eliminiert werden.

Man erhält dann aus den Benzolderivaten der Formeln



Chinolinderivate der Formeln



in welchen die Gruppen X und Y von bekannter Stellung sind. Substituiert man nun in den Chinolinderivaten Y durch Wasserstoff, so entstehen X-Derivate, die im ersten Falle in der β oder Meta-, im zweiten in der δ oder Anstellung substituiert sind

Diese Methode ist gleichzeitig an verschiedenen Körpern und schon vor langer Zeit begonnen worden.¹

Viele Versuche sind wegen experimentellen Schwierigkeiten aufgegeben oder noch nicht abgeschlossen worden, einer aber ist beendet, der für die Stellung der noch zweifelhaften Chinolincarbonsäuren entscheidend ist.

¹ Inzwischen haben die Herren Gattermann und Kaiser (Ber. für 1885, 2602 u. 3245), sowie Herr Lothar Meyer (ebend., 2902) Versuche angekündigt, die in der gleichen Absicht und nach demselben Gedanken-gang angelegt sind. Die erstgenannten Forscher hatten das besondere Entgegenkommen, ihre Arbeiten einzustellen, als sie von den unseren in Kenntniss kamen, wofür wir ihnen auch an dieser Stelle bestens danken.

Die kleine Differenz, die bezüglich der Priorität zwischen den Herren Gattermann und Kaiser einerseits, Herrn Meyer andererseits besteht, dürfte sich wohl durch den Hinweis beheben lassen, dass wie sie alle übersehen haben und auch wir erst bei Beendigung dieser Untersuchung zufällig fanden, Herr Metzger schon im Jahrgang 1884, Seite 186 der Ber. denselben Gedanken veröffentlicht hat, wobei er gerade die Versuche in Aussicht stellte, die wir in Folgendem mittheilen. Die kurze Notiz befindet sich in einer Schlussnote, in der sie allerdings leicht der Beachtung entgehen konnte.

Bei diesem gingen wir von der Terephtalsäure aus, die nitriert, sodann zur Amidoterephtalsäure reducirt wurde, aus letzterer gewannen wir endlich eine Dicarbonsäure des Chinolins, die unter Abspaltung von Kohlensäure zu Monocarbonsäuren führen konnte. Da die thatsächlich erhaltene Dicarbonsäure die zwei Carboxyle in der α , das ist Ortho- und δ , das ist Anstellung haben muss, könnte allerdings dabei gerade die schon bekannte *o*-Chinolincarbonsäure gebildet werden, was ganz beweislos wäre; doch war das deshalb nicht sehr wahrscheinlich, da in der so ähnlichen Pyridinreihe aus Polycarbonsäuren immer die dem *N* näheren Carboxyle austreten, und auch der Schmelzpunkt der Chinolinbenzcarbonsäuren der so ziemlich mit dem Zersetzungspunkt zusammenfällt bei der *o*-Chinolincarbonsäure der niedrigste ist.

***o*-a-Chinolindicarbonsäure aus Terephtalsäure.**

Die Terephtalsäure ist nach dem Verfahren von Beilstein,¹ aus käuflichem Paraxylol dargestellt und durch wiederholtes Auskochen mit Wasser und Alkohol, Lösen in kochender Soda, Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt worden.

Die Nitrirung geschah nach der Vorschrift von Burkhardt.² Wir können sie vollkommen bestätigen, müssen nur noch hervorheben, dass man unbedingt ihr folgen und nie mehr als 2 Grm. Terephtalsäure nitriren soll, da die ohnedies schon sehr energische Reaction sonst auch bei guter Kühlung explosionsartig wird und die nicht glänzenden Ausbeuten dann noch viel geringer sind.

Beim Eingiessen der Reactionsflüssigkeit in viel Wasser scheidet sich ein grosser Theil der Nitrosäure ab, der bei mehrstündigem Stehen sich noch vermehrt. Durch Concentriren der Mutterlauge können weitere nicht unbeträchtliche Krystallisationen gewonnen werden. Um nichts von dem Material zu verlieren, haben wir die letzten nicht mehr krystallisirenden Mutterlaugen durch Neutralisiren mit Ätzkali, Auskrystallisiren des Kaliumsulfates, Extraction der organischen Salze mit Alkohol verarbeitet, aber so gut wie keine Nitrosäure mehr abscheiden können.

¹ Ann. 134, 41.

² Berl. Ber. 10, 145.

Die Ausbeute lässt, wie erwähnt, zu wünschen übrig. Aus 12 Grm. Terephtalsäure bekamen wir 7 Grm. Nitroterephtalsäure.

Weder die Nitroterephtalsäure noch eines ihrer Salze scheint je analysirt worden zu sein; wir haben das Silbersalz analysirt und anfänglich das aus der Auflösung der Säure in Ammoniak gefällte, das aber stets zu niedrige Zahlen gab. Besser stimmende erhielten wir, als das Salz in kochendem Wasser gelöst und da beim Erkalten nichts ausfällt, hierauf durch Eindampfen wieder krystallisirt erhalten wurde. Es bildet dann ein feinsandiges Pulver von schwach gelblicher Farbe, das wasserfrei ist, bei 120° sich nicht zersetzt, bei stärkerem Erhitzen aber schwach explodirt, so dass die Silberbestimmung durch Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure nöthig wird.

0·2817 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0·1878 Grm. Ag Cl.

Berechnet für $C_8H_5NO_6Ag$	Gefunden
Ag.... 50·82	50·14

Die Reduction der Nitroterephtalsäure erfolgt sehr leicht und ruhig beim Erwärmen mit etwa 3 Atomen Zinn und etwas überschüssiger Salzsäure im Wasserbade. Die Amidoterephtalsäure wird sofort und rein erhalten, wenn die Masse dann in viel Wasser gegossen wird, als die pulverige Nitrosäure vollständig in das blättrige Zinndoppelsalz übergeführt ist. Sie scheidet sich dann als schön gelbes Pulver ab, das in Wasser und Alkohol äusserst schwierig löslich ist, deren Lösungen aber, besonders die in Alkohol schön blau fluoresciren. Das Präparat gab die von Burkhardt beschriebene Reaction mit salpetrigsaurem Kali: Überführung in Oxyterephtalsäure, und diese zeigte alle die beschriebenen Eigenschaften, insbesondere die violette Färbung mit Eisenchlorid, die aber unserer Ansicht nicht der Salicylsäure-reaction vergleichbar sondern mehr weinroth ist.

Die zinnhältige Mutterlauge der Amidosäure mit Schwefelwasserstoff behandelt, gibt beim Eindampfen einen geringen Rückstand, der mit Wasser übergossen noch etwas Amidoterephtalsäure abscheidet. 7 Grm. Nitrosäure gaben unge-rechnet die aus der Mutterlauge abgeschiedene Quantität 4 Grm. Amidosäure.

Bei der Synthese der Chinolinmonocarbonsäuren haben Schlosser und Skraup die besten Ausbeuten bei der *o*-Chinolinbenzcarbonsäure beobachtet für die insoferne abgeänderte Bedingungen gewählt waren, als weniger Glycerin, mehr Schwefelsäure verwendet, dafür kürzer erhitzt wurde.

Ähnliche haben wir bei der Synthese der Dicarbonsäure aus Amidoterephtalsäure getroffen, indem wir 4 Grm. letzterer mit 1.9 Grm. *o*-Nitrophenol, 5.5 Grm. Glycerin und 6.6 Grm. Schwefelsäure im Ölbad bloss eine Stunde auf 160—180° erhitzten.

Beim Eingiessen in viel Wasser scheidet sich ein kleiner Theil der entstandenen Chinolindicarbonsäure mit harzigen Substanzen vermischt aus, von welchen sie durch Auskochen mit schwach salzsäurehaltigem Wasser, das Harz nicht löst, zu trennen ist.

Das dunkle Filtrat der ersten Abscheidung mit Chlorbaryum genau ausgefällt und stark concentrirt, scheidet eine reichliche Krystallisation, die Salzsäureverbindung der Chinolindicarbonsäure ab.

Diese ist selbst durch Blutkohle nicht zu entfärben, was aber nach erfolgter Neutralisation mit Barytwasser grösstentheils gelingt. Essigsäurezusatz bewirkt dann Abscheidung einer schwachgelblichen Säure, die durch Umkrystallisiren aus ziemlich viel sehr verdünnter Salzsäure nahezu rein weiss zu erhalten ist.

Aus den verschiedenen Mutterlaugen erhält man dieselbe Säure, nur mit einem schwierig abscheidbaren, färbenden Körper verunreinigt.

Im Ganzen erhielten wir 4 Grm. krystallwasserhaltige Säure.

Diese neue Dicarbonsäure¹ des Chinolins ist in kaltem Wasser äusserst schwierig, leichter in heissem löslich, aus dem sie beim Erkalten in langen spröden Nadeln, die zweigartig zu langen Büscheln vereinigt sind, wieder anschliessen. Am leichtesten nimmt salzsäurehaltiges heisses Wasser auf, wenn der Salzsäuregehalt nicht zu gross ist, da sich sonst eine sehr schwer lösliche Doppelverbindung bildet.

¹ Aller Wahrscheinlichkeit hat dieselbe Säure inzwischen Nöltig aus Amidoparaxylol gewonnen. Ausser einer kurzen Notiz in der Chemikerzeitung haben wir über diese Untersuchung nichts erfahren können.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt sie bei 268—270 zur dunklen Flüssigkeit, die bei wenig höherer Temperatur Kohlendioxyd entbindet, im Proberohr erhitzt, sublimirt sie erst nach eingetretener Verflüchtigung unter Zerlegung, da das Sublimat bei 310° noch nicht schmilzt. Näheres siehe weiter unten. Der Analyse nach enthält die Säure 2 Mol. Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

0.1578 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° zum constanten Gewicht erhitzt 0.0209 Grm. H_2O und gaben 0.3021 Grm. CO_2 und 0.0424 Grm. H_2O .

Berechnet für $C_{11}H_7NO_4$	Gefunden
C 60.83	60.18
H 3.22	3.44
$2H_2O$. 14.23	13.24

In wässriger Lösung wird sie weder durch Eisenvitriol noch durch Eisenchlorid verändert, mit der eben nothwendigen Menge Ammoniak in der 50fachen Menge Wasser gelöst, liefert sie folgende Reactionen:

Kupferacetat: Bläulichgrün-gallertartig, beim Erwärmen etwas dichter.

Silbernitrat: Feinpulverige Fällung.

Bleizucker: Ebenfalls.

Eisenvitriol: Blutrothe Färbung, nach kurzem Stehen braunrother Niederschlag.

Eisenchlorid: Gelblich-lederbrauner Niederschlag.

Kobaltnitrat: Direct nichts, nach zwölfstündigem Stehen gelbrothe Krystallkörner.

Nickelsulfat: Direct nichts, nach zwölfstündigem Stehen Krystallwarzen von licht-chromgrüner Farbe.

Quecksilberchlorid: Flockigweisse Fällung.

Chlorbaryum

Chlorcalcium

Kaliumbichromat

} keine Veränderung.

Die relativ kleine Menge der Säure, über die wir verfügten, gestattete bloss wenige ihrer Verbindungen näher zu charakterisiren.

Kupfersalz. Die Lösung in Ammoniak scheidet, mit Kupferacetat vermischt, einen flockigen bläulichen Niederschlag ab, der auch nach längerem Erwärmen nur wenig dichter wird. Gut mit Wasser gewaschen und auf poröser Platte getrocknet, schrumpft

er sehr stark ein und besitzt dann die Farbe des Bergblaus mit schwachem Stich ins Grünliche, unter dem Mikroskop sieht man kleine, unregelmässige Blätter.

Der Analyse nach liegt ein wasserhaltiges basisches Salz vor.

0·1773 Grm. lufttrocken analysirt, gaben 0·0644 Grm. CuO, 0·2533 CO₂ und 0·0430 Grm. H₂O.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{11}H_5NO_4Cu)_2 + Cu(OH)_2 + H_2O$	
C..... 39·34	38·92
H..... 2·09	2·68
Cu.... 28·15	28·96

Salzsäureverbindung. Mit concentrirter Salzsäure erwärmt, geht die Dicarbonsäure in ein in Salzsäure nahezu unlösliches krystallinisches Pulver der Doppelverbindung über, das unter dem Mikroskop vierseitige Tafeln zeigt, die meist gestreckt und an dem einen Ende schief abgesehen sind. Wasser zerlegt sie unter Abscheidung der Dicarbonsäure sehr leicht und nahezu vollständig.

Die auf poröser Platte getrocknete Substanz wurde analysirt.

0·2055 Grm. gaben 0·1051 Grm. AgCl.

Berechnet für	Gefunden
$C_{11}H_7NO_4 \cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$	
HCl... 13·01	13·00

Chloroplatinat. Die heisse Lösung der Säure in der eben notwendigen Menge verdünnter Salzsäure bleibt nach Zusatz von etwas überschüssigem Platinchlorid klar, nach dem Erkalten haben sich weisse Krystallnadeln abgeschieden, die unveränderte Säure sind. Durch Wiederauflösen und starkes Concentriren liess sich aber das Platinsalz in Form eines gelbrothen Krystallpulvers erhalten, das, um Zerlegung durch Wasser zu vermeiden, durch Aufstreichen auf poröses Porcellan von der Mutterlange befreit werden musste. Unter dem Mikroskope erscheint es in Form dicker Prismen, die in Berührung mit Wasser oder Alkohol in die charakteristischen Nadeln der freien Dicarbonsäure übergehen.

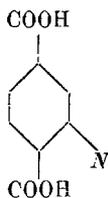
Die Verbindung ist krystallwasserfrei, vor der Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

0.1973 Grm. hinterliessen 0.0469 Grm. Pt.

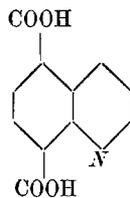
Berechnet für (C ₁₁ H ₇ NO ₄) ₂ H ₂ Cl ₆ Pt	Gefunden
Pt... 23.10	23.76

Zerlegung der Chinolindicarbonsäure beim Erhitzen.

Die beschriebene Dicarbonsäure hat in Folge ihrer Entstehung zweifellos die Carboxylgruppen in der Ortho- und Anstellung des Benzolringes.



Amidoterephthalsäure



Chinolindicarbonsäure

sie ist deshalb wohl am einfachsten als *o-a*- oder α - δ -Chinolinbenzdicarbonsäure zu benennen.

Es war wohl zu erwarten, dass sie ähnlich den Polycarbonsäuren des Pyridins und anderen schon bekannten des Chinolins beim Erhitzen bloss 1 Mol. Kohlendioxyd abspaltet und dabei eine, vielleicht beide, theoretisch möglichen Monocarbonsäuren des Chinolins liefert. Nach den bisherigen Beobachtungen war es weiter von vornherein sehr wahrscheinlich, dass hauptsächlich die in der Orthostellung befindliche Gruppe austritt und im Wesentlichen die Anachinolinmonocarbonsäure entsteht. Der Versuch hat diese Erwartungen gerechtfertigt.

0.9319 Grm. der getrockneten Dicarbonsäure im Metallbade auf 270° erhitzt, schmolzen unter reichlicher Gasentwicklung, die bei 280° so gut wie beendet war. Das Gas passirte ein Chlorcalciumrohr und einen Kaliapparat, schliesslich wurde es durch Luft verdrängt. Die Gewichtszunahme des letzteren betrug 0.1889 Grm. also 20.2% während sich für 1 Mol. CO₂ gleichfalls 20.2% berechnet, doch ist diese scharfe Übereinstimmung bloss

zufällig, da geringe Verkohlung und Wasserbildung zu beobachten war.

Der Kolben, in dem die Erhitzung stattfand, enthielt im oberen Theile reichliche Mengen eines Sublimates das nach Chinolin und dessen Condensationsproducten roch, unten etwas Kohle.

Durch Auflösen der Krystalle in Ammoniak, Kochen mit Blutkohle entstand nahezu ungefärbte Lösung, aus der Essigsäure eine krystallinische Säure abschied. Das Filtrat von dieser zur Trockene gedampft und wieder mit Wasser aufgenommen, hinterliess ein schneeweisses Pulver, das durch kochendes Wasser in einen unlöslichen und in einen relativ leicht löslichen Antheil zerlegt werden konnte.

Letzterer besass das Ansehen, die Löslichkeit der *o*-Chinolinbenzencarbonsäure, verflüssigte sich nahezu vollständig bei 185, während diese bei 186—187.5 schmilzt und zeigte auch die höchst charakteristische Reaction mit Eisenvitriol, so dass dessen Natur nicht zweifelhaft sein kann.

Der in kochendem Wasser unlösliche Theil, ein weisses Pulver, verflüssigte sich bei 320 noch nicht und ist allen seinen Eigenschaften nach, insbesondere durch Bildung des violetten Kupfersalzes, bestimmt mit der Chinolinbenzencarbonsäure aus *m*-Amidobenzoensäure identisch.

Die ursprünglich durch Essigsäure ausgeschiedene Säure, das Hauptproduct der Reaction, gab anfänglich unverständliche Reactionen. Durch Auflösen in concentrirter Salzsäure entstanden aber Prismen einer Doppelverbindung, die mit ein wenig Wasser verrieben, unveränderte Dicarbonsäure abschieden, aus deren Filtrat Natriumacetat so reichlich ein weisses Pulver ausschied, das gleichfalls ein violettes Kupfersalz gab, über 320 noch nicht schmolz, dass auch dessen Identität mit der Monocarbonsäure aus *m*-Amidobenzoensäure sichersteht, welch' letztere also bestimmt ziemlich glatt und in überwiegender Menge entstanden ist.

Damit ist nun festgestellt, dass wie der Eine von uns mit Schlosser schon vor langer Zeit vermuthet hat, die letztbesprochene Chinolinbenzencarbonsäure wirklich die δ - oder Anstellung hat; die in dieser Abhandlung neu beschriebene siebente Carbonsäure des Chinolins und ebenso das *m*-Toluchinolin sind demzufolge β - oder *m*-Derivate.

Reactionen der

	Chinaldinsäure Ortho (α)	Meta (β)	Cinchoninsäure Para (γ)
Krystallwasser...	2 Mol.	wasserfrei	2 Mol. oder 1 Mol.
Schmelzpunkt....	156°	275 (271—272)	253—254
Reactionen des Ammoniaksalzes mit:			
Eisenvitriol.....	?	?	?
Kupfersalzen....	blaugrün, mikrokrystallinisch (aus wässriger Lösung)	blaugrün	dunkelviolett, auch aus wässriger Lösung
Silbernitrat.....	weisse Niederschläge		weisser Niederschlag, Nadelchen
Cobaltnitrat.....	?	?	?
Nickelsalze.....	?	?	?
Bleizucker.....	?	?	?
Chlorcalcium....	weisse Fällung	?	nach einigem Stehen Prismen oder Tafeln
Chlorbaryum....	weisser schwerlöslicher Niederschlag	?	keine Fällung
Kaliumbichromat.	?	?	?
Platindoppelverbindung.....	tafelförmig, enthält 2 Mol. H ₂ O	röthlichgelbe Tafeln, wasserfrei	röthlichgelbe Nadeln meist zugespitzt, wasserfrei

Chinolinmonocarbonsäuren.

Chinolinbenzcarbonsäuren			
Ortho (α)	Meta (β)	Para (γ)	Ana (δ)
wasserfrei			
186—187.5	247	291—292	über 357°
dunkelrothe Färbung, dann purpurrother Niederschlag	braune Fällung	grünliche Flocken	grün amorph
amorph blau, beim Erwärmen lichtblaue Nadeln (aus Wasser)	blaugrün amorph, beim Erwärmen schweinfurtergrüne, mikroskopische Kugeln	grünlichblaue mikroskopische Blättchen	lichtgrün amorph, beim Erwärmen, schön blauviolette Blättchen
weisse Niederschläge			
fleischrothe Nadelchen	röthlichweisse Flocken gehen in rosenrothe Warzen über	röthliche Flocken	grosse, rosafarbige Prismen
lichtapfelgrüne Schuppen	grünliche Flocken, werden krystallinisch	grünlichfloekig	lichtgrüne Flocken, später krystallinisch
weiss krystallinisch	Flocken, die anfangs dichter, dann harzig werden	?	weisse Flocken
keine Fällung	keine Fällung	allmählig Krystallfäden	fast augenblicklich weisse Nadeln
?	keine Fällung	weisse, kurze Nadelchen	keine Fällung
lange gelbe Nadelchen	keine Fällung	nach einiger Zeit gelbe, körnige Krystalle	gelbkörnig
orangegelbe Nadeln, wasserfrei	orangefarbige, dicke, kurze Prismen, wasserfrei	kreuzförmig vereinigte Nadeln übergehen bald in röthlichgelbe, grosse Blätter, wasserfrei	mikroskopische Blätter, strahlig gruppirt, wasserfrei

Allerdings liesse sich dagegen einwenden, die neue siebente, bei 274° schmelzende Carbonsäure habe die Anstellung und lagere sich bei Zerlegung der Dicarbonsäure in die bei 357 noch nicht schmelzende um, der die *m*-Stellung zukäme; wir glauben diesem Einwand durch die Beobachtung begegnen zu können, dass die bei 247 schmelzende nach wiederholtem Umschmelzen und Umsublimiren den Schmelzpunkt nicht erhöht also sich, in freiem Zustande wenigstens, bestimmt nicht umlagert.

Die Chinolinmonocarbonsäuren des Chinolins liegen gegenwärtig vollständig vor und die Stellung aller ist festgestellt. Dieser Fall hat, wie uns vorkommt, allgemeineres Interesse, da unseres Erachtens zum erstenmal für eine ringförmige Anordnung, in welcher alle Wasserstoffatome der Theorie nach verschiedene Function haben sollen, diese Verschiedenheit experimentell auch festgestellt ist.

Die Chinolinbenzcarbonsäuren zeigen in mancher Richtung Eigenschaftsverschiedenheiten, die mit ihrer Constitution in Beziehung stehen. So wird in dem Masse, als die Carboxylgruppe im Benzolring vom Stickstoff sich entfernt, der Schmelzpunkt der freien Säuren und die Zersetzlichkeit der Salzsäureverbindungen vermittelst Wasser erhöht, die Löslichkeit der Säuren in Wasser vermindert. Allerdings sind die letzteren zwei Verschiedenheiten zwischen der *m*- und der *p*-Säure nicht sehr deutlich.

Wohl nur ein Zufall, aber immerhin erwähnenswerth ist, dass von den stabileren Kupfersalzen die meisten blau oder grün, nur die violett gefärbt sind, welche jene Säuren liefern, deren Carboxylgruppe vom Stickstoff am weitesten abstehen, das der Anachinolinbenzcarbonsäure und das der Cinchoninsäure.

Sonstige Unterschiede sind in der Tabelle S. 16 und 17 ersichtlich.

Es sind Versuche im Gang die Stellung des sogenannten *m*-Oxychinolins und der *m*-Chinolinsulfonsäure festzustellen. Wir behalten uns vor, hieüber seinerzeit zu berichten.

Im Anhange seien uns einige Bemerkungen über Benennung von Chinolinderivaten gestattet, die wir zunächst für die Carbonsäuren entwickeln wollen und die nur soweit Bezug haben, als die Baeyer'sche Ausser Anwendung bleibt.

Aus vielen Gründen, deren Entwicklung wohl unnöthig ist, schlagen wir vor: die im Benzolring substituirten Carbonsäuren werden Chinolin-(Chinaldin etc.) Benzcarbonsäuren benannt und von den im Pyridinring substituirten dadurch und ausserdem noch durch Anwendung der Ortsbezeichnung *Ortho*, *Meta*, *Para* und *Ana* unterschieden.

Die im Pyridinring substituirten heissen einfach Chinolincarbonensäuren und wird bei diesen die Stellung der Seitengruppe durch α β γ ausgedrückt. Die Monocarbonensäure aus Acridinsäure heisst dann also einfach β Chinolincarbonensäure. Bei dieser ist eine Verwechslung dadurch viel sicherer vermieden als nach dem Riedel'schen Vorschlag, da derselbe mit der verschiedenen Bedeutung des Wortes Benz oder Benzo, vor oder in dem Namen der Säure stets Verwirrung bringt. Da aber die Namen Cinchoninsäure und Chinaldinsäure schwerlich zu unterdrücken sind, wäre es fast angezeigt für die dritte Chinolincarbonensäure auch einen Trivialnamen anzuwenden für welchen Graebe-Caro's Säure schon desshalb empfohlen werden könnte, weil bei demselben nur Bekanntes zu merken wäre.

Ähnlich könnten die Methylverbindungen durch die Namen Toluchinoline und Lepidine, dann aber auch durch die Anwendung der Ortsbezeichnungen *Ortho* etc. für den Benzol, α etc. für den Pyridinkern auseinander gehalten werden, die Oxychinoline einfach durch die letzteren.
