aufgeklärt zu haben. Zugleich sei es mir gestattet, Herrn Dr. F. Raschig auch an diesem Orte für seine interessanten Mittheilungen, welche er mir in der liebenswürdigsten Weise zur Verfügung stellte, meinen besten Dank zu sagen.

Zur Kenntniss des Chinolins;

von *Eugen Lellmann* und *Hermann Alt**).

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Eingelaufen den 24. October 1886.)

Die Frage nach der Constitution der aus metasubstituirten Aminen entstehenden Chinolinabkömmlinge ist gleichzeitig von mehreren Seiten einer Bearbeitung unterzogen worden.

Metzger**) war der Erste, welcher einen Weg zur Ermittlung der Structur dieser Verbindungen angab und die diesbezüglichen Versuche in Aussicht stellte. Gattermann und Kaiser***) versuchten sodann in anderer Weise die Constitution des aus m-Toluidin gewonnenen Toluchinolins aufzuklären, haben jedoch, bevor sie zu einem definitiven Resultate gelangt waren, die Versuche abgebrochen†). Aus einer durch die vorläufige Mittheilung der genannten Herren veranlafsten Ankündigung††) unserer jetzt zum Abschlufs gelangten Untersuchung ergibt sich, dafs auch wir uns mit der Bearbeitung der vorliegenden Frage befaßten.

*) Auszug aus der Inaug.-Diss. von H. Alt, Tübingen 1886.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13, 191.

***) Daselbst **13** 2602.

†) Monatsh. f. Chem. **3**, 146.

††) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2902.

Durch briefliche Mittheilung erfuhren wir, dafs auch Herr Skraup Versuche vorbereitete, um unter Benutzung des von Metzger angegebenen Gedankenganges die Constitution der aus Metamidobenzoësäure und Metatoluidin entstehenden Chinolinabkömmlinge aufzuklären, deren Ergebnifs er in Gemeinschaft mit Brunner*) kürzlich veröffentlichte. Wir waren, persönlicher Verhältnisse wegen, nicht in der Lage, dem uns geäußerten Wunsche gemäß auf die Fortsetzung unserer schon ziemlich weit gediehenen Arbeit zu Gunsten der genannten Herren zu verzichten und halten dies auch für keinen Schaden, da wir zu auffallenden Ergebnissen gelangt sind, die nachstehend beschrieben werden sollen.

Wie schon früher angegeben wurde, haben wir das aus Paraxylidin erhaltliche Dimethylchinolin zu einer Methylchinolin-carbonsäure oxydirt, in der Hoffnung, aus dieser durch Destillation mit Kalk das Anamethylchinolin zu gewinnen, das wir mit dem aus m-Toluidin dargestellten Toluchinolin zu vergleichen gedachten. Dieser Weg führte uns jedoch nicht zum Ziele; im o-a-Dimethylchinolin unterliegt nur die Anamethylgruppe der Oxydation, da die resultirende Säure nur o-Methylchinolin ergab. Dagegen ist uns auf einem anderen Wege die Lösung der gestellten Frage gelungen.

o-a-Dimethylchinolin, $C_6H_2(CH_3)_2 \cdot C_3H_3N$.

Behufs Darstellung dieser Verbindung haben wir zu Paraxylidinsulfat (20 g), Nitrobenzol (20 g) und Glycerin (100 g) allmählich Schwefelsäure (80 g) unter stetem Umschütteln hinzugegeben, das Gemisch unter Rückfluß anfangs vorsichtig, später stärker drei Stunden lang erwärmt, dann mit viel Wasser versetzt und das überschüssige Nitrobenzol im Dampfstrom abdestillirt. Die nach dem Uebersättigen des Rück-

*) Monatshefte f. Chemie 7, 139.

standes durch Alkali mit Wasserdämpfen übergetriebene Base wurde vermittelt geglühter Potasche getrocknet und der Rectification unterworfen; bei 265° unter 736 mm Druck ging beinahe die ganze Quantität der in befriedigender Ausbeute gewonnenen Chinolinbase über. Diese bildet eine fast farblose, allmählich am Lichte gelb werdende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,070 bei 21°, die in einer Kältemischung zu farblosen, bei + 4 bis 5° schmelzenden Nadeln erstarrt und hinsichtlich des Geruches und der Fluorescenz der Salzlösungen dem Chinolin sehr ähnlich ist. Näher untersucht wurde das aus dem Sulfat der Base und Kaliumpyrochromat gewonnene chromsaure Salz, welches aus Wasser in kleinen, orangegefärbten, lichtempfindlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 149° krystallisirt.

0,2620 g ergaben 0,8227 Bleichromat, entsprechend 0,0524 Chrom.

	Berechnet für (C ₁₁ H ₁₁ N) ₂ H ₂ Cr ₂ O ₇	Gefunden
Cr	19,72	20,00.

Platinchlorid ruft in der salzsauren Lösung des Dimethylchinolins einen eigelben Niederschlag hervor, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in kleinen gelben wasserfreien Nadeln gewonnen wird.

0,1988 g ergaben 0,0530 Platin.

0,5465 g „ 0,1466 „

0,5405 g ergaben 0,7253 CO₂ und 0,1855 H₂O, entsprechend 0,1978 C und 0,0206 H.

	Berechnet für (C ₁₁ H ₁₁ N.HCl) ₂ PtCl ₄	Gefunden	
		I.	II.
Pt	26,91	26,66	26,82
C	36,48	36,59	
H	3,33	3,82.	

Orthomethylchinolinanacarbonsäure, C₆H₂(CH₃)(COOH).C₈H₃N.

Die Oxydation des Dimethylchinolins haben wir, da Chromsäure kaum einzuwirken schien, durch Salpetersäure

folgendermaßen bewirkt: je $1\frac{1}{2}$ g der Base wurden mit dem doppelten der berechneten Menge 22 procentiger Salpetersäure im Rohr allmählich auf 170° erhitzt und nach Erreichung dieser Temperatur wieder erkalten gelassen; unter diesen Operationsbedingungen gewannen wir ungefähr die Hälfte der theoretischen Ausbeute an der Carbonsäure, während jede Abänderung des Versuchs ein weniger befriedigendes Resultat lieferte; die Röhren enthalten viel Kohlensäure, woraus auf die theilweise Zerstörung des Chinolins geschlossen werden muß. In der Regel wurde auch eine gelbe krystallinische Abscheidung der Carbonsäure beobachtet; um letztere zu gewinnen, engte man den mit Wasser versetzten Röhreninhalt stark ein, übersättigte mit Ammoniak und fällte aus dieser Lösung die Carbonsäure durch Essigsäure als voluminösen gelblichen Niederschlag aus, der zur Reinigung noch einmal in das salzsaure Salz übergeführt wurde. Dieses bildet, aus mäfsig starker Salzsäure krystallisirt, seidenglänzende farblose Nadeln, die zum Theil durch Wasser unter Abscheidung von freier Säure zerlegt werden, während sich aus dem gelösten Theil die freie Säure durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak abscheiden läßt. Die freie Säure stellt ein weisses Pulver vom glatten Schmelzpunkt 286° dar. Das Chlorhydrat enthält 1 Mol. Wasser, dessen Bestimmung durch Erwärmen indessen nicht gelang, da neben Wasser auch stets Salzsäure fortging.

0,2441 g des über Aetznatron getrockneten Salzes gaben 0,1433 AgCl, entsprechend 0,0354 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_9O_4N.HCl + H_2O$	
Cl	14,68	14,52.

Sechs weitere Chlorbestimmungen gaben im Mittel 14,47 pC. Chlor.

Aus der mit Platinchlorid versetzten Lösung des Chlorhydrates schossen erst nach ziemlich starker Concentration

feine lange gelbe Nadeln des Platinats an, die nach folgender Analyse 6 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,3333 g Salz verloren 0,0417 H₂O.

	Berechnet für (C ₁₁ H ₉ O ₂ N.HCl) ₃ PtCl ₄ + 6 H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	12,00	12,51.

0,0259 g bei 70 bis 80° getrockneten Salzes ergaben 0,0065 Pt;
ebenso 0,2914 Salz 0,0721 Pt.

	Berechnet für (C ₁₁ H ₉ O ₂ N.HCl) ₃ PtCl ₄	Gefunden	
		I.	II.
Pt	24,86	25,10	24,74.

Die neutrale ammoniakalische Lösung der Säure gab mit Chlorcalcium einen krystallinischen Niederschlag, welcher die erwartete Zusammensetzung hatte :

0,2188 g Salz hinterließen beim Glühen 0,0295 CaO.

	Berechnet für (C ₁₁ H ₉ O ₂ N) ₂ Ca	Gefunden
CaO	13,59	13,48.

Die neutrale Ammonsalzlösung ergab außerdem die folgenden Reactionen :

Mit Eisenvitriol : schmutziggrüner Niederschlag, der unter Umlagerung zu Warzen schliesslich fast weiss wurde.

„ Kupfersalzen : lichtgrüne Fällung, die nach dem Kochen schmutziggrün wurde, aber dann wieder einen helleren Ton annahm.

„ Bleiacetat : weisflockiger Niederschlag, später Wäzchen.

„ Chlorbaryum : keine Fällung.

Nachdem so die Bildung einer Monomethylchinolincarbonsäure erwiesen war, erübrigte noch, die Constitution derselben zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurde die Säure oder deren Chlorhydrat, innig mit Aetzkalk gemischt, aus einem im Luftbad erhitzten Rohr der trockenen Destillation unterworfen und das gebildete Methylchinolin durch einen heissen Luftstrom der Vorlage zugeführt. Diese enthielt nach been-

digter Operation neben Wasser eine gelbliche, chinolinartig riechende Flüssigkeit, welche sich in Salzsäure klar löste und dann mit Platinchlorid sogleich ein in kleinen gelben Nadelchen krystallisirendes Doppelsalz abschied; dieses wurde nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in grossen orangegefärbten Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser gewonnen.

0,2360 g Salz verloren 0,0114 H₂O.

	Berechnet für (C ₁₀ H ₈ N.HCl) ₂ PtCl ₄ + 2H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	4,92	4,83.

0,2246 g entwässertes Salz ergaben 0,0628 Pt.

	Berechnet für (C ₁₀ H ₈ N.HCl) ₂ PtCl ₄	Gefunden
Pt	27,99	27,79.

Es lag also in der That ein Methylchinolin vor, da aber die Menge desselben zur Siedepunktsbestimmung nicht ausreichte, so haben wir vermöge des Pikrats seine Constitution bestimmt. Dieses Salz wurde durch Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung zu einer Lösung der Base in Alkohol gefällt, der gelbe krystallinische Niederschlag aus Wasser wiederholt umkrystallisirt und an der so gereinigten Verbindung der glatte Schmelzpunkt 199 bis 200° beobachtet; denselben Schmelzpunkt zeigt das Pikrat des aus Orthotoinidin gewonnenen Methylchinolins. Hiermit ist erwiesen, dass der beschriebenen Methylchinolincarbonsäure die folgende Constitution zukommt :

Die Darstellung eines anasubstituirten Chinolins, welche hier nicht gelang, gelang in folgender Weise.

Orthobromchinolinanacarbonsäure, $C_8H_7BrCOOH \cdot C_3H_5N$.

Dieses Chinolinderivat haben wir aus Parabrommetamido-benzoësäure gewonnen, von welcher 10 g mit 6 g o-Nitrophenol, 22,5 g Glycerin (100procentigem) und 20 g Schwefelsäure gemischt fünf Stunden lang in einem nach dem von Lothar Meyer *) angegebenen Principe construirten Thonofen, der ein sehr bequemes Reguliren gestattete, auf ungefähr 160° erhitzt wurden. Der Kolbeninhalt, welcher kaum durch Harzbildung verunreinigt zu sein schien, wurde hierauf mit Wasser versetzt, das überschüssige Nitrophenol abdestillirt und der Rückstand mit Barythydrat übersättigt; nach dem Abfiltriren des Baryumsulfats haben wir den überschüssigen Baryt durch Kohlendioxyd und damit zugleich geringe Mengen fremder Substanzen niedergeschlagen und sodann durch Ansäuern mit Essigsäure aus dem Filtrat die Bromchinolinacarbonsäure als weißes schweres Pulver ausgefällt. Das Nitrophenol kann durch Nitrobenzol ersetzt werden, jedoch ergibt sich in diesem Fall meist eine bräunlich gefärbte Säure, die indessen durch Umkrystallisiren aus Eisessig unter Zusatz von etwas Thierkohle fast ganz entfärbt werden kann. Der Schmelzpunkt der rohen Säure lag bei den verschiedenen Darstellungen zwischen 265 und 273° und stieg durch wiederholtes Umkrystallisiren auf 275°. Die o-Bromchinolinanacarbonsäure stellt im reinen Zustand ein weißes Pulver vom angegebenen Schmelzpunkt dar, welches sich in Wasser fast gar nicht, in Aether und Chloroform nur in Spuren, leichter in heissem Alkohol und noch mehr in siedendem Eisessig löst. Die neutrale Lösung des Ammonsalzes gab mit Chlorcalcium : einen weißen, krystallinischen Niederschlag, Chlorbaryum : ebenfalls weisse, krystallinische Fällung,

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1087.

Kupferacetat : einen flockigen, grünen Niederschlag, der nach dem Kochen zu Wäzchen sich umlagert,

Kaliumpyrochromat : gelbe, krystallinische Fällung,

Bleiacetat : flockigen, weissen Niederschlag,

Sublimat : " " " "

Behufs Darstellung des Platindoppelsalzes haben wir eine Quantität der Säure eine Zeit lang mit sehr verdünnter Salzsäure in der Kälte stehen lassen, von der ungelösten Verbindung abfiltrirt und in dem Filtrat durch Zusatz von Platinchlorid das Doppelsalz als gelben krystallinischen Niederschlag ausgefällt; derselbe enthält der nachstehenden Analyse zufolge 4 Mol. Krystallwasser.

0,6832 g Salz verloren 0,0460 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{10}H_6O_2BrN.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$	
H_2O	7,31	7,26.

0,4029 g entwässertes Salz ergaben als Glührückstand 0,0860 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{10}H_6O_2BrN.HCl)_2PtCl_4$	
Pt	21,32	21,34.

Zwei Analysen verschiedener Krystallisationen des aus der anfänglich nicht gelösten Säure hergestellten Platinsalzes gaben genau dieselben Resultate.

0,1178 g Salz verloren 0,0087 H_2O .

0,4608 g " " 0,0334 "

	Berechnet für	Gefunden	
	$(C_{10}H_6O_2BrN.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$	I.	II.
H_2O	7,31	7,38	7,27.

0,2583 g wasserfreies Salz ergaben 0,0555 Pt; ebenso 0,4273 Salz 0,0911 Pt.

	Berechnet für	Gefunden	
	$(C_{10}H_6O_2BrN.HCl)_2PtCl_4$	I.	II.
Pt	21,32	21,49	21,32.

0,6779 g entwässerten Salzes gaben 0,6672 CO_2 und 0,1188 H_2O , entsprechend 0,1820 C und 0,0132 H.

	Berechnet für (C ₁₀ H ₈ O ₂ BrN · HCl) ₂ PtCl ₄	Gefunden
C	26,27	26,84
H	1,54	1,95.

Die Analyse der freien Säure ergab uns weniger gute Resultate, zeigte jedoch, daß die Substanz in einem für die weitere Verarbeitung genügend reinen Zustande vorlag.

	Berechnet für C ₁₀ H ₈ O ₂ BrN	Gefunden	
		I.	II.
C	47,61	48,95	48,59
H	2,39	3,22	3,18
Br	31,73	30,78	30,90.

Um zu der Anachinolincarbonsäure zu gelangen, mußte nun das Bromatom durch Wasserstoff ersetzt werden. Der erste mit Jodwasserstoffsäure im Rohr bei höherer Temperatur ausgeführte Versuch ergab kein glattes Resultat und führte nur zu undefinirbaren Substanzen, wir verzichteten daher vorläufig auf eine Wiederholung und suchten die Enthromung durch Natriumamalgam in alkalischer oder saurer Lösung zu bewerkstelligen. Das Brom wurde allerdings eliminirt, aber gleichzeitig erlitt die Säure vermuthlich durch Anlagerung von Wasserstoff anderweitige Veränderungen, so daß wir auch hier nicht zu krystallisirten Verbindungen gelangten. Mittlerweile hatten wir aber in der Absicht, das Tetrahydroderivat der Bromchinolincarbonsäure durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure zu erzeugen, die Beobachtung gemacht, daß durch diese Agentien nicht nur Wasserstoff angelagert, sondern auch das Brom entfernt wurde, d. h. wir gelangten auf diesem Weg zu der

Tetrahydrochinolinanacarbonsäure, C₆H₃COOH · C₃H₆NH.

Diese Säure wurde durch mehrtägiges Erwärmen der in concentrirter Salzsäure gelösten Bromchinolincarbonsäure (in Portionen von je 3 g) mit Zinn auf dem Wasserbad dar-

gestellt. Das Ende der Reaction haben wir durch folgenden Versuch festgestellt: wir entnahmen eine Probe der salzsauren Lösung, dampften dieselbe zur Trockne, lösten den Rückstand in Wasser, entfernten das Zinn durch Schwefelwasserstoff, dampften wiederum zur Trockne, lösten sodann den krystallinischen Rückstand in sehr wenig Wasser und schlugen durch Zusatz von Kaliumnitrit das fast unlösliche Nitrosamin nieder, in welchem die Abwesenheit von Brom das Ende der Reaction ankündigte. Sodann wurde das ganze Reaktionsgemisch (aus dem sich oft das Zinndoppelsalz der Tetrahydrosäure abschied und dann für sich behandelt wurde) eingedampft, entzinnt und durch Einengen des Filtrats die salzsaure Tetrahydrochinolinanacarbonsäure in kleinen farblosen Nadeln gewonnen, die ein Molecul Wasser enthalten:

0,1644 g Salz verloren bei vorsichtigem Erwärmen 0,013 H₂O.

0,1563 g lufttrocknen Salzes ergaben 0,095 AgCl, entsprechend 0,02349 Cl.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ O ₃ N · HCl + H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	7,77	7,91
Cl	15,31	15,03.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde das salzsaure Salz in wenig Wasser gelöst, Natriumacetat hinzugegeben und durch Einstellen der Flüssigkeit in Eiswasser eine reichliche Abscheidung der Tetrahydrosäure in farblosen Nadeln hervorgerufen; die Verbindung zeigte nach dem Abpressen und Trocknen den Schmelzpunkt 146 bis 147°, der durch Umkrystallisiren der Säure aus verdünntem Alkohol nicht erhöht werden konnte. Um die Verbindung als ein Hydroderivat zu charakterisiren, haben wir ihr Nitrosamin durch Versetzen der salzsauren Lösung mit Alkalinitrit als fast farblosen krystallinischen Niederschlag ausgefällt und den Nitrosokörper durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in gelben Prismen gewonnen; dieselben schmolzen unter Zersetzung bei 186° und ergaben nachstehendes Analysenresultat:

0,2255 g lieferten 0,4847 CO_2 und 0,1129 H_2O , entsprechend 0,13218 C und 0,01258 H.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$	Gefunden
C	58,22	58,61
H	4,86	5,57.

Eine neutrale ammoniakalische Lösung der Säure gab folgende Reactionen :

Mit Kupfersulfat : einen grünen flockigen Niederschlag.

Mit Eisenchlorid : einen gelben Niederschlag, der sich sogleich wieder löste; die Flüssigkeit färbte sich nach kurzer Zeit schwarz.

Mit Bleiacetat : einen weissen amorphen Niederschlag, der beim Kochen schwer und krystallinisch wurde.

Mit Chlorcalcium : keine Fällung.

Mit Sublimat : Trübung und allmählich gelb werdende Fällung.

Es war nun die gewonnene Tetrahydrochinolincarbon- säure mit dem Tetrahydroderivat der aus Metamidobenzoë- säure erhältlichen Chinolincarbonsäure zu vergleichen und dann letztere je nach der Identität oder Nichtidentität mit ersterer entweder als Ana- oder Metaderivat anzusprechen. Wider Erwarten gelang es uns nicht, aus m-Amidobenzoë- säure eine Chinolincarbonsäure von den von Schlosser und Skraup *) angegebenen Eigenschaften zu gewinnen, es resultirte vielmehr eine Säure, die, wie sich unten näher be- schrieben findet, nicht unerhebliche Abweichungen gegenüber früheren Angaben zeigte. Nun haben O. Fischer und Kör- ner**) aus einer (aus Chinolinsulfonsäure gewonnenen) Chino- lincarbonsäure, die als identisch mit der von Schlosser und Skraup aus m-Amidobenzoëssäure dargestellten Säure

*) Monatsh. f. Chem. **2**, 519.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17, 765.

erkannt wurde, eine Tetrahydrochinolincarbonsäure erzeugt, die ebenfalls den Schmelzpunkt 146 bis 147° zeigte. Die vermuthete Identität konnten wir zur Gewissheit erheben, als uns die Liberalität des Herrn Prof. Fischer, dem wir für Uebersendung einer Probe der von ihm dargestellten Säure zu Danke verpflichtet sind, in die Lage versetzte, die beiden Verbindungen verschiedenen Ursprungs direct mit einander zu vergleichen: die Eigenschaften der Säuren wie ihrer Nitrosamine stimmten in jeder Beziehung scharf überein. Hieraus folgt, dafs in der aus *m*-Amidobenzoësäure von Schlosser und Skraup dargestellten Säure — deren Identität mit der von Fischer und Körner beschriebenen vorausgesetzt — die Carboxylgruppe sich in der Anastellung befindet; zu diesem Resultate sind kürzlich Skraup und Brunner ebenfalls gelangt, es erscheint indessen diese Bestätigung um so willkommener, als Skraup und Brunner ihr die Frage entscheidendes Endproduct nicht analysirt, sondern sich mit der Beobachtung einiger Eigenschaften begnügt haben. Es steht fernerhin fest, dafs bei der Sulfurirung des Chinolins Ortho- und Anasulfonsäure neben einander entstehen und ausserdem haben demnächst zu publicirende Beobachtungen ergeben, dafs aus der *m*-Amidobenzolsulfonsäure durch die Skraup'sche Reaction *Anachinolinsulfonsäure* erzeugt wird.

Ueber eine achte Chinolincarbonsäure, $C_6H_3(COOH) \cdot C_3H_3N$.

Oben wurde bemerkt, dafs wir zu Vergleichungszwecken vergeblich bemüht waren, aus *m*-Amidobenzoësäure eine Chinolincarbonsäure mit den von Schlosser und Skraup angegebenen Eigenschaften darzustellen. Vor ungefähr einem Jahre haben wir diese Synthese ganz in der von diesen Chemikern angegebenen Weise ausgeführt, der einzige Unterschied bestand darin, dafs wir behufs Gewinnung der Carbonsäure anstatt des Silbersalzes das Quecksilbersalz benutzten;

wir machten damals keinerlei abweichende Beobachtungen, zumal schien das neutrale Ammonsalz die angegebenen Reactionen zu liefern; wir bemerken allerdings, daß diese nicht mit den später als wünschenswerth erscheinenden Schärfe studirt wurden, da zu damaliger Zeit kein Grund vorlag, an der Identität unseres Products mit dem von Schlosser und Skraup beschriebenen zu zweifeln. Wesentliche Abweichungen finden sich in unserem Tagebuch nicht verzeichnet, und wir haben vorläufig keinen Grund, die Angaben der genannten Forscher in Frage zu ziehen. Die früher dargestellte Säure war leider, als gewisse gleich zu beschreibende Beobachtungen den Besitz derselben zu Vergleichszwecken wünschenswerth machten, verbraucht worden, und erneuerte Darstellungsversuche schlugen fehl, da sie eine Chinolincarbonsäure von anderen Eigenschaften lieferten, trotzdem genau die früheren Versuchsbedingungen eingehalten wurden.

Wir erhitzten :

- 10 g m-Amidobenzoësäure,
- 6 „ Nitrobenzol,
- 17 „ Glycerin,
- 14 „ Schwefelsäure

5 Stunden auf ungefähr 160°; als sodann mit Wasser verdünnt wurde, fiel das Ausbleiben jeder Harzabscheidung auf; nach dem Uebersättigen mit Barythydrat, Abfiltriren und Ausfällen des Baryts durch Kohlendioxyd wurde das Quecksilbersalz durch Sublimat gefällt, von welchem dieses Mal eine bedeutend gröfsere Menge als früher erforderlich war. Das Quecksilbersalz wurde sodann in verdünnter Salzsäure gelöst, das Metall durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und das salzsaure Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. In diesem Stadium des Processes haben wir früher, gemäß den Angaben von Schlosser und Skraup, die freie Säure einfach durch Zerlegen des salzsauren Salzes mittelst

Wasser gewinnen können, neuerdings trat auf Wasserzusatz aber stets völlige Lösung des Rückstands ein, so dafs wir anfänglich ein Fehlschlagen der Reaction vermutheten und glaubten, unveränderte Amidobenzoësäure zurückgewonnen zu haben. Diese Annahme wurde jedoch unhaltbar, als wir beobachteten, dafs die aus der salzsauren Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak in reichlichen Mengen fällbare Substanz bei 200° noch nicht schmolz. Dasselbe Bild bot sich uns dar, als wir alle Reagentien*) im Zustand grösster Reinheit in wechselnden Mengenverhältnissen verwandten: in zwölf Operationen stets derselbe Verlauf; auch die Ersetzung des Nitrobenzols durch Nitrophenol rief keinen Unterschied hervor. Diese Beobachtungen forderten zu einer weiteren Verfolgung des Gegenstandes auf. Wir haben später die aus dem Quecksilbersalz gewonnene salzsaure Lösung entweder durch Natriumacetat gefällt, oder noch einfacher die Säure aus der Lösung ihres Barytsalzes durch Essigsäure abgeschieden und dieselbe aus heifsem Eisessig unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Auf diese Weise gewannen wir die Substanz als ein fast weifses Pulver; völlig weifs konnte dieselbe aus dem umkrystallisirten und analysirten Platindoppelsalz abgeschieden werden. Die Säure schmolz, im Luftbad langsam erhitzt, bei 337°. Da uns jedoch diese Methode nicht genau genug zu sein schien, einmal wegen möglicher ungleichmäfsiger Erwärmung des Capillarröhrchens und der Thermometerkugel und ferner, weil die Säure durch das allmähliche Erhitzen sich von 306° an schon bräunte, zum Theil auch fortsublimirte, so erhitzten wir ein Metallbad von Wood'scher Legirung auf 330° und machten von dort an bei all-

*) Die Amidobenzoësäure war in wiederholten Sendungen von Kahlbaum bezogen und erwies sich als völlig rein; das verwandte Glycerin war theils käufliches, theils ausgefrorenes.

mählich gesteigerter Temperatur von zwei zu zwei Graden durch Eintauchen eines mit der Säure gefüllten Capillarrohres Schmelzversuche : hierbei wurde der Schmelzpunkt 338° daran erkannt, daß beim Herausziehen des Röhrchens der vorher pulverige Inhalt zusammengeflossen war; es trat indessen beim Entfernen des Bades fast augenblickliches Erstarren der flüssigen Säure zu einer weißen krystallinischen Masse ein. Beim langsamen Erhitzen warf die dunkel gewordene geschmolzene Säure viele Blasen — was auf einen Zerfall in Kohlendioxyd und Chinolin deutet — und lieferte auch ein stark gefärbtes Erstarrungsproduct. Diese Eigenschaften wurden sowohl bei der aus Eisessig umkrystallisirten Säure, als auch bei dem aus dem reinen Platindoppelsalz regenerirten Körper beobachtet *).

Löst man die Säure in heifser concentrirter Salzsäure, so krystallisirt beim Erkalten ihr Chlorhydrat in schönen farblosen Nadeln und Prismen aus, die über Natronhydrat bis zum Verschwinden der anhaftenden Salzsäure aufbewahrt wurden. Das Salz enthält ein Molecul Krystallwasser.

0,3167 g Salz verloren beim Stehen über Schwefelsäure, wobei erst nach 20 Tagen Gewichtsconstanz eintrat, 0,0249 H_2O ; 0,5203 g Salz ergaben bei vorsichtigem, durch Wägungen oft unterbrochenen Erwärmen auf 60° , bis keine Abnahme mehr erfolgte, 0,0413 H_2O .

*) Bezüglich der Thermometer, die zur Schmelzpunktsbestimmung benutzt wurden, mag noch Folgendes bemerkt sein : Es waren mit Stickstoff unter Druck gefüllte Thermometer aus der Geißler'schen Fabrik in Bonn; um dieselben auf ihre Genauigkeit zu prüfen wurden sie bis zu 290° mit einem uns als *Normalthermometer* von C. Stelling in Hamburg verkauften Instrumente verglichen, bezüglich danach corrigirt; dieses selbst hat einer über 5 jährigen Beobachtung und Correction auf der Seewarte in Hamburg unterlegen. (Attestirt vom Director der Seewarte, Herrn Dr. Neumayer.)

Berechnet für $C_{10}H_7O_2N \cdot HCl + H_2O$		Gefunden	
		I.	II.
H_2O	7,91	7,86	7,93.
0,2835 g lufttrocknen Salzes ergaben 0,1762 AgCl, entsprechend 0,04357 Cl.			

Berechnet für $C_{10}H_7O_2N \cdot HCl + H_2O$		Gefunden
Cl	15,58	15,37.
0,2341 g des durch Erwärmen entwässerten Salzes ergaben 0,1575 AgCl, entsprechend 0,03894 Cl.		

Berechnet für $C_{10}H_7O_2N \cdot HCl$		Gefunden
Cl	16,92	16,63.

Das salzsaure Salz wird im reinen Zustand durch Wasser zum Theil in Salzsäure und Carbonsäure zerlegt. Die Lösung des Chlorhydrats giebt mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes wasserfreies Platindoppelsalz :

0,3976 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0,1020 Pt; ebenso gaben 0,3594 g Salz 0,0923 Pt.

Berechnet für $(C_{10}H_7O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$		Gefunden	
		I.	II.
Pt	25,77	25,65	25,68.

Zur Darstellung des Silbersalzes haben wir eine Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitrat versetzt und den entstandenen weissen Niederschlag, da derselbe nicht unbedeutend löslich ist, vorsichtig ausgewaschen, abgepresst und in der Wärme zum Zweck der Analyse getrocknet; dieselbe Verbindung, welche ziemlich lichtempfindlich ist, läßt sich auch aus dem Ammonsalz bereiten.

0,2631 g Salz ergaben beim Glühen 0,1010 Ag; ebenso 0,4567 Salz 0,1762 Ag.

0,2910 g Salz lieferten 0,4599 CO_2 und 0,0690 H_2O , entsprechend 0,12543 C und 0,00768 H.

Berechnet für $C_{10}H_6O_2NAg$		Gefunden	
		I.	II.
Ag	38,56	38,39	38,58
C	42,86	43,10	
H	2,15	2,64.	

Obwohl nach den vorstehenden Analysen die Verbindung die Zusammensetzung einer Chinolincarbonsäure aufwies, so haben wir doch die Säure in der oben beschriebenen Weise noch mit Kalk destillirt und dabei eine chinolinartig riechende Flüssigkeit gewonnen. Da die Menge zur Bestimmung des Siedepunkts nicht genügte, so verarbeitete man dieselbe auf das Platindoppelsalz, welches ganz die Zusammensetzung eines Chinolinplatindoppelsalzes besaß.

0,8885 g Salz verloren 0,0187 H₂O; ebenso verloren 0,2580 Salz 0,0128 H₂O.

	Berechnet für (C ₉ H ₇ N.HCl) ₂ PtCl ₄ + 2H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	5,11	4,88	4,96.

0,2452 g entwässerten Salzes hinterließen 0,0712 Pt.

	Berechnet für (C ₉ H ₇ N.HCl) ₂ PtCl ₄	Gefunden
Pt	29,17	29,04.

Die Verbindung zeigte den Schmelzpunkt 218° und erwies sich dadurch identisch mit dem aus synthetischem Chinolin zum Vergleich dargestellten Platindoppelsalz *). Zur fernerer Identificirung haben wir das Pikrat unseres Chinolins dargestellt und dasselbe in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 201 bis 202° erhalten; das Pikrat des synthetischen Chinolins zeigte ganz dasselbe Verhalten. Schliesslich sei bemerkt, daß auch das Chromat unseres Chinolins den richtigen Schmelzpunkt 167° ergab. Nach diesen Beobachtungen konnte man an dem Vorliegen einer Chinolincarbonsäure nicht mehr zweifeln und wir haben schliesslich noch die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf die neue Verbindung untersucht. Die Anlagerung wurde durch Zinn und Salzsäure in der üblichen Weise ausgeführt und führte zu der schon oben und von

*) Die Angabe Skraup's über den Schmelzpunkt (225°) fanden wir nicht bestätigt.

Fischer und Körner beschriebenen Tetrahydrochinolinanacarbonsäure, deren Chlorhydrat folgende Analysenzahlen ergab :

0,4529 g Substanz verloren 0,0348 H_2O ; 0,2954 g Salz lieferten 0,1812 AgCl , entsprechend 0,04481 Cl .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O	7,77	7,68
Cl	15,31	15,17.

Die freie bei 147° schmelzende Säure zeigte ebenfalls die erwartete Zusammensetzung.

0,1842 g Substanz ergaben 0,4584 CO_2 und 0,1100 H_2O , entsprechend 0,12501 C und 0,01225 H .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$	Gefunden
C	67,77	67,87
H	6,23	6,65.

Da nun ferner das Ammonsalz sowie das Nitrosamin der Säure ganz die früher angegebenen Eigenschaften aufwiesen, so kann über die Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Verbindungen kein Zweifel herrschen; aus diesen Beobachtungen ergibt sich ferner, daß die neue Carbonsäure des Chinolins das Carboxyl an der Anstelle enthält. Da nun dasselbe für die von Schlosser und Skraup dargestellte Carbonsäure erwiesen ist, so war außer den verschiedenen Schmelzpunkten und den Abweichungen im Kristallwassergehalt der Chlorhydrate das Auffinden weiterer Unterschiedsmerkmale wünschenswerth; wir haben zu diesem Zweck das Verhalten einer neutralen Lösung des Ammonsalzes in 50 Th. Wasser gegen Metallsalze studirt und stellen in der folgenden Tabelle die Unterscheidungsmerkmale der von Schlosser und Skraup und der von uns gefundenen Chinolinanacarbonsäuren zusammen.

Chinolinanacarbonsäure von
Lellmaun und Alt.

Schmelzpunkt 338°.

Das salzsaure Salz krystallisirt mit
1 Mol. Wasser.Das Silbersalz ist in Wasser nicht
unbedeutend löslich und ziem-
lich lichtempfindlich.Das neutrale Ammonsalz giebt
folgende Reactionen :Mit Chlorealcium nach kurzer Zeit
weiße Nadeln.Mit Nickelsulfat *keine Fällung*,
nach längerem Stehen grüne
Krystalle.Mit Kupfersulfat *hellblauer Nieder-*
schlag, wird beim Kochen fast
gelb. durch Ueberschufs von
Sulfat und Kochen in Lösung
zu bringen, aus der dann ein
gelber krystallinischer Nieder-
schlag wieder ausfällt.Mit Kupferacetat *hellblauer Nieder-*
schlag, der beim Kochen mit
überschüssigem Acetat zum
größten Theil in Lösung geht
und sich hieraus als *schweini-*
furtergrünfarbige krystallinische
Masse abscheidet. Nimmt man
nur so viel Acetat, daß nur ein
Niederschlag entsteht, die Lö-
sung aber noch ungefärbt ist,
so geht der hellblaue Nieder-
schlag beim Erhitzen plötzlich
durch Grün in Blauviolett über;
das Kupfersulfat zeigt in diesem
Fall dieselbe Erscheinung, nur
mit dem Unterschied, daß die
blauviolette Farbe hierbei nach
einer Zeit wieder dem oben
erwähnten Gelb Platz macht.Mit Eisenvitriol schmutzig *grau-*
gelb, geht bei Luftzutritt durch
ein schmutziges Grau-grün in
ausgesprochenes Rostgelb über.Chinolinanacarbonsäure von
Schlosser und Skraup *).Schmelzpunkt *über* 357°.Das salzsaure Salz krystallisirt mit
1½ Mol. Wasser.Das Silbersalz ist in Wasser sehr
schwer löslich und gegen Licht
wenig empfindlich.Das neutrale Ammonsalz giebt
folgende Reactionen :

Nach kurzer Zeit weiße Nadeln.

Lichtgrüne Flocken, später *krystal-*
linisch.*Lichtgrün amorph*, beim Erwärmen
schön blau-violette Blättchen.

do **).

Grün amorph.

*) Monatsh. f. Chemie 2, 519 bis 526 und 3, 155.

**) Skraup spricht hier nur von Kupfersalzen, nicht aber von
Sulfat und Acetat.

Chinolinanacarbonsäure von
Lellmann und Alt.

Mit Eisenchlorid gelbe flockige Fällung, die auf Zusatz von mehr Eisenchlorid sich zum Theil löst, zum Theil in einen *hellgelben krystallinischen* Niederschlag umwandelt. Ist Eisenchlorid im Ueberschuss, was z. B. der Fall ist, wenn man das Ammonsalz in Eisenchlorid gießt, so verschwindet eine augenblicklich auftretende Fällung sofort wieder. Die Lösung setzt bald darauf eine gelbe krystallinische Ausscheidung ab.

Mit Kaliumdichromat hellgelbe kleine Krystalle.

Mit Bleiacetat dicker flockiger weißer Niederschlag, *unlöslich in Essigsäure*.

Mit Kobaltnitrat keine Fällung; nach längerem Stehen rothe Prismen.

Mit Cadmiumsulfat keine Fällung, nach längerem Stehen fächerförmige gelbliche Warzen.

Mit Zinksulfat keine Fällung.

Mit Chlorbaryum keine Fällung.

Mit Sublimat weißer flockiger Niederschlag, setzt sich beim Kochen ab.

Chinolinanacarbonsäure von
Schlosser und Skraup.

Gelb, flockig.

Gelb, körnig.

Weiß, flockig; der Niederschlag wird beim Kochen krystallinisch, *löst sich in verdünnter Essigsäure*, aus der dann wieder Würzchen anschießen.

Keine Fällung; nach längerem Stehen rothe Prismen.

?

?

Keine Fällung.

?

Die Hauptunterschiede weisen also der Schmelzpunkt, der Krystallwassergehalt der Chlorhydrate und das Verhalten der Ammonsalzlösung gegen Blei-, Nickel- und Kupfersalze auf.

Frägt man sich nun, wie diese auffällige Isomerieerscheinung sich erklären liefse, so kann man etwa die Vermuthung aufstellen, daß eine verschiedene Constitution des Pyridinringes den Grund zu derselben bilde; wir möchten demnach vorläufig den Unterschied zwischen beiden Säuren durch folgende Formelbilder veranschaulichen :

und die von uns gefundene Säure als *Pseudochinolinanacarbonylsäure* bezeichnen.

Die Formeln erklären den Uebergang in *dieselbe* Tetrahydrochinolincarbonsäure in einfacher Weise; bei der Destillation mit Kalk haben wir gewöhnliches Chinolin nachgewiesen, ob die von Schlosser und Skraup beschriebene Säure dasselbe auch liefert, ist noch nicht sicher festgestellt, da diese Forscher sich mit dem Nachweise durch den Geruch begnügt haben. Sollte indessen wirklich *dasselbe* Chinolin aus beiden Säuren entstehen, so wäre man bei der Adoptirung der aufgestellten Formeln allerdings zu der Annahme eines Bindungswechsels, welcher zumal bei der hohen Temperatur wohl eintreten könnte, in einem Falle gezwungen.

Ueber Chinoxalinbasen;

von O. Hinsberg.

(Eingelaufen den 20. October 1886.)

Die in der folgenden Abhandlung beschriebenen Körper sind zum großen Theil schon in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (Band **16**, 1531, **17**, 318, **18**, 1228 und 2870, **19**, 483 und 1253) erwähnt worden.

Ich zeigte dort in den einzelnen Abhandlungen, daß nach einer nahezu ganz allgemeinen Reaction, nämlich durch Wechselwirkung zwischen aromatischen o-Diaminen und o-Dicarbonylverbindungen:

Körper entstehen, welche sämmtlich den Ring: