

Oxydationsversuche in der Chinolinreihe

von

G. v. Georgievics.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juni 1891.)

Das Verhalten der Körper der Chinolinreihe bei energischer Einwirkung von Oxydationsmitteln ist desshalb von grossem Interesse, weil man bisher meist auf dem Wege der Oxydation die Constitution complicirt zusammengesetzter Derivate des Chinolins (Chinaalkaloide etc.) zu ergründen gesucht hat; eine der Wahrheit nahekommende Deutung der hiebei auftretenden Erscheinungen ist aber nur bei genauer Kenntniss des Verhaltens des Chinolins selbst und seiner einfach zusammengesetzten Derivate, bei derselben Reaction, möglich.

Eine ziemlich grosse Anzahl von Chinolinderivaten ist auch schon der Oxydation unterworfen worden und zeigte sich hiebei, dass sich die im Benzolkern substituirten Derivate dem Chinolin analog verhalten,¹ indem sie bei der Einwirkung starker Oxydationsmittel unter Zerstörung des Benzolkernes Pyridinorthodicarbonsäure, sogenannte Chinolinsäure geben.²

Auch einige im Pyridinkern substituirten Chinolinderivate zeigen ein ähnliches Verhalten. So wurde aus Lepidin und aus Cinchoninsäure durch Oxydation Pyridintricarbonsäure,³ aus

¹ Von der Oxydation von Methylchinolinen zu den entsprechenden Carbonsäuren wird hier abgesehen.

² Hoogewerf und van Dorp, Berl. Ber., XII, 747; Skraup, M. f. Ch., 2, 157; Claus und Th. Kramer, Berl. Ber., XVIII, 1245.

³ Hoogewerf und van Dorp, Berl. Ber., XIII, 1640; Ann. Chem. Pharm., 201, 308.

β -Chinolinecarbonsäure eine isomere Pyridinricarbonsäure¹ und aus α - und β -Dinitrochinolin, Chinolinsäure erhalten.²

Ganz verschieden verhalten sich andere Derivate des Chinolins, die entweder im Pyridinkern substituiert oder Additionsproducte desselben sind. Aus diesen Substanzen werden bei der Oxydation durch Zerstörung des Pyridinkernes verschiedene Körper gebildet, die sämtlich Derivate der Anthranilsäure sind. So entsteht aus Chinaldin, aus γ -Oxychinaldin und aus Amido-oxychinaldin Acetylanthranilsäure;³ aus Carbostyryl, Tetrahydrochinolin, Acetyltetrahydrochinolin, Kynurensäure und einem im Pyridinkern substituierten Bromchinolin, Oxalylanthranilsäure.⁴

Ähnlich verhalten sich auch das α -Phenylchinolin, aus welchem Benzoylanthranilsäure,⁵ das Chinolinbenzylchlorid, aus welchem Formylbenzylamidobenzoësäure⁶ und das Oxycarbostyryl, aus welchem *o*-Nitrobenzoësäure⁷ erhalten wurde.

Nach alledem schien es also, als ob der Verlauf der Oxydation bei im Benzolkern substituierten Chinolinen von der Stellung und der Natur der substituierenden Gruppen unabhängig sei, und gilt es auch ziemlich allgemein als Regel, dass solche Derivate bei der Oxydation, durch Zerstörung des Benzolkernes, Chinolinsäure geben.⁸

Ich machte es mir nun zur Aufgabe, zu erforschen, ob denn wirklich die im Benzolkern substituierten Derivate des Chinolins unter allen Umständen bei der Oxydation Chinolinsäure geben, und ob die Stellung und Natur der substituierenden Gruppen hierbei ganz ohne Einfluss ist.

¹ C. Riedel, Berl. Ber., XVI, 1615.

² Claus und Th. Kramer, Berl. Ber., XVIII, 1243.

³ O. Doebner und W. v. Miller, Berl. Ber., XV, 3077; M. Conrad und L. Limpach, Berl. Ber., XX, 951, ferner *ibid.* XXI, 1979.

⁴ P. Friedländer und Ostermayer, Berl. Ber., XV, 333; L. Hofmann und W. Königs, Berl. Ber., XVI, 727; Kretschy, M. f. Ch., 5, 16; Claus und Fr. Collichonn, Berl. Ber., XIX, 2766.

⁵ O. Doebner und W. v. Miller, Berl. Ber., XIX, 1196.

⁶ Claus und Fr. Glyckherr, Berl. Ber., XIV, 1284.

⁷ Friedländer und Ostermayer. XIV, 1916.

⁸ Die Bildung einer sehr geringen Menge von Amidosulfobenzoësäure bei der Oxydation von *o*-Chinolinsulfosäure (Berl. Ber., XXI, 180) stösst diese Regel wohl nicht um.

Die Versuche wurden mit der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure begonnen. Diese wurde nach der bekannten Synthese von Skraup dargestellt, doch geschah die Aufarbeitung des Reactionsproductes in anderer Weise. Da dieselbe auch bei der Darstellung der anderen Chinolinbenzcarbonsäuren verwendet werden kann und entschieden leichter und schneller durchführbar ist als jene, welche von Skraup empfohlen wurde, so soll sie hier kurz mitgetheilt werden.

Die durch Erhitzen von Nitro- und Amidobenzoësäure mit Glycerin und Schwefelsäure erhaltene Masse wird mit kochendem, verdünntem Ammoniak einigemal extrahirt und die erhaltenen Auszüge nach dem Filtriren eingedampft. Hierbei zerfällt das in Lösung befindliche Ammonsalz der Chinolincarbonsäure und man erhält einen schwarzen Syrup, welcher nun mit starkem Alkohol extrahirt wird. Die alkoholische Lösung wird nach dem Filtriren abgedampft und der hierbei resultirende Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst, die salzsaure Lösung, welche die Chinolincarbonsäure in sehr verunreinigter Form enthält, wird stark verdünnt, mit Zinnchlorür versetzt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff (ohne vorher zu filtriren) vom Zinn befreit. Das Filtrat vom Zinnniederschlag gibt, nachdem es entsprechend concentrirt worden ist, eine reichliche Krystallisation des salzsauren Salzes der Chinolincarbonsäure, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure gereinigt wird. Durch Versetzen mit der berechneten Menge Ammoniak wird daraus die freie Carbonsäure abgeschieden und durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Zweckmässig ist es, die Carbonsäure vor der Behandlung mit Zinnchlorür ein- bis zweimal aus Salzsäure umzukrystallisiren. Auch muss man, wenn ihre Lösung nach der Fällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff nicht ganz hellgelb gefärbt sein sollte, ein zweites Mal mit Zinnchlorür versetzen und dieses wieder mit Schwefelwasserstoff fällen.

Oxydation der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure in verdünnt schwefelsaurer Lösung.

Analysenreine *p*-Chinolinbenzcarbonsäure wurde in einem Überschuss von Schwefelsäure gelöst und mit einer concentrirten

Lösung von Kaliumpermanganat in der Wärme oxydirt. Die Permanganatlösung wurde so allmählig hinzugegeben, dass es immer nur zu einer geringen Ausscheidung von Braunstein kam, welcher dann, im Anfange der Oxydation sehr leicht, gegen das Ende derselben jedoch nur durch anhaltendes Kochen in Lösung gebracht werden konnte.

Trotz des angewandten Überschusses an Schwefelsäure — auf 10 g Substanz wurden circa 140 g englische Schwefelsäure genommen — trat am Ende der Oxydation eine geringe Brauneinausscheidung ein, welche nicht mehr in Lösung zu bringen war.

Auf 1 Theil *p*-Chinolinbenzcarbonsäure wurden 3·7 Theile Kaliumpermanganat, also etwas mehr als zur Umwandlung in Chinolinsäure erforderlich ist, genommen.

Je nach der Menge der zur Oxydation verwendeten Carbonsäure schwankte die Dauer der Reaction zwischen 6 und 10 Stunden.

Während derselben entwickelte sich ein Geruch nach Ameisensäure.

Nach vollendeter Oxydation wurde von einer geringen Menge Braunstein filtrirt und aus der Lösung das Mangan mit Ammoniak und kohlen-saurem Ammon heiss gefällt. Das Filtrat dieser Fällung wurde mit den Waschwässern der Manganfällung vereinigt und zur Trockne eingedampft. Die zurückbleibende Salzmasse, welche zum grössten Theil aus schwefelsaurem Ammon besteht, wurde mehrmals mit grossen Quantitäten absoluten Alkohols extrahirt.¹ Nach dem Abdestilliren dieser alkoholischen Auszüge hinterblieb ein syrupöser, schwarzbrauner Rückstand, aus welchem durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol glasglänzende, gelbliche, harte Krystalle erhalten wurden, die bei 288° C. (uncorr.) schmelzen und in Wasser so gut wie unlöslich sind. Diese Substanz zeigt sauren Charakter; ihr Ammonsalz gibt weder mit Eisenvitriol, noch mit Eisenchlorid Färbungen; mit Kalk im Röhrchen erhitzt, entwickelt sich der charakteristische Geruch des Chinolins.

¹ Der ungelöste Rückstand enthält nur mehr Spuren organischer Substanz.

Nach alledem lag die Vermuthung nahe, dass dieselbe unveränderte *p*-Chinolinbenzcarbonsäure sei; eine Verbrennung bestätigte dies.

0·2483 g Substanz gaben 0·6303 g CO₂ und 0·0958 g H₂O.

| | Gefunden | Berechnet für C ₉ H ₆ N·COOH |
|---------|----------|-------------------------------------------------------|
| C | 69·23% | 69·36% |
| H | 4·28 | 4·04. |

Diese Substanz zeigte aber trotz mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol immer nur den Fp. 288 und nicht jenen der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure, welcher nach Skraup bei 291° C. liegt. Um hierüber ins Klare zu kommen, wurde analysenreine *p*-Chinolinbenzcarbonsäure vom Fp. 291° durch langsames Auskrystallisiren aus Alkohol in jene Form gebracht, in welcher die bei 288° C. schmelzende Substanz zur Schmelzpunktbestimmung verwendet wurde. Unter diesen Umständen krystallisirte sie nun ebenfalls in glasglänzenden honiggelben Krystallen, die bei 288° C. schmolzen.

Es kann daher kein Zweifel sein, dass als Hauptproduct bei der Oxydation von *p*-Chinolinbenzcarbonsäure nur jener Theil derselben erhalten wurde, welcher sich der Oxydation entzogen hatte.

Daneben wurde nur das Vorhandensein einer sehr geringen Menge einer anderen Substanz in Form von gelblichen Flocken beobachtet.

Nun wurde jener Braunstein, welcher sich gegen das Ende der Oxydation ausgeschieden hatte, einer näheren Untersuchung unterzogen. Er wurde in Wasser suspendirt, mit gasförmiger schwefliger Säure in Lösung gebracht und diese Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb eine Krystallmasse, die zum allergrossten Theil aus unveränderter *p*-Chinolinbenzcarbonsäure bestand. In den ersten ätherischen Ausschüttelungen befand sich aber wieder jene bereits erwähnte gelbflockige Substanz, von welcher noch weiter unten die Rede sein wird und die ich der Kürze halber mit *A* bezeichnen will.

Die mit Äther ausgeschüttelte wässrige Lösung wurde nun geradeso aufgearbeitet, wie die unmittelbar nach der Oxydation durch Filtriren von Braunstein getrennte Flüssigkeit; das heisst es wurde das Mangan gefällt, das Filtrat der Fällung eingedampft, dieser Rückstand mit Alkohol extrahirt und das von diesem aufgenommene einer näheren Untersuchung unterzogen.

Auch hier konnte nur das Vorhandensein einer geringen Menge der Substanz *A* constatirt werden. Diese zeichnet sich durch ihre grosse Unlöslichkeit in allen gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln, aus welchen sie sich immer nur in Form von amorphen gelben Flocken abscheidet, aus. Sie konnte auf keinerlei Art in eine zur näheren Untersuchung geeignete Form gebracht werden. Da sie aber beim Erhitzen mit Kalk kein Pyridin gibt, so kann sie nicht Chinolinsäure sein.

Es ist daher nachgewiesen, dass bei der Oxydation von *p*-Chinolinbenzcarbonsäure unter den obigen Bedingungen keine Chinolinsäure gebildet wird.

Eine Wiederholung dieses Oxydationsversuches gab dasselbe Resultat.

Oxydation von *p*-Toluchinolin in verdünnt schwefelsaurer Lösung.

Nach der Methode von Skraup dargestelltes, vollkommen reines *p*-Toluchinolin wurde ganz so wie die entsprechende Carbonsäure oxydirt, nur kam etwas mehr Schwefelsäure in Anwendung, wodurch die Brausteinausscheidung gegen Schluss der Reaction wegfiel.

Die Oxydation verläuft auch ebenso; es wurde nur beobachtet, dass sich schon beim Stehenlassen der nach vollendeter Oxydation erhaltenen Lösung jene Substanz *A* zum Theil abscheidet, und dass sie auch zum Theil in jener, hauptsächlich aus schwefelsaurem Ammon bestehenden Salzmasse enthalten ist, die man durch Eindampfen der vom Mangan befreiten Lösung erhält, falls diese Salzmasse nicht mit genügenden Mengen von Alkohol extrahirt wird.

Als Hauptproduct erhielt ich eine Substanz, die bei 288° C. (uncorr.) schmilzt, mit Kalk im Röhrchen erhitzt Chinolingeruch gibt und auch sonst alle Eigenschaften der *p*-Chinolinbenzcarbon-

säure zeigt. Die Analyse lieferte Zahlen, welche vollkommen auf diese Letztere stimmen.

Das *p*-Toluchinolin verhält sich daher bei der Oxydation in verdünnt schwefelsaurer Lösung der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure vollkommen analog, indem auch hier keine Chinolinsäure gebildet wird.

Oxydation von *p*-Toluchinolin in eisessigsaurer Lösung.

10 g Toluchinolin wurden in 500 cm³ Eisessig gelöst und unter Eiskühlung mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Kaliumpermanganat oxydirt.

Die Oxydation fand unter starker Braunsteinausscheidung statt und war das Hauptproduct derselben wieder nur *p*-Chinolinbenzcarbonsäure und eine kleine Quantität der Substanz *A*.

Chinolinsäure oder überhaupt eine andere krystallisirbare Substanz wurde nicht gebildet.

Oxydation von *p*-Toluchinolin und *p*-Chinolinbenzcarbonsäure in concentrirt schwefelsaurer Lösung.

Es wurde die zu oxydirende trockene Substanz in einem grossen Überschuss¹ von englischer Schwefelsäure aufgelöst und in diese Lösung unter fortwährendem Umrühren feingepulvertes trockenes Kaliumpermanganat sehr allmählig und vorsichtig eingestrent.

Diese Versuchsanordnung hatte also den Zweck, das Wasser vollständig auszuschliessen.

Unter Entwicklung von violetten Dämpfen geht die Oxydation Anfangs ohne, später mit Ausscheidung einer geringen Quantität Braunstein vor sich, wobei ein Langsamerwerden derselben gegen das Ende zu deutlich wahrnehmbar ist.

Die Temperatur beträgt Anfangs 30—40° C., später steigt sie bis zu ungefähr 120° C.; dies hängt aber vollständig von dem mehr oder weniger raschen Hinzufügen des Permanganates ab. Ist dieses vollständig eingetragen, so wird noch einige Zeit am Wasserbad erhitzt, dann in Wasser aufgelöst und diese Lösung

¹ Auf 10 Theile *p*-Chinolinbenzcarbonsäure wurden 200—230 g Schwefelsäure genommen.

ganz so aufgearbeitet, wie dies bei der Oxydation der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure in verdünnt schwefelsaurer Lösung beschrieben wurde.

Auch hier besteht das Reactionsproduct nur aus *p*-Chinolinbenzcarbonsäure und der Substanz *A*.

Nun wurden die Ana- und Orthochinolinbenzcarbonsäure und das Chinolin selbst auf dieselbe Weise oxydirt und geschah auch die Aufarbeitung der Reactionsproducte ganz so wie eben beschrieben.

Oxydation der α -Chinolinbenzcarbonsäure in concentrirt schwefelsaurer Lösung.

Im Reactionsproducte wurde nur das Vorhandensein unveränderter α -Chinolinbenzcarbonsäure nachgewiesen. Es entstand keine Chinolinsäure und wurde auch die Bildung der Substanz *A* nicht beobachtet.

Oxydation von *o*-Chinolinbenzcarbonsäure in concentrirt schwefelsaurer Lösung.

Das Reactionsproduct enthielt zwei Substanzen, die durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Silbersalze in Wasser getrennt werden konnten.

Aus dem leichter löslichen Silbersalz wurde eine Säure in Form von weissen feinen Nadeln erhalten, welche bei 185° C. (uncorr.) schmilzt und im Röhrchen mit Kalk erhitzt den charakteristischen Geruch des Chinolins gibt. Sie ist daher unveränderte *o*-Chinolinbenzcarbonsäure, wie auch aus dem Verhalten ihres Ammonsalzes gegen Eisenvitriol hervorgeht. Versetzt man nämlich die mit Ammoniak genau neutralisirte Lösung dieser Substanz mit einer Lösung von Eisenvitriol, so färbt sie sich dunkelroth und scheidet sich nach einiger Zeit ein purpurrother Niederschlag ab, wobei die rothe Farbe der Flüssigkeit verblasst.

Aus dem schwerer löslichen Silbersalz erhielt ich eine Säure, die bei 222—225° C. (uncorr.) schmilzt, im Röhrchen mit Kalk erhitzt Pyridingeruch gibt und deren Lösung sich, mit Eisenvitriollösung versetzt, blutroth färbt.

Diese letztere Substanz ist daher Chinolinsäure.

Bei der Oxydation von *o*-Chinolinbenzcarbonsäure in concentrirt schwefelsaurer Lösung entsteht daher Chinolinsäure. Die Substanz *A* wurde nicht gebildet.

Oxydation von Chinolin in concentrirt schwefelsaurer Lösung.

Wie zu erwarten war, entstand hiebei Chinolinsäure, und zwar in relativ guter Ausbeute, trotzdem sich ein Theil des Chinolins der Oxydation entzogen hatte.

Aus den bisher mitgetheilten Versuchen folgt daher, dass sich von den der Oxydation unterworfenen Körpern nur die *o*-Chinolinbenzcarbonsäure dem Chinolin analog verhält, indem sie so wie dieses Chinolinsäure, allerdings in weit geringerer Menge, liefert.

Dass es nicht in allen Fällen gleichgiltig ist, ob man die Oxydation in verdünnt schwefelsaurer Lösung oder in concentrirt schwefelsaurer Lösung, also bei Gegenwart oder bei Abwesenheit von Wasser vor sich gehen lässt, beweist der folgende Versuch.

Oxydation von Chinolin in verdünnt schwefelsaurer Lösung.

Es wurde gradese operirt, wie bei der ersten Oxydation der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure angegeben worden ist (siehe oben); auch die Aufarbeitung des Reactionsproductes geschah in analoger Weise.

Neben unverändertem Chinolin wurde nur eine krystallisirte Substanz gewonnen. Dieselbe war mit einer sehr geringen Menge einer anderen, welche viel Ähnlichkeit mit der als Substanz *A* bezeichneten zeigte, verunreinigt. Durch vielfaches Umkrystallisiren aus Wasser wurde nun die erstgenannte in Form von weissen feinen Nadelchen erhalten, die meist büschelförmig gruppirt waren.

Diese Substanz zeigt sauren Charakter, ist in heissem Wasser leicht löslich und gibt, im Röhrechen mit Kalk geglüht, Chinolingeruch.

Bei der Verbrennung gab sie folgende Zahlen:

0.195 g Substanz gaben 0.4932 g CO₂ und 0.0683 g H₂O.

| | Gefunden | Berechnet für C ₉ H ₆ NCOOH |
|---------|----------|------------------------------------------------------|
| C | 68.97% | 69.36% |
| H | 3.89 | 4.04. |

Hieraus folgt, dass diese Substanz eine Chinolincarbonsäure ist. Sie schmilzt bei 246° C. (uncorr.); ihr salzsaures Salz krystallisiert in gut ausgebildeten triklinen Prismen und kann, ebenso wie die Platindoppelverbindung, leicht in messbaren Krystallen erhalten werden.

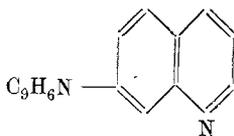
Diese Eigenschaften stimmen nun vollständig auf die von Skraup und Brunner¹ beschriebene Metachinolinbenzcarbonsäure.

Während also bei der Oxydation von Chinolin in concentrirt schwefelsaurer Lösung Chinolinsäure gebildet wird, entsteht bei der Oxydation in verdünnt schwefelsaurer Lösung Metachinolinbenzcarbonsäure.

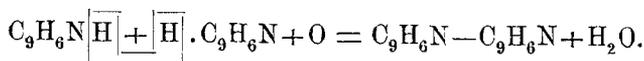
Um dem eventuellen Einwand, dieses überraschende Resultat sei auf eine Verunreinigung des zur Oxydation verwendeten Chinolins zurückzuführen, von vornherein zu begegnen, stellte ich Chinolin aus reiner Cinchoninsäure dar, reinigte es durch Fractionirung und unterwarf es der Oxydation unter den oben beschriebenen Bedingungen.

Es entstand auch diesmal dieselbe Substanz.

Es kann die Entstehung derselben nur so erklärt werden, dass man die intermediäre Bildung eines Dichinolyls von der Formel



annimmt, welches durch gelinde Oxydation des Chinolins nach folgender Gleichung gebildet werden müsste:



¹ Monatshefte für Chemie, S. 142—144.

Da aus der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure bei keinem der oben beschriebenen Oxydationsversuchen Chinolinsäure erhalten worden war, so wurde sie nun in alkalischer Lösung oxydirt.

Oxydation von *p*-Chinolinbenzcarbonsäure in alkalischer Lösung.

8 g der Säure wurden in Kalilauge gelöst, mit 150 cm³ Wasser verdünnt und mit einer 5⁰/₀igen Lösung von 40 g Kaliumpermanganat oxydirt.

Die Oxydation geht Anfangs bei Handwärme sehr rasch von statten; erst nachdem etwa ein Viertel des Oxydationsmittels zugesetzt ist, fängt sie an langsamer zu werden. Nachdem circa die Hälfte des Permanganats verbraucht ist, tritt Braunsteinausscheidung ein. Von diesem Punkt an wurde die Oxydation am Wasserbad weitergeführt.

Nach vollendeter Oxydation wurde filtrirt, der Braunstein mit Wasser ausgekocht, die ganze Flüssigkeit auf einen Liter gebracht und in einem aliquoten Theil eine quantitative Kaliumbestimmung gemacht. Nun wurde die Flüssigkeit mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, wobei eine der gefällten Kieselsäure ähnliche, sehr voluminöse Ausscheidung einer Substanz stattfand, die sich als identisch mit der bei der Oxydation von *p*-Chinolinbenzcarbonsäure in saurer Lösung entstehenden Substanz *A* erwies.

Im Filtrate dieser Fällung befand sich neben einer geringen Menge von *A* ein Körper, welcher nach entsprechender Reinigung bei 226—227° C. (uncorr.) schmilzt, mit Eisenvitriol in wässriger Lösung eine blutrothe Färbung und, mit Kalk im Röhrchen erhitzt, Pyridingeruch gibt und daher Chinolinsäure ist.

Die Substanz *A*, welche diesmal in etwas grösserer Menge vorlag, wurde auf die mannigfaltigste Art zu reinigen, respective in krystallisirte Form zu bringen versucht. Es gelang dies nur auf die folgende Weise: Man kocht dieselbe zuerst durch längere Zeit hindurch mit Alkohol, dem man etwas Eisessig zusetzt; dadurch wird sie von einer geringen Menge eines gelbrothen Farbstoffes befreit, welcher in diesem Lösungsmittel löslich ist. Hierbei geht aber auch ein beträchtlicher Theil der Substanz *A* selbst in Lösung, so dass diese Art der Reinigung einen grossen

Substanzverlust bedingte. Löst man nun den graugefärbten Rückstand in Kalilauge und säuert mit Salzsäure an, so wird die Substanz in amorphen schmutzigen Flocken gefällt. Wenn man aber ihre alkalische Lösung in sehr stark verdünntem, kochend heissem Zustande mit einem Überschuss von Salzsäure versetzt und dann längere Zeit ruhig stehen lässt, so scheidet sie sich in Form von schwach bräunlichen feinen Krystallnadeln ab.

Da in Folge der geringen Quantität dieser Ausscheidung an eine völlige Reinigung nicht gedacht werden konnte, so beschränkte ich mich darauf, eine Reihe von Reactionen durchzuführen, um wenigstens im Allgemeinen eine Idee von der Natur dieser Substanz zu bekommen.

Entscheidend war nun ihr Verhalten beim Erhitzen im Röhrchen mit Kalk. Es entwickelte sich nämlich hiebei ein Geruch, welcher von dem des Nitrobenzols nicht zu unterscheiden war!

Der Rest der Substanz wurde nun mit Zink und Salzsäure reducirt und das hiebei erhaltene Product ebenfalls mit Kalk geglüht. Es entstand ein Destillat, das den charakteristischen Geruch des Anilins zeigte und durch Chlorkalklösung violett gefärbt wurde.

Die Substanz *A* ist daher eine Carbonsäure des Nitrobenzols.

Ihre schwere Löslichkeit in allen Lösungsmitteln (mit Ausnahme der Alkalien) und die geringe Neigung zur Krystallisation müssen auf die Beimengung des bereits erwähnten gelbrothen Farbstoffes zurückgeführt werden.

Während also bei der Oxydation der *p*-Chinolinbenzocarbon-säure in saurer Lösung unter Zerstörung des Pyridinringes ein Derivat des Nitrobenzols entsteht, verläuft sie, wenn sie in alkalischer Lösung vorgenommen wird, in zwei verschiedenen Richtungen, indem einmal unter Bildung von Chinolinsäure der Benzolkern, das andere Mal, unter Bildung einer Carbonsäure des Nitrobenzols, der Pyridinring zerstört wird.

Um zu sehen, ob der Verlauf der Oxydation auch von der Natur der substituierenden Gruppe beeinflusst wird, wurde noch folgender Versuch angestellt:

Oxydation der *p*-Chinolinsulfosäure in alkalischer Lösung.

Diese geschah in ganz derselben Weise wie bei der entsprechenden Carbonsäure.

Gleich Anfangs zeigte sich nun, dass die Oxydation in anderer Weise vor sich geht. Während bei der Oxydation der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure erst nach Zugabe der Hälfte des Oxydationsmittels Braunsteinausscheidung eintrat, geschah dies hier schon, nachdem nur ein Zehntel des zur Oxydation genommenen Permanganats zur Anwendung kam. Überhaupt liess sich die erstere viel leichter oxydiren.

Als nach beendigter Oxydation vom Braunstein filtrirt und mit Schwefelsäure versetzt wurde, trat keine gallertige Ausscheidung wie bei der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure ein.

Nachdem der ausgeschiedene Braunstein frei von organischer Substanz war, wurde bloss die Lösung einer näheren Untersuchung unterzogen.

Zu diesem Zwecke wurde sie mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und am Wasserbad auf ein kleines Volum gebracht. Hiebei schied sich ein Theil des in Lösung befindlichen Kaliumsulfats ab.

Es wurde filtrirt und das noch in Lösung befindliche Kaliumsulfat durch Alkohol gefällt. Hiebei zeigte sich aber, dass auch ein Theil der organischen Substanz mitgefällt wird. Durch oftmaliges fractionirtes Krystallisiren konnten aus dieser Fällung zwei organische Substanzen isolirt werden: die eine erwies sich als Oxalsäure, die zweite, welche in sehr geringer Menge vorhanden war, zeigte das bereits oben beschriebene Verhalten der Substanz *A*.

Die Mutterlauge der Fällung mit Alkohol enthielt neben unveränderter *p*-Chinolinsulfosäure eine höchst geringe Menge von Chinolinsäure, die durch die Löslichkeit, den Habitus, den Schmelzpunkt (226—227° C.) durch die Eisenvitriolreaction und durch das Glühen mit Kalk als solche erkannt wurde.

Bei der Oxydation der *p*-Chinolinsulfosäure in alkalischer Lösung wurde daher als Reactionsproduct Oxalsäure, ferner in sehr geringer Menge Chinolinsäure und die Substanz *A*, neben unveränderter Sulfosäure, nachgewiesen.

Aus den Resultaten der mitgetheilten Versuche lassen sich nun nachstehende Folgerungen ziehen:

1. Die im Benzolkern substituirten Derivate des Chinolins, sowie auch dieses selbst, geben nicht unter allen Umständen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Chinolinsäure. So gibt, in concentrirt schwefelsaurer Lösung oxydirt, weder die *a*-Chinolinbenzcarbonsäure, noch das *p*-Toluchinolin und die demselben entsprechende Carbonsäure Chinolinsäure. Das *p*-Toluchinolin und die *p*-Chinolinbenzcarbonsäure geben auch unter anderen Umständen, bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung, keine Chinolinsäure.

2. Der Verlauf der Oxydation ist verschieden, je nach den Bedingungen, unter welchen sie vorgenommen wird.

Am eclatantesten zeigt sich dies beim Chinolin selbst, welches bei der Oxydation in concentrirt schwefelsaurer Lösung Chinolinsäure, bei jener in verdünnt schwefelsaurer Lösung *m*-Chinolinbenzcarbonsäure gibt.

3. Der Verlauf der Oxydation von im Benzolkern substituirten Chinolinderivaten hängt ferner von der Stellung der substituierenden Gruppen ab. Denn während bei der Oxydation in concentrirt schwefelsaurer Lösung aus *o*-Chinolinbenzcarbonsäure eine allerdings geringe Menge von Chinolinsäure gebildet wird, geben die Ana- und Parachinolinbenzcarbonsäure bei derselben Reaction keine Spur dieser Substanz.

4. Der Verlauf der Oxydation hängt schliesslich auch von der Natur der substituierenden Gruppen ab. Denn während die Oxydation der *p*-Chinolinbenzcarbonsäure in alkalischer Lösung sehr leicht und vollständig unter Bildung von Chinolinsäure und einer Carbonsäure des Nitrobenzols verläuft, kann die entsprechende Sulfosäure, trotz einem kleinen Überschusse an Oxydationsmittel, nicht vollständig oxydirt werden, da hier die Oxydation nur unter tieferem Eingriff in das Molekül — wie die reichliche Bildung von Oxalsäure beweist — vor sich geht.

Die Untersuchung wird nicht fortgesetzt.
