

Über den Chininsäureester und dessen Überführung in *p*-Oxykynurin

von

Friedrich Hirsch.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Mai 1896.)

Anschliessend an die Untersuchungen über die Ester der Pyridin- und Chinolincarbonsäuren, welche im hiesigen Laboratorium von H. Meyer,¹ F. Wenzel,² Felix Pollak³ und S. Blumenfeld⁴ ausgeführt wurden, habe ich versucht, den Chininsäureester darzustellen, um diesen in das Amid zu verwandeln und durch den Abbau des letzteren zum *p*-Oxykynurin zu gelangen.

Die Versuche, über deren Resultat ich in den nachfolgenden Blättern berichten will, haben in der That gezeigt, dass die einzelnen Reactionen in ziemlich glatter Weise verlaufen, und ich will gleich damit beginnen, eine verlässliche Vorschrift zu geben, durch welche der

Chininsäureäthylester

leicht zu gewinnen ist.

Die Chininsäure, welche ich zu meinen Versuchen verwendete, stellte ich nach der von Skraup⁵ angegebenen Methode dar und wich von seinen Vorschriften nur insofern ab, als nach beendeter Oxydation die Ausfällung nicht mit

¹ M. 15, 164.

² M. 15, 453.

³ M. 16, 45.

⁴ M. 16, 693.

⁵ M. 2, 589.

Ätzbaryt, sondern mit Ammoniak vorgenommen wurde. Die vom Chromhydroxyd abfiltrirte Lösung scheidet beim Eindampfen in ähnlicher Weise, wie dies bei der Cinchoninsäure beobachtet wurde, die Chininsäure ab.

Am zweckmässigsten erscheint es, je 20 g völlig reiner, zur Gewichtskonstanz getrockneter Säure in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols zu lösen und in der Hitze solange Chlorwasserstoff einzuleiten, bis derselbe unabsorbirt entweicht. Dabei tritt allmählig Lösung der Säure ein; es erscheint zweckmässig, nach der Sättigung mit Chlorwasserstoff die Lösung 12 Stunden stehen zu lassen und hierauf abermals unter Erwärmen Salzsäuregas einzuleiten. Zur Entfernung des Überschusses an Alkohol und Salzsäure wurde die Lösung im Vacuum abdestillirt; dabei hinterbleibt eine gelb gefärbte, krystallinische Masse, die mit Benzol überschichtet und mit der entsprechenden Menge einer gesättigten Natriumcarbonatlösung versetzt wurde.

Durch wiederholtes Schütteln mit Benzol gelingt es leicht, den Chininsäureester der Flüssigkeit zu entziehen. Nach dem Verjagen des Benzols erhält man eine schwach gelblich gefärbte, dickliche Flüssigkeit, die beim Abkühlen strahlig-krystallinisch erstarrt. Diese Masse wird von Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin leicht in Lösung gebracht; selbst ganz verdünnte Lösungen zeigen eine deutliche Fluorescenz, die alkoholische Lösung eine blaue, die Lösung in Benzol eine blauviolette. Beim Abdunsten scheiden die Lösungen den Chininsäureester in haarfeinen, langen, seideglänzenden Nadeln aus. Zur Reinigung wurde die Rohkrystallisation in Benzol gelöst, die Lösung mit getrockneter Thierkohle entfärbt, hierauf etwas concentrirt und etwa mit einem gleichen Volum Ligroin versetzt. Beim Stehen scheidet sich der Ester in farblosen Nadeln ab, die den Schmelzpunkt von 69° (uncorr.) zeigen. Dieser Schmelzpunkt hat sich auch durch weiteres Umkrystallisiren nicht geändert. Der Chininsäureäthylester ist in Wasser so gut wie unlöslich und wird auch bei längerer Einwirkung des letzteren kaum verseift. Die Bildung des Esters erfolgt in quantitativer Hinsicht in sehr günstiger Weise; ich habe wiederholt 85—90% der theoretischen Ausbeute erzielt.

Die Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz gaben mit der Formel $C_9H_5(OCH_3)N.COOC_2H_5$ übereinstimmende Werthe.

- I. 0·188 g Substanz gaben 0·46645 g Kohlensäure und 0·0916 g Wasser.
 II. 0·2305 g Substanz gaben bei 22°5 C. und 731·1 mm Luftdruck 12·5 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	67·53	67·66	—
H	5·63	5·40	—
N	6·06	—	6·21

Bei der nach der Methode von Zeisel durchgeführten Äthoxylbestimmung wird selbstverständlich gleichzeitig das Methyl der Methoxylgruppe als Jodmethyl abgespalten; daher entspricht die Hälfte des erhaltenen Jodsilbers dem Methoxyl, während die andere Hälfte auf Äthoxyl gerechnet wurde.

0·2397 g Substanz gaben 0·5010 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O	13·42	13·80
C ₂ H ₅ O	19·48	20·01

Äthylesterchlorhydrat. Der Äthylester der Chininsäure gibt gut krystallisirte Verbindungen mit Säuren und liefert auch eine Reihe von Doppelverbindungen. Zur genaueren Charakterisirung habe ich das Chlorhydrat dargestellt. Derselbe wird durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Esters mit nicht allzuviel concentrirter Salzsäure dargestellt. Beim Abdunsten der Lösung im Vacuum scheidet sich die Verbindung in platten Nadeln ab, die einen ziemlich lebhaften Glanz und eine schwefelgelbe Farbe besitzen. Die Verbindung ist in Alkohol löslich und lässt sich ohne Verlust aus demselben umkrystallisiren. Der Schmelzpunkt des Chlorhydrats liegt bei 160° (uncorr.), wobei Dunkelfärbung und

Zersetzung eintritt. Die Analysen dieser wasserfreien, im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrockneten Verbindung ergaben Werthe, die mit den aus der Formel $C_9H_5(OCH_3)NCOOC_2H_5 \cdot HCl$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

- I. 0·2173 g Substanz gaben 0·4636 g Kohlensäure und 0·0999 g Wasser.
 II. 0·1905 g Substanz gaben 0·1038 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	58·32	58·19	—
H	5·23	5·11	—
Cl	13·28	—	13·49

Die Methäthoxylbestimmung ergab:

0·2059 g Substanz gaben 0·3680 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
CH_3O	11·59	11·79	
C_2H_5O	16·82	17·11	

Chloroplatinat. Wird eine Lösung des Chininsäureesters in concentrirter Salzsäure mit Platinchlorid versetzt, so scheiden sich schwere, ölige, dunkelgefärbte Tropfen ab, die indess schon nach ganz kurzer Zeit zu einer aus kleinen, nadelförmigen Krystallen bestehenden Masse erstarren. Die aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirte Verbindung besitzt eine orangerothe Farbe und schmilzt bei 228° unter totaler Zersetzung. Die Platin- und Chlorbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz zeigen, dass die Verbindung nach der Formel $2(C_9H_5(OCH_3)NCOOC_2H_5 + HCl) + PtCl_4$ zusammengesetzt ist.

- I. 0·239 g Substanz gaben 0·0532 g Platin.
 II. 0·4105 g Substanz gaben 0·3987 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Pt	22·30	22·26	—
Cl	24·44	—	24·02

Die luft- und vacuumtrockene Verbindung enthält, wie die betreffende Bestimmung zeigte, 2 Moleküle Krystallwasser.

0·248 g Substanz verloren bei 100° C. 0·009 g an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	3·97	3·63

Aus dem Chininsäureester habe ich nun zunächst das

Chininsäureamid

dargestellt. Zu diesem Ende wurden je 5 g Chininsäureäthylester mit etwa 15 cm³ einer concentrirten alkoholischen Ammoniaklösung (durch Sättigen von Alkohol mit Ammoniak bei -10° hergestellt) in zugeschmolzenen Röhren während 24 Stunden auf circa 100° erhitzt. Nach dieser Zeit ist der Ester nahezu quantitativ in das Amid verwandelt. Dasselbe kann leicht gewonnen werden, wenn nach beendeter Einwirkung der Inhalt der Röhren in Alkohol aufgenommen, die Lösung im Vacuum zur Trockene gebracht und der Trockenstand mit Benzol extrahirt wird. Benzol löst das Amid nicht, während der noch unzersetzt in der Masse vorhandene Chininsäureäthylester von diesem Lösungsmittel leicht aufgenommen wird. Nach der Extraction zeigt das Amid noch eine bräunlichgelbe Farbe. Man löst dasselbe am zweckmässigsten in Essigäther und erhält durch Behandlung mit Thierkohle nach dem Verjagen des Lösungsmittels das Amid in seidenglänzenden, langen, farblosen Nadeln, die bei 197° C. schmelzen, ohne Zersetzung zu erleiden. Das Chininsäureamid wird von Wasser und Äther schwer, leicht aber von Alkohol gelöst; Benzol und Ligroin nehmen die Verbindung nicht auf. Die Analysen der bei 100° getrockneten Verbindung ergaben Werthe, aus welchen sich die Formel C₉H₅(OCH₃)NCONH₂ ableitet.

- I. 0·1805 g Substanz gaben 0·4305 g Kohlensäure und 0·0809 g Wasser.
- II. 0·117 g Substanz gaben bei 18° C. und 761·3 mm Luftdruck 14 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II
C	65·35	65·04	—
H	4·95	4·99	—
N	13·86	—	14·17

Das Amid liefert auch mit Säuren Verbindungen. Ich habe zur genaueren Charakterisirung der Substanz und zur Verificirung der Formel die Salzsäureverbindung hergestellt und analysirt.

Chlorhydrat. Dasselbe wird durch Abdunsten einer alkoholischen, mit Salzsäure versetzten Lösung des Amids gewonnen. Bei hinreichender Concentration scheiden sich citronengelb gefärbte Krystallnadeln ab, die in Wasser und verdünnter Salzsäure leicht, schwierig in Alkohol löslich sind. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 244°. Die Salzsäureverbindung ist wasserfrei und ergab einen der Formel



entsprechenden Chlorgehalt.

0·4847 g Substanz gaben 0·2805 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

Cl	Berechnet	Gefunden
	14·89	14·32

Chloroplatinat. Wird die Lösung der Salzsäureverbindung des Chininsäureamids mit einer concentrirten Platinchloridlösung zusammengebracht, so fallen aus der Flüssigkeit kleine, glasglänzende, tafelförmige Krystalle aus, die monoklinen Habitus zu besitzen scheinen. Zur Reinigung wurde die Verbindung aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Die Chlor- und Platinbestimmung ergab Werthe, welche mit den aus der Formel $2[\text{C}_9\text{H}_5(\text{OCH}_3)\text{NCONH}_2\cdot\text{HCl}] + \text{PtCl}_4$ gerechneten in guter Übereinstimmung stehen.

- I. 0·17365 g Substanz gaben 0·04125 g Platin.
 II. 0·45425 g Substanz gaben 0·473 g Chlorsilber.

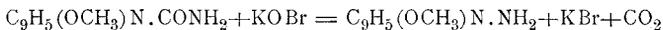
In 100 Theilen

	Berechnet	Gefunden
Pt	23·95	23·76
Cl	26·25	25·76

Ich habe das Chininsäureamid, wie schon eingangs bemerkt, dargestellt, um dasselbe der Einwirkung von Kaliumhypobromit in der von A. W. Hoffmann¹ zuerst beschriebenen Weise zu unterwerfen und so zum

p-Methoxy- γ -Amidochinolin

zu gelangen. Die Bildung dieser Verbindung erfolgt in einer circa 70procentigen Ausbeute, wenn man in analoger Weise, wie dies Wenzel² bei der Umwandlung des Cinchoninsäureamids gethan hat, verfährt und eine der Gleichung



entsprechende Menge von Brom bei Gegenwart eines Überschusses an Ätzkali auf das Amid einwirken lässt.

Je 2 g Chininsäureamid werden mit 100 *cm*³ einer Lösung, welche in 1 l 16 g Brom und 32 g KOH (80%) enthält, unter fortwährendem Umschütteln allmählig übergossen. Hierbei tritt Gasentwicklung auf und das Chininsäureamid wird schliesslich vollkommen gelöst. Die Lösung trübt sich bald und scheidet beim Erwärmen am Wasserbade, wobei sie sich gleichzeitig dunkelgelb färbt, feine Nadeln einer bromhaltigen Verbindung ab. Die Menge, welche ich von derselben aus einer ziemlich bedeutenden Quantität von Chininsäureamid erhalten habe, war so gering, dass ich auf eine nähere Untersuchung nicht eingehen konnte. Sowie eine Vermehrung der Abscheidung dieser bromhaltigen Verbindung nicht mehr zu beobachten ist, was in der Regel nach circa 15 Minuten der Fall war, wird rasch filtrirt.

¹ B. 14, 2725; 15, 407, 752; 17, 1407.

² M. 15, 453.

Die Lösung wird hierauf noch während einer halben Stunde am Wasserbade erhitzt, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Salzsäure und Chloroform keine Bromreaction mehr zeigt. Nunmehr wird die Lösung in Eis eingestellt. Sehr bald trübt sich dieselbe milchig und scheidet reichliche Mengen einer lebhaft glitzernden, nadelförmig krystallisirenden Substanz ab. Diese Ausscheidung (*A*), welche unreines *p*-Methoxy- γ -Amidochinolin darstellt, wird abgesaugt und kann wegen ihrer Unlöslichkeit in kaltem Wasser so lange mit solchem gewaschen werden, bis das Filtrat (*B*) keine anorganischen Salze mehr enthält. Aus dem Filtrat (*B*) lässt sich durch Ausschütteln mit Benzol noch eine kleine Quantität *p*-Methoxyamidochinolin gewinnen.

Wird hierauf die Lösung im Vacuum zur Trockene abgedampft, so kann man dem Rückstande durch absoluten Alkohol eine lösliche Kaliverbindung entziehen; dieselbe erwies sich als chininsaures Kali. Demnach hat bei der Einwirkung von Kaliumhypobromit auf das Chininsäureamid ein Theil desselben unter Abspaltung von Ammoniak, welches zu Stickstoff und Wasser verbrannt wurde, Verseifung erfahren.

Das Methoxyamidochinolin ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und lässt sich aus demselben gut umkrystallisiren. Schliesslich habe ich die Substanz noch aus Benzol, in welchem dieselbe in der Hitze löslich ist, umkrystallisirt und daraus in feinen weissen Nadeln von constantem, bei 120° liegenden Schmelzpunkt erhalten.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz gab Werthe, welche mit den aus der Formel $C_9H_5(OCH_3)N.NH_2$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

- I. 0.1645 g Substanz gaben 0.417 g Kohlensäure und 0.0875 g Wasser.
 II. 0.16925 g Substanz gaben bei 18.5° C. und 731.5 mm Luftdruck 25.3 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	68.69	69.19	—
H	5.75	5.90	—
N	16.09	—	15.90

Eine Methoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·21425 g Substanz gaben 0·2875 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O	17·82	17·75

Chlorhydrat. Das *p*-Methoxy- γ -Amidochinolin liefert ein gut krystallisirtes Chlorhydrat, welches durch Auflösen der Substanz in einem nicht allzugrossen Überschusse mässig concentrirter Salzsäure gewonnen wird. Beim allmäligen Abdampfen der Lösung im Vacuum bilden sich farblose, perlmutterglänzende Krystallschuppen, die im Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Nach dem Umkrystallisiren zeigt das Chlorhydrat einen bei 249° liegenden Schmelzpunkt; hiebei findet theilweise Zersetzung statt. Die Chlorbestimmung der wasserfreien, bei 100° getrockneten Verbindung ergab einen der Formel C₉H₅(OCH₃)N·NH₂ + HCl entsprechenden Werth.

0·23025 g Substanz gaben 0·1573 g Chlorsilber.

In 100 Theilen

	Berechnet	Gefunden
Cl	16·87	16·90

Chlorplatinat. Dieselbe bildet orangerothe Krystallplättchen, die bei 230° unter völliger Zersetzung schmelzen. Die Verbindung wird durch Wasser in ihre Componenten zerlegt und kann daher nur beim Abdunsten einer Lösung des Methoxyamidochinolins in ganz concentrirter Salzsäure durch Versetzen mit Platinchlorid erhalten werden. Die Chlor- und Platinbestimmung ergab Übereinstimmung mit den aus der Formel 2[C₉H₅(OCH₃)N·NH₂·HCl] + PtCl₄ gerechneten Zahlen.

I. 0·2176 g Substanz gaben 0·05565 g Platin.

II. 0·3225 g Substanz gaben 0·3631 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	25·72	25·58
Cl	28·20	27·78

P-Methoxy- γ -Chlorchinolin.

Aus dem *p*-Methoxy- γ -Amidochinolin lässt sich durch Einwirkung von Kaliumnitrit die entsprechende Diazoverbindung, ihrer ausserordentlichen Zersetzlichkeit wegen, nicht isoliren. Es verhält sich demnach die Substanz ebenso, wie das Amidopyridin, wie dies Marckwald¹ beobachtet hat, und wie das Amidochinolin, aus welchem Wenzel² ebenfalls die Diazoverbindung nicht gewinnen konnte.

Je 2 g Methoxyamidochinolin wurden in 40 g concentrirter Salzsäure gelöst und in die auf 0° abgekühlte Lösung unter fortwährendem Umschütteln allmählig eine Lösung von 1.2 g Kaliumnitrit (83%) in 40 cm³ Wasser eintropfen gelassen. Dabei färbt sich die Lösung intensiv purpurroth, und scheiden sich aus der Flüssigkeit vereinzelt gelb gefärbte Krystallnadeln ab. (Stellt man die Lösung in eine Kältemischung, so findet eine sehr reichliche Ausscheidung von Krystallen statt.) Diese Krystalle sind offenbar als die Diazoverbindung anzusehen, da sich, sowie die Flüssigkeit gewöhnliche Temperatur annimmt, sofort eine lebhaft Gasentwicklung einstellt und Zersetzung unter Auflösung der abgeschiedenen Krystalle erfolgt. Da ich trotz vieler vergeblicher Versuche die Diazoverbindung nicht isoliren konnte, habe ich, nachdem alles Kaliumnitrit eingetragen war, die Lösung rasch am Wasserbade erhitzt. Unter stürmischer Gasentwicklung findet Entfärbung der tief rothgefärbten Flüssigkeit statt. Sowie dieselbe hell weingelb geworden, lässt man erkalten und destillirt die Lösung im Vacuum ab. Der Destillationsrückstand löst sich leicht in Wasser und scheidet auf Zusatz eines Natriumcarbonats ölige, bald fest werdende Tropfen ab, welche in Äther aufgenommen wurden. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten das Methoxychlorchinolin als ölige, schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, die beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin lässt sich die Verbindung in lebhaft glänzenden, farblosen, kleinen Krystallnadeln erhalten, welche den Schmelzpunkt 76°5 C. (uncorr.) zeigen.

¹ Bd. 27, 1317.

² M. 15, 453.

Die Analysen gaben die mit der Formel $C_9H_5(OCH_3)NCl$ übereinstimmenden Werthe.

- I. 0·20545 g Substanz gaben 0·46545 g Kohlensäure und 0·074 g Wasser.
 II. 0·26765 g Substanz gaben 0·19285 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	62·02	61·84	—
H	4·13	4·00	—
Cl.....	18·35	—	17·83

Die Methoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·2189 g Substanz gaben 0·27025 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	16·02	16·26

Das *p*-Methoxy- γ -Chlorchinolin gibt salzartige Verbindungen. Ich habe zur näheren Charakterisirung das Chlorhydrat und die Golddoppelverbindung dargestellt.

Chlorhydrat. Das Methoxychlorchinolin ist in concentrirter Salzsäure ziemlich leicht löslich. Durch Abdunsten dieser Lösung erhält man ein lockeres Haufwerk glitzernder, farbloser, feiner Nadeln, die bei 191°, ohne Zersetzung zu erleiden, schmelzen. Die Chlorbestimmung lieferte einen mit der Formel $C_9H_5(OCH_3)NCl \cdot HCl$ übereinstimmenden Werth.

0·1684 g Substanz gaben 0·20825 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl.....	30·87	31·26

Aurichlorat. Die Lösung des vorhin beschriebenen Chlorhydrats scheidet auf Zusatz von Goldchlorid hellgelb gefärbte Öltropfen ab, die nach einiger Zeit, rascher beim Rühren mit einem Glasstabe, zum Erstarren gebracht werden können. Die

von der Mutterlauge durch Absaugen auf einer Thonplatte befreite Verbindung zeigt einen bei 177° C. (uncorr.) liegenden Schmelzpunkt und ist nach der Formel



zusammengesetzt, wie dies die Goldbestimmung, die mit der bei 100° getrockneten Substanz vorgenommen wurde, zeigt.

0.2248 g Substanz gaben 0.0830 g metallisches Gold.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Au	36.89	36.92

Das *p*-Methoxy- γ -Chlorchinolin lässt sich verhältnissmässig leicht durch

Einwirkung von Natriummethylat

in das *p*- γ -Dimethoxychinolin verwandeln. Zu diesem Ende habe ich je 1 g Methoxychlorchinolin mit der berechneten Menge von Natriummethylat (dargestellt aus absolutem Methylalkohol) in Einschmelzröhren durch 3—4 Stunden auf eine Temperatur von 140° erhitzt. Nach dieser Zeit ist in dem Rohr eine reichliche Menge von Kochsalz abgeschieden. Die Flüssigkeit zeigt eine gelbbraune Färbung. Die vom Chlornatrium abfiltrirte Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Methylalkohols einen öligen Rückstand, der in Wasser gelöst und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt wurde. Beim Abdunsten der fast farblosen, ätherischen Lösung erhält man das *p*- γ -Dimethoxychinolin in Form eines gelb gefärbten, dicklichen Öls. Ich habe dasselbe einer näheren Untersuchung nicht unterworfen, da eine Reinigung dieser Verbindung nur mit grossen Verlusten durchzuführen war, zumal sie sich nicht unzersetzt destilliren liess und auch nicht in krystallisirte Form gebracht werden konnte. Dass dieses Umsetzungsproduct wirklich als Dimethoxychinolin zu betrachten ist, geht daraus hervor, dass die Verbindung bei

Einwirkung von Salzsäure

unter Druck bei hoher Temperatur in ziemlich glatter Weise das *p*- γ -Dioxychinolin liefert. Behufs Gewinnung dieser Substanz wurde je 1 g des öligen Dimethoxychinolins mit 15 *cm*³ concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr während 4 Stunden auf 190° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren entweicht unter ziemlich starken Druck ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas (Chlormethyl). Die Flüssigkeit ist dunkel weingelb gefärbt. Um die Umsetzung vollständig durchzuführen, wurden die Röhren nochmals verschlossen und neuerdings auf die angegebene Temperatur erhitzt. Ist beim Öffnen noch eine Entwicklung von Chlormethyl bemerkbar, so muss eventuell noch ein drittesmal erhitzt werden. Nach beendeter Einwirkung ist in der Flüssigkeit meist eine bräunlichgelbe, voluminöse Krystallausscheidung eingetreten. Den Röhreninhalt habe ich, ohne die Krystalle abzusaugen, im Vacuum abdestillirt. Der im Wasser gelöste Rückstand wurde zunächst in sehr verdünnter Lösung mit wenig Thierkohle entfärbt und, ohne zu erwärmen, durch vorsichtige Zugabe von Silberoxyd von dem Gehalt an Salzsäure befreit. In die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung leitet man einige Blasen Schwefelwasserstoff ein, um eine kleine Quantität Silberoxyd, das in Lösung gegangen ist, zu entfernen. Die am Wasserbad eingeengte Flüssigkeit scheidet beim Stehen farblose Krystalle ab, die unter dem Mikroskope als langgestreckte, vierseitige Prismen erscheinen, die dem monoklinen Krystallsystem angehören dürften. Die von der Mutterlauge befreiten Krystalle nehmen beim Liegen an der Luft eine schwach gelbliche Farbe an; diesen Farbenton zeigt auch die wiederholt umkrystallisirte Substanz. Die Verbindung ist in kaltem Wasser und Alkohol schwierig, in der Siedehitze verhältnissmässig leicht löslich. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv kirschroth gefärbt; die Färbung verblasst auf Zusatz einer verdünnten Natriumcarbonatlösung. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen färbt sich die Substanz bei circa 100° citronengelb; bei 230° tritt Braunfärbung und bei noch höherer Temperatur totale Zersetzung ein, ohne dass sich die Substanz verflüssigt.

Die Analyse der krystallwasserfreien, bei 100° getrockneten Substanz zeigt, dass dieselbe nach der Formel $C_9H_5N(OH)_2$ zusammengesetzt ist.

0·2045 g Substanz gaben 0·50228 g Kohlensäure und 0·08275 g Wasser.

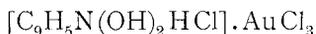
In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	67·08	66·69
H	4·35	4·47

Das *p*- γ -Dioxychinolin löst sich in Salzsäure; aus der Lösung scheiden sich farblose, in Wasser ziemlich schwer lösliche Krystallnadeln ab.

Aurichlorat. Die Golddoppelverbindung, die ich aus dem Chlorhydrat dargestellt habe, wird in Form röthlichgelber, aus feinen, verwachsenen Nadeln bestehender Krystallkrusten erhalten. Dieselbe färbt sich bei hoher Temperatur dunkel und schmilzt bei 305° noch nicht. Die Golddoppelverbindung wird durch Wasser und verdünnte Salzsäure leicht zerlegt. Die von der Mutterlauge durch Aufstreichen auf eine Thonplatte befreite Verbindung lässt sich daher nicht umkrystallisiren und ist dies auch der Grund, warum die Goldbestimmung einen etwas zu hohen Werth ergab.

Bei derselben wurde ein auf die Formel



annähernd stimmender Werth erhalten.

0·1376 g Substanz gaben 0·05476 g metallisches Gold.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Au	39·28	39·81

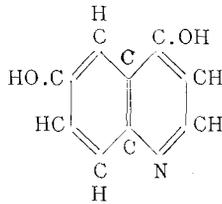
Von den 21 theoretisch möglichen Dioxychinolinen sind zur Zeit 11 beschrieben; die Stellung der Hydroxylgruppen ist indess nur bei einigen sichergestellt.

Von den drei möglichen Dioxychinolinen, welche beide Hydroxylgruppen im Pyridinkern enthalten, sind das α - β -Dioxychinolin von Friedländer und Weinberg¹ und α - γ -Dioxychinolin, welches ebenfalls von Friedländer und Weinberg,² von Bayer,³ sowie von Bischoff⁴ dargestellt wurden, bekannt.

Von den sechs Dioxychinolinen, welche beide Hydroxylgruppen im Benzolkern enthalten, sind nur zwei Repräsentanten bekannt geworden, das *o*-Ana-Dioxychinolin von Fischer und Renouf⁵ und das *o*-*m*-Dioxychinolin von Goldschmiedt.⁶

Von den zwölf möglichen Dioxychinolinen, welche je eine Hydroxylgruppe im Benzolkern und eine im Pyridinkern enthalten, sind zur Zeit das *p*- α -Dioxychinolin Gattermanns⁷ und das *o*- α -Dioxychinolin von Diamant⁸ beschrieben.

Mein Dioxychinolin, welches aus der Chininsäure gewonnen wurde, ist, da die Constitution der Chininsäure gegeben und die der Zwischenproducte genau bekannt ist, unbedingt der letzteren Gruppe von Dioxychinolinen zuzuzählen und nach der Formel



constituirt, demnach als *p*- γ -Dioxychinolin, beziehungsweise *p*-Oxykynurin zu bezeichnen.

Die übrigen in der Litteratur verzeichneten Dioxychinoline, wie die beiden Oxycarbostryle von Friedländer und Wein-

¹ B. 15, 2681.

² B. 15, 2683.

³ B. 15, 2151.

⁴ B. 22, 387.

⁵ B. 17, 1645.

⁶ M. 8, 343.

⁷ B. 27, 2, 1936.

⁸ M. 16, 760.

berg¹ und die beiden α - und β -Dioxychinoline von La Coste und Valeur² sind nur hinsichtlich einer Hydroxylgruppe aufgeklärt; das Dioxychinolin von Lellmann ist betreffs seiner Constitution völlig unbestimmt.

Schliesslich erfülle ich noch die angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel, der mir bei Ausführung dieser Arbeit seine Unterstützung jederzeit und in liebenswürdigster Weise angedeihen liess, meinen herzlichsten Dank zu sagen.

¹ B. 14, 1918; B. 15, 2684.

² B. 20, 3200.
