

Über die Synthese von Oxychinolincarbonsäuren.

Von **E. Lippmann** und **F. Fleissner**.

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Professors E. Lippmann
in Wien.)

II. Mittheilung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1887.)

Unter obigem Titel¹ haben wir die Darstellung einer Oxychinolincarbonsäure beschrieben, welche durch Kochen einer alkoholischen Kalilösung mit Orthooxychinolin und CCl_4 erhalten wurde. Die auf diese Weise gewonnene Oxycarbonsäure zeigte in ihrem Habitus wie in ihren Salzen Ähnlichkeit mit der von Weidel² beschriebenen α -Oxycinchoninsäure, unterscheidet sich von derselben durch ihren bei 280°C . liegenden Schmelzpunkt, der eigentlich als Zersetzungspunkt aufzufassen ist, wie durch ihr Verhalten bei der Oxydation, indem diese keine Pyridintricarbonsäure, sondern eine Dicarbonsäure liefert, deren Eigenschaften, Schmelzpunkt, Salze etc. beschrieben wurden.

Endlich ist unsere Säure ebenfalls isomer mit der jüngst von Schmitt und Engelmann³ beschriebenen, durch Erhitzen von Orthooxychinolinkalium mit flüssiger Kohlensäure erhaltenen Carbonsäure. Da wir wiederholt Gelegenheit hatten, grössere Mengen der Carbonsäure zu bereiten, so fanden wir die Ausbeute günstiger, wenn die früher von uns angegebene Menge von Kalihydrat vermehrt wird. Als das günstigste Verhältniss fanden wir, dass man 40 Grm. Oxychinolin (Ortho), 130 Grm. aus Alkohol gereinigtes Ätzkali, 100 Grm. H_2O und 50 Grm. Vierfachchlorkohlenstoff mengt, dann so viel Weingeist hinzufügt, dass man eine homogene Lösung erhält, die sich selbst überlassen wird,

¹ Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 19 B. 2467.

² Weidel und Cobenzl, M. f. Chem. I. 844—855.

³ Ber. 20, 1217.

bis die stürmische Reaction vorübergegangen, um schliesslich 7 Stunden am Wasserbade mit Rückflusskühler gekocht zu werden. Man erhält 10 Grm., das ist 25% des angewendeten Phenols an vollkommen reiner Säure. Längeres Kochen ändert nichts mehr an dieser Ausbeute. Bei der Reinigung verfährt man, wie bereits angegeben, dass man zunächst nach partieller Destillation des Weingeistes wie Chlorkohlenstoffes die alkalische Lösung mit Essigsäure versetzt, dieselbe einige Zeit stehen lässt, den rothbraunen Niederschlag absaugt und mit heissem Wasser wascht. Der so erhaltene rothbraune Rückstand wird mit einer sehr verdünnten Ammonlösung extrahirt, das Filtrat mit Essigsäure, bis letztere vorwaltet, versetzt und filtrirt. Man erhält einen rothgelben Niederschlag, der in verdünnter HCl gelöst und mit concentrirter Säure gefällt wird. Das Chlorhydrat wird neuerdings in H_2O gelöst, mit NH_3 versetzt, bis die Lösung ammoniakalisch reagirt, nöthigenfalls wieder filtrirt, dann mit Essigsäure angesäuert. Geschieht dies in der Siedhitze, so bleibt eine verdünnte heisse Lösung zuerst einen Augenblick klar, alsbald bemerkt man die Bildung von zu Sternen gruppirten Prismen. Die so erhaltene Säure zeigt mit Eisenchloridlösung lebhaftes Grünfärbung und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln Wasser, Alkohol, Äther schwer, in Benzol und Petroleumäther unlöslich, auch in Eisessig kaum löslich. Ihre Lösung reagirt nicht auf Lakmuspapier, gibt mit essigsauerm Kupfer einen grünen flockigen, mit Quecksilberchlorid einen gelben flockigen, in Essigsäure löslichen, im heissen Wasser unlöslichen Niederschlag. Die Analysen des saueren Silbersalzes wie des basischen Baryumsalzes dieser beiden für diese Oxychinolincarbonsäure charakteristischen Salze wurden früher bereits mitgetheilt. Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich. Als wir die Säure zur Gewinnung ihres Äthers mit gewogenen Mengen Ätzkali, Alkohol und Äthyljodid in ein Rohr einschlossen und auf $100^\circ C.$ erhitzten, beobachteten wir die Rückbildung von Orthooxychinolin, welche wohl auf die Einwirkung von Kalihydrat zurückzuführen ist.

Oxydation. Dieselbe ist, wie ebenfalls früher mitgetheilt wurde, mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ausgeführt worden. Das von Braunstein getrennte Filtrat wurde mit Bleiessig in das Bleisalz überführt, dieses wurde in H_2O suspendirt,

mit H_2S entbleit und die von Schwefelblei filtrirte Lösung eingedampft. Man erhielt eine Pyridindicarbonsäure vom Schmelzpunkte $234-235^\circ C.$, die, wie eine nähere Untersuchung zeigte, bereits bei $140^\circ C.$ beinahe 1 Molekül CO_2 verliert; dieses immerhin auffallende Verhalten wurde von Hoogewerff und van Dorp an der Chinolinsäure beobachtet, so dass bei $160^\circ C.$ die Zersetzung vollendet ist. Nach den Versuchen von Skraup schmilzt die Chinolinsäure bei $231^\circ C.$ und gibt mit Eisenvitriollösung eine blutrothe Färbung mit Silbernitrat ein amorphes, beim Stehen krystallinisch werdendes Silbersalz.

0.714 Grm. Chinolinsäure verloren bei $140^\circ C.$, längere Zeit erhitzt, 0.209 Grm.

Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N(COOH)_2$
$CO_2 \dots 29.28$	32.6

Vergleichende Versuche mit der nach Skraup aus Chinolin dargestellten Chinolinsäure zeigten, dass der Zersetzungspunkt dieser Säure bei $140^\circ C.$ liegt, und dass bei $160^\circ C.$ die Abspaltung von CO_2 vollendet ist.

Die beim Erhitzen erhaltene Monocarbonsäure wurde durch ihren Schmelzpunkt $231^\circ C.$, ihre Analyse, sowie ihre übrigen Eigenschaften als Nicotinsäure erkannt.

Chinolinsaures Silber. Käsig, weisser, lichtbeständiger, nach kurzer Zeit bereits in der Kälte krystallinisch werdender Niederschlag.

0.3328 Grm. gaben gegläht 0.1878 Grm. Silber.

Gefunden	Berechnet für $C_7H_3Ag_2NO_4$
$Ag \dots 56.43$	56.69

Saures Kaliumsalz. Dasselbe ist bereits von Hoogewerff und van Dorp, sowie später von Skraup analysirt worden und eignete sich vorzüglich zur Identificirung unserer Säure mit Chinolinsäure, da Professor v. Lang es auch krystallographisch untersucht hatte.

Professor A. Schrauf war so freundlich, die ihm übergebenen Krystalle zu messen und theilt uns hierüber Folgendes mit:

„Triclin. Säulenförmige Krystalle mit vorherrschendem (110) (010) (100), untergeordnetem (001). Ausgezeichnet spaltbar nach (001). (110) an allen Krystallen rauh und wellig.“

$$\begin{array}{ll} (010) (001) = 75^\circ 7' & (010) (110) = 37^\circ \text{ circa} \\ (100) (010) = 70^\circ 26' & (001) (110) = 60^\circ \text{ circa} \\ (100) (001) = 56^\circ 35' & \end{array}$$

„Auf Spaltblättchen ist eine der Hauptschwingungsrichtung 18° gegen die Kante 001/010, die zweite nahe senkrecht zur Kante 001/100 orientirt. Die nach (110) plattenförmigen Krystalle haben die Schwingungsrichtungen ungefähr parallel den Diagonalen der natürlichen Fläche (110) orientirt.“ Dieses Kaliumsalz wurde dargestellt, indem man die freie Säure mit einer Kalilösung von bekanntem Gehalt versetzte.

Herr Prof. v. Lang theilt über die Messungen der Krystalle des sauern chinolinsäuren Kaliums Folgendes mit:

Krystallsystem: triklinisch; beobachtete Flächen: (001) (010) (100) (110).

Normalenwinkel:

$$\begin{array}{l} 010.001 = 73^\circ 50' \\ 100.010 = 69^\circ 40' \\ 100.001 = 56^\circ 0' \end{array}$$

Die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Fläche (010). (M. f. Chem., II., 1881, S. 150.)

I. 0.2595 Grm. wasserfreier, bei 110° C. getrockneter Substanz gaben, mit Schwefelsäure eingedampft, geglüht 0.1108 Kaliumsulfat.

II. 0.306 Grm. Substanz verloren bei 110° C. 0.465 Grm. H_2O .

Gefunden	Berechnet für $C_7H_4KNO_4$
Ka. . . . 19.14	19.06
H_2O . . . 15.19	14.95

Nicotinsäure. Dieselbe war, wie oben erwähnt, durch Erhitzen der Chinolinsäure auf 160° C. Umkrystallisiren erhalten worden. Das Platinsalz wurde in prächtig orangerothern Krystallen

erhalten. Dasselbe war in jeder Beziehung identisch mit dem von Weidel beschriebenen Chloroplatinat.

0.1563 Grm. lufttrockener Krystalle gaben geglüht 0.0443 Grm. Platin.

Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5NO_2HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$
Pt . . . 28.34	28.11

Dasselbe Salz wurde bei 110° C. getrocknet.

0.3845 Grm. wasserfreier Substanz gaben geglüht 0.1145 Grm. Platin.

Gefunden	Berechnet für $[C_6H_5NO_2HCl]_2 PtCl_4$
Pt . . . 29.77	29.98

Die durch Oxydation erhaltene Pyridindicarbonsäure muss in jeder Beziehung als identisch mit der Chinolinsäure angesehen werden, ein Resultat, welches wohl theoretisch wahrscheinlich erscheint, nachdem constatirt worden, dass nicht allein Chinolin, auch Oxychinolin und dessen Derivate, wo Reste in den Benzolring eingetreten sind, mit Permanganat in alkalischer Lösung oxydirt, Chinolinsäure liefern. Umgekehrt muss sich die Kohlensäure an eine der CH gruppen im Benzolring angelagert haben, denn wäre die Verbindung im Pyridinkern vor sich gegangen, so hätte eine Pyridintricarbonsäure entstehen müssen. Es ist deshalb diese Carbonsäure als Orthooxychinolinbenzearbonsäure aufzufassen und zu benennen.

Einwirkung von Brom. Löst man diese Carbonsäure in verdünnter Salzsäure und fügt verdünntes Bromwasser von bestimmten Gehalt zu der letzteren, so bemerkt man bald, dass 2 Moleküle Brom reagiren und dass erst nach Verbrauch dieser Menge freies Brom in der Flüssigkeit sich nachweisen lässt. Hierbei trübt sich die Flüssigkeit unter Entwicklung von CO_2 und lässt bald einen gelben flockigen, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag fallen. Dieser wurde von der Lösung, die sehr bromwasserstoffreich ist, getrennt, gewaschen, getrocknet und aus Chloroform umkrystallisirt. Man erhält dann hellgelbe

Nadeln, welche die Zusammensetzung des von O. Fischer¹ und Skraup² beschriebenen Dibromoxychinolins besitzen und bei 193° C. schmelzen. Es ist also während der Bromirung CO₂ aus, und das eine der Bromatome an Stelle des in der Carboxylgruppe befindlichen H eingetreten. Nimmt man an, was keineswegs sichergestellt ist, dass die beiden Bromatome die Stellung 2, 3 zur Hydroxylgruppe einnehmen, so würde die Carboxylgruppe die Stellung 2 oder 3 occupiren.

0.2600 Grm. der aus Chloroform umkrystallisirten Substanz lieferten mit CaO geglüht etc. 0.3207 Grm. Bromsilber.

Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₅ Br ₂ NO
Br 52.46	52.8

Einwirkung von Wasserstoff im status nascens auf Orthoxychinolincarbonensäure.

Dieselbe erfolgt ziemlich leicht und glatt in saurerer Lösung. 10 Grm. der gereinigten Carbonsäure wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, zu dieser Lösung wird so viel HCl zugesetzt, dass sich ein grosser Theil des Chlorhydrates ausscheidet, der sich selbst in der Siedehitze nicht löst, man fügt 30 Grm. möglichst fein granulirtes Zinn hinzu und kocht 2—3 Stunden; während dieser Zeit verschwindet der Niederschlag, sollte dies nicht vollständig erfolgt sein, so wird es durch Zugabe von Zinn beschleunigt, und man erhält aus der schwach gelb gefärbten Lösung beim Erkalten eine krystallinische Ausscheidung von feinen Nadeln, die abgesaugt und mit wenig HCl gewaschen wird, um dann in viel H₂O gelöst und durch Einleiten von H₂S entzinnt zu werden. Das vom Schwefelzinn getrennte Filtrat liefert, eingeeengt und mit wenig HCl versetzt, das reine Chlorhydrat der Hydrosäure.

Tetrahydrooxychinolinbenzcarbonensäure. Dieselbe erhält man aus der Lösung des salzsauren Salzes, wenn dies in H₂O gelöst und mit so viel Ammon versetzt wird, dass sich der

¹ Ber. B. 14.

² Ber. B. 15.

anfangs ausgeschiedene Niederschlag wieder gelöst hat. War die ammoniakalische Lösung nicht zu verdünnt, so fällt durch Essigsäure nach kurzer Zeit ein eigelber, krystallinischer Niederschlag, während sich aus einer verdünnteren Lösung erst nach längerer Zeit deutlich ausgebildete, glänzende, würfelförmige Krystalle der reinen Säure ausschieden.

Herr J. Hockauf im mineralogischen Museum bei Herrn Prof. A. Schrauf in Wien hat die Messungen der Krystalle dieser Hydrosäure vorgenommen und theilt uns hierüber Folgendes mit:

„Sehr kleine ($\frac{1}{2}$ Mm.), hellbraune Kryställchen von annähernd quadratischem Umrisse. Die Flächen derselben sind glänzend, doch nur die Basis gut entwickelt, während die abstumpfenden Flächen sehr schmal sind. Der äussere Habitus ist scheinbar monosymmetrisch, die genauere Untersuchung spricht für Asymmetrie. Die wichtigsten Flächen gehören vier Formen an: Basis c (001), Doma d (101), an allen Krystallen krumm entwickelt, ebenso die Kante cd charakteristisch stark (convex nach aussen) gekrümmt, zwei Pyramidenflächen p (111) π ($\bar{1}\bar{1}1$) mit ihren Gegenflächen. Die Kanten cp und $c\pi$ sind, wie beigegebene Figur zeigt, häufig gleich lang entwickelt, so dass monosymmetrischer Habitus entsteht; ebenso häufig aber sind diese Kanten ungleich lang, wodurch verzogene oblonge Täfelchen gebildet werden.

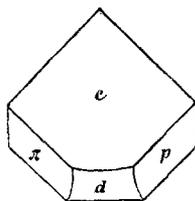
Ein ziemlich gut entwickelter Krystall wurde theils goniometrisch, theils unter dem Mikroskope gemessen. An demselben wurden folgende Winkelwerthe ermittelt:

$$\begin{aligned} \pi : c &= \bar{1}\bar{1}1 : 001 = 55^\circ 7' \\ p : c &= 111 : 001 = 54^\circ 39' \\ c : d &= 001 : 101 = 33^\circ - 44^\circ \quad (\text{Schimmerbeobachtung}). \end{aligned}$$

Die unter dem Mikroskope gemessenen Kantenwinkel sind nachstehende:

$$\begin{aligned} \text{Kante } c\pi : \text{Kante } cp &= 85^\circ 30' \\ \text{Kante } c\pi : \text{Kante } cd &= 132^\circ 30'; \end{aligned}$$

Fig. 1.



daher als erste Annäherung für das nicht vorhandene Prisma die theoretischen Werthe:

$$110 : \bar{1}\bar{1}0 = 94^\circ 30'$$

$$110 : 100 = 47^\circ 30',$$

woraus ein Axenverhältniss $a_i = 1 : 0.916 : 0.958$ resultirt, wenn man die Neigung der Coordinatenaxen, also $\zeta\eta\xi$ circa 90° setzen würde; ebenso wäre, trimetrisch gerechnet, $001 : 101 = 43^\circ 47'$. Es ist daher das krumme Doma d wahrscheinlich aus den Flächen 203 und 101 combinirt.

Die Kryställchen sind durchscheinend bis durchsichtig; dichroitisch. Schwingungen parallel zur Kante cd sind dunkelbraun, senkrecht zu derselben lichtgrau. Die Axen treten auf der c Fläche aus und sind unter dem Mikroskope mit Condensor knapp am Rande des Gesichtsfeldes sichtbar. Der scheinbare Axenwinkel ungefähr 50° . Die Axenebene nahezu senkrecht der Kante cd , also in der scheinbaren Symmetrieebene. Die Axen sind ungleich sichtbar; in der Nähe von d tritt die besser sichtbare Axe aus, weil die Bisectrix gegen die Basisnormale um circa $5-10^\circ$ geneigt ist. Die Dispersion des Axenwinkels ist $\rho > v$; Charakter der Doppelbrechung positiv.“

Die Hydrosäure schmilzt unter Zersetzung bei 265°C. , sie ist in H_2O Weingeist schwer, in Benzol, Äther, Chloroform gar nicht löslich. Die wässrige Lösung reagirt deutlich auf Lakmus, ist schwach röthlich gefärbt und reducirt bereits in der Kälte Silbersalpeter.

Während Bleizucker einen pulvrigen Niederschlag fällt, wird durch Zusatz von Kupferacetat ein olivengrüner flockiger, später aber krystallinisch werdender Niederschlag ausgeschieden. Eisenchlorid wie Eisenvitriol, färben die Säurelösung charakteristisch kirschroth. Verdünnte Salpetersäure (1 Theil NO_3H , 3 Theile H_2O) wirkt lebhaft ein, und es bildet sich zunächst das in kalten H_2O schwer lösliche Nitrat, wird erwärmt, so erfolgt weitere lebhafte Einwirkung, die Flüssigkeit wird klar und lässt beim Erkalten braungelbe Nadeln sich anscheiden. Die Analyse der Hydrosäure ergab folgende Zahlen:

0.1507 Grm. gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt
0.3445 Grm. CO_2 und 0.0780 H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$
C	62·34	62·17
H	5·75	5·69

Chlorhydrat. Feine Nadeln, die sich in der Hitze leicht in H_2O lösen, während sie sich in der Kälte ausscheiden; auch in Weingeist ist das Salz löslich. Da das Salz in concentrirter Salzsäure viel schwerer löslich als in verdünnter, so wird die wässrige salzsaure Lösung durch Zusatz von Säure gefällt. Das Chloroplatinat ist wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht darstellbar.

0·2624 Grm. des über Ätzkalk getrockneten Salzes gaben mit CaO geglüht etc. etc. 0·1547 $AgCl$.

0·3484 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei $115^\circ C$.
0·264 Grm. H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3HCl + H_2O$
Cl	14·60	14·34
H_2O . .	7·57	7·27

Sulfat. Dasselbe bildet kugelige, in Wasser schwer lösliche Massen. Das trockene Salz färbt sich beim Erwärmen unter Wasser braun.

0·3665 Grm. gaben mit Chlorbaryum gefällt 0·1590 Baryumsulfat.

0·3938 Grm. verloren bei $120^\circ C$. 0·0412 Grm. H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{11}NO_3)_2H_2SO_4 + 3H_2O$
SO_3 . . .	14·89	14·86
H_2O . .	10·46	10·03

Acetat. Löst man die Hydrosäure in kochendem Eisessig, so fällt aus dieser Lösung nach längerer Zeit ein sehr feiner, fast weisser Niederschlag, der abgesaugt das Acetat vorstellt. Die Essigsäure konnte leicht nach der Destillation mit Schwefelsäure durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden. Durch Waschen mit Wasser oder Alkohol verliert das Salz theilweise Essigsäure.

0·1546 Grm. gaben 0·3270 Grm. CO₂ und 0·0806 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ NO ₃ C ₂ H ₄ O ₂
C	57·68	56·95
H	5·78	5·92

Nitrosoverbindung. Zu ihrer Darstellung wurde zu der in sehr verdünnter HCl gelösten Hydrosäure langsam die theoretisch nöthige Menge salpetrigsauren Natriums, welches ebenfalls in H₂O gelöst war, eingetragen. Weisser krystallinischer Niederschlag, der in verdünnter Säure wie in H₂O mit kirschrother Farbe wenig löslich ist, Silbernitratlösung beim Erwärmen, bei Gegenwart von Ammon bereits in der Kälte reducirt.

Beim Umkrystallisiren aus Weingeist bräunt sich der Niederschlag. Die Krystalle schmelzen bei 195° C. unter stürmischer Zersetzung. Die Substanz gibt in ganz ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Farbenreaction.

0·167 Grm. gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·3363 Grm. CO₂ und 0·0714 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ (NO)NO ₃
C	54·32	54·05
H	4·75	4·50

Äthylirung. Durch Behandeln der Hydrosäure mit Jodäthyl und Alkohol im Rohre bei 100° C. wurde das krystallinische Jodhydrat der Äthyltrihydroxychinolinbenzcarbonsäure erhalten. Die in diesem Mittel unlösliche gelbe Hydrosäure verwandelt sich in einen in Alkohol ebenfalls unlöslichen aber fast weissen Niederschlag.

Das Jodid bildet weisse, feine, in kalten H₂O schwer, in heissen leicht, in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln, die sofort rein, krystallwasserfrei sind.

Löst man dieses Jodhydrat in heissem Wasser, versetzt die Lösung mit Ammon dann mit Essigsäure, so erfolgt, wenn die erstere nicht zu concentrirt ist, nach einiger Zeit die Fällung der Äthyltrihydroxychinolinbenzcarbonsäure in prächtigen Prismen.

Dieselbe schmilzt unter Aufbrausen bei 220° C., ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie H₂O Alkohol, Äther sehr schwer löslich. Die wässrige Lösung der Säure reagirt auf Lakmus nur schwach sauer, reducirt Silbernitrat in der Kälte, gibt mit Eisenchlorid eine braunrothe Fällung und wird nicht mit Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig gefällt. Bromwasser färbt kirschroth, später erfolgt braune Fällung.

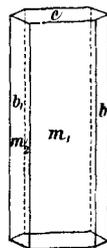
0·1682 Grm. gaben 0·400 Grm. CO₂ und 0·1061 Grm. H₂O.

Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ (C ₂ H ₅)NO ₃
C 64·85	65·15
H 7·00	6·78

Eine heiss bereitete Lösung dieser Säure scheidet erst bei längerem Stehen über Schwefelsäure kleine aber ziemlich gut ausgebildete Prismen aus, deren Messung Herr J. Hockauf im mineralogischen Museum bei Herrn Prof. A. Schrauf ausgeführt hat. Derselbe theilt uns hierüber Folgendes mit:

„Lichtgelbe Krystalle von säulenförmigem Baue. Ausser Basis und Pinakoid sind noch die vier Flächen des Prismas (110) vorhanden. Nach 001 zeigt sich Spaltung. Die äussere Form und die unten angegebenen Winkelwerthe lassen das rhombische System als wahrscheinlich erscheinen. Die Reflexe auf den Basis- und Pinakoidflächen waren annähernd gute, während die Prismenflächen viele und diffuse Reflexe gaben. Die mittleren Werthe der gemessenen Winkel sind folgende:

Fig. 2.



gemessene:	berechnete:
$b : m_1 = 56^\circ 57'$	$56^\circ 30'$
$m_1 : m_2 = 67^\circ 09'$	$67^\circ 00'$
$m_2 : b_1 = 55^\circ 50'$	$56^\circ 30'$
$m_1 : c = 90^\circ 00' 50''$	90°
$m_2 : c = 89^\circ 16' 24''$	90°
$m_2 : c_1 = 90^\circ 02' 36''$	90°

Das Axenverhältniss $a : b : c = 1 : 1 \cdot 510 : ?$.

Der Unterschied zwischen Beobachtung und Rechnung ist wegen der mehrfachen Reflexe auf den Prismenflächen kein derart schwerwiegender, um diese Flächen als monosymmetrische Hemidomen ansehen zu können.

Auf 110 zeigt sich fast gerade Auslöschung, und die geringe Differenz — beobachtet wurde $0^{\circ} 40'$ — $2^{\circ} 45'$ — von 0° kann auf bemerkbare Kantenkrümmung zurückzuführen sein.

Die Spaltplättchen nach 001 zeigen ein Axenbild unter dem Mikroskope mit Condensor. Die Bisectrix fällt mit den Plattennormalen zusammen, also keine Abweichung vom trimetrischen System. Der scheinbare Axenwinkel ist klein, bei 20° ; $v > \rho$; Axenebene parallel der Makrodiagonale der Basisfläche. Doppelbrechung sehr schwach, daher optischer Charakter schlecht erkennbar, wahrscheinlich ϵ .

Dichroismus schwach aus dem gelben ins weisse.“

Paraoxychinolinbenzcarbonsäure.

40 Grm. Paraoxychinolin, Schmelzpunkt 194° C., 70 Grm. Natronhydrat, 50 Grm. Vierfachchlorkohlenstoff und 100 Grm. H_2O wurden gemengt und durch Zusatz von Weingeist eine einheitliche Flüssigkeit erzielt, welche am Wasserbade mit Rückflusskühler, 2 bis 3 Stunden gekocht wurde, wobei die Lösung sich unter Ausscheidung von viel Kochsalz bräunt. Dann wird mit Wasser verdünnt der grösste Theil des Weingeistes und Chlorkohlenstoffes abdestillirt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert filtrirt, hierauf mit NH_3 alkalisch gemacht und der unlösliche braune Rückstand abfiltrirt. Dann wird angesäuert, der Niederschlag mit einem Überschuss von Baryumcarbonat gekocht, heiss filtrirt, mit Essigsäure versetzt, wo dann die Säure in der Hitze als ein brauner krystallinischer, in der Kälte als ein weisser flockiger Niederschlag, der in der Hitze nicht mehr braun erscheint, gefällt wird. Ausbeute: 17 bis 18% des angewendeten Phenols. Die aus dem Baryumsalze abgeschiedene Säure schmilzt bei 200° C.¹, gibt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. Das

¹ Bereits wenige Grade über dem Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt die Säure in Paraoxychinolin und Kohlensäure.

Baryumsalz ist ein in H_2O schwer löslicher krystallinischer Niederschlag, wohingegen das Kalksalz leichter löslich ist. Kupfer- wie Silbersalz sind in H_2O beinahe unlöslich und zeigen in der Siedehitze krystallinische Structur. Ebenso fällt Bleizucker einen flockigen, später krystallinischen Niederschlag.

0·189 Grm. gaben 0·4405 Grm. CO_2 und 0·069 Grm. H_2O .

0·297 Grm. gaben bei $19^\circ C.$ und 745 Mm. Barometerstand 7·19 CC. Stickgas.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$
C.	63·56	63·48
H	4·05	3·70
N	7·19	7·40

Silbersalz. Weisser, in Wasser schwer löslicher Niederschlag. Derselbe wird durch Fällen der wässrigen Säurelösung oder aus dem Ammonsalze mit Silbernitrat erhalten.

I. 0·184 Grm. gaben 0·0665 Grm. Silber.

II. 0·2725 Grm. gaben gegläht 0·0985 Grm. Silber.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_6NO_3Ag$
	I	II	
Ag. . . .	36·16	36·14	36·48

Substanz, welche zur Bestimmung I diene, war aus einer Säurelösung, jene von II, aus dem Ammonsalz bereitet worden.

Baryumsalz. Aus einer concentrirten ammoniakalischen Lösung fällt Chlorbaryum nach einiger Zeit einen braungelben krystallinischen Niederschlag, der in kaltem H_2O schwer, in heissem leichter löslich ist. Aus einer wässrigen Lösung krystallisirt das Salz in Prismen, die sternförmige Configuration zeigen. Sein Krystallwasser verliert das Salz erst beim Trocknen auf 130 bis $140^\circ C.$

0·2788 Grm. wasserfreie Substanz gaben mit Schwefelsäure gegläht 0·1262 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba$
Ba.	26·61	26·71

Basisches Bleisalz 0·236 Grm. gaben 0·1748 Grm. Bleisulfat.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_5PbNO_3 + H_2O$
Pb 50·59	50·24

Kalksalz. Braungelbe kleine glänzende Nadeln.
0·313 Grm. gaben bei 130° C. getrocknet 0·0651 Grm. H_2O .
0·2479 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0·0815 $CaSO_4$.

Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_5NO_3)_2Ca + 6H_2O$
H_2O . . 20·79	20·61
Ca 9·66	9·61 ¹

Chlorhydrat. Blättriges Krystallagregat, erhalten durch Lösen der Säure in verdünnter HCl , das im heissen sauren Wasser leichter, in kaltem dagegen schwer löslich ist. Das Salz verliert über Kalk getrocknet keine Salzsäure, das auf diese Weise von der überschüssigen Säure befreite Salz wird, wodurch es sich von der analogen Orthoverbindung unterscheidet, von H_2O unter Bildung der freien Säure zersetzt.

0·2935 Grm. gaben mit Kalk geglüht etc. 0·1831 Grm. Chlorsilber.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3HCl$
Cl 15·74	15·43

Chloroplatinat. Wenn man eine heisse salzsaure Lösung der Säure mit $PtCl_4$ fällt, so erhält man nach einiger Zeit beim Abkühlen ein dunkelgelbes Krystallpulver, welches abgesaugt mit HCl -haltigen Wasser gewaschen und schliesslich über CaO getrocknet wurde. Das Salz ist selbst in heissem H_2O schwer löslich, eine solche Lösung scheidet nach längerer Zeit den grössten Theil des Salzes in warzenförmiger Form aus.

0·251 Grm. des wasserhaltigen Salzes gaben geglüht
0·0585 Grm. Platin.

¹ Berechnet für $(C_{10}H_6NO_3)_2Ca$.

0·5848 Grm. verloren bei 110° C. 0·0265 Grm. H₂O.

0·2433 Grm. des bei 110° C. getrockneten Salzes wurden mit CaO geglüht etc. und lieferten 0·2643 Grm. Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₀ H ₇ NO ₃ HCl) ₂ + PtCl ₄ + 2H ₂ O
Pt	23·3	23·6
H ₂ O . . .	4·54	4·36
Cl	26·87	27·01 ¹

Versuche, welche zur Hydrirung der Paraoxychinolincarbonsäure unternommen wurden, ergaben nicht das gewünschte Resultat. Kocht man eine salzsaure Lösung dieser Säure mit Zinn längere Zeit, bis die Farbe der Lösung eine hellere geworden, und entzinnt dieselbe mit H₂S, so liefert das Filtrat vom Schwefelzinn neben harzigen Nebenproducten das Chlorhydrat des p. Oxychinolins, welches, mit Ammoniak zersetzt und aus Weingeist umkrystallisirt, das in kleinen Prismen bei 194° C. schmelzende Paraoxychinolin lieferte. Die ursprünglich angelagerte Kohlensäure wird wieder abgespalten.

I. 0·1543 Grm. gaben 0·4175 Grm. CO₂ und 0·0693 Grm. H₂O.

II. 0·1166 Grm. gaben 0·3160 Grm. CO₂ und 0·0544 Grm. H₂O.

III. 0·185 Grm. lieferten bei 24° C. und 746 Mm. Barometerstand 16·4 CC. Stickgas.

	Gefunden			Berechnet für C ₉ H ₇ NO
	I	II	III	
C	73·84	73·91	—	74·48
H	5·13	5·18	—	4·82
N	—	—	9·25	9·65

Über die Stellung der Carboxylgruppe konnte die Oxydation mit Permanganat wieder Anschluss geben, welche in alkalischer Lösung ausgeführt wurde. Der von Braunstein abgesaugte Niederschlag wurde vorsichtig mit Essigsäure neutralisirt und dann mit Bleiessig gefällt, das so gefällte basische Bleisalz mit

¹ Berechnet für (C₁₀H₇NO₃)₂PtCl₆H₂.

H₂S zersetzt und die vollkommen entbleite Lösung am Wasserbade auf ein kleines Volumen eingeengt.

Die soerhaltene Säure schmilzt bei 234° C. und zeigt die Zusammensetzung wie alle Eigenschaften der Chinolinsäure, so dass man auch bei der Paraverbindung annehmen muss, die CO₂ hätte sich an eine der CH-Gruppen (1, 2, 4) des Benzolrestes angelagert, so dass auch diese Säure als eine Paraoxychinolincarbonsäure zu betrachten ist.
