

558. R. Schmitt und F. Engelmann: Ueber Orthooxychinolin-carbonsäure.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben die bei der Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf *o*-Oxychinolinnatrium sich bildende Carbonsäure weiter untersucht und ergänzen nunmehr unsere vorläufige Mittheilung ¹⁾).

Zunächst stellten wir das Verhalten der Säure beim Erhitzen im Capillarrohr genauer als früher fest. Bei 237° beginnt die Säure zu schwinden, bei 144—145° ist eine Kohlensäureentwicklung und Destillation von *o*-Oxychinolin bemerkbar, und diese Zersetzung endigt erst bei 150°. Die scheinbare Verflüssigung der Säure ist durch das abgespaltene Oxychinolin bedingt.

Das Ammonsalz scheidet sich in schwach gelblich gefärbten, glänzenden Nadeln aus, wenn die Säure in mässig concentrirtem, warmen Ammoniak gelöst wird und die Flüssigkeit erkaltet. Es lässt sich aus heissem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren und bindet 1 Mol. Wasser. Dieses Krystallwasser, sowie das Ammoniak spalten sich beim Erhitzen des trockenen Salzes auf 120° vollständig ab und die freie Säure bleibt zurück.

0.75438 g verloren bei dieser Temperatur 0.11713 g = 15.52 pCt., während sich der Verlust nach der Formel $C_9H_5N < \begin{smallmatrix} OH \\ COONH_4 \end{smallmatrix} + aq$ auf 15.67 pCt. berechnet. Der gesammte Stickstoff des Salzes beträgt 12.50 pCt., gefunden wurden 12.67 pCt.

Das neutrale Baryumsalz, $(C_9H_5N < \begin{smallmatrix} OH \\ CO_2 \end{smallmatrix})_2Ba + 2aq$, ist in Wasser schwer löslich und fällt beim Zusatz von Chlorbaryum zu der wässerigen Lösung des Ammonsalzes. Am leichtesten erhält man dasselbe, wenn die kochende wässerige Lösung der freien Säure mit Baryumcarbonat neutralisirt wird. Die Schwerlöslichkeit des Salzes nöthigt in verdünnter Lösung zu operiren; beim Erkalten krystallisirt es in langen, seidenglänzenden Nadeln aus. Zugleich scheiden sich am Boden des Gefässes und häufig auch an der Oberfläche der Flüssigkeit schöne, wohl ausgebildete Prismen in sehr geringer Menge ab. Beim Umkrystallisiren aus Wasser bleiben diese letzteren vollständig zurück. Das Krystallwasser spaltet sich bei 120° ab, höher erhitzt zersetzt sich das Salz.

Die Analyse der lufttrockenen Verbindung lieferte 43.9 pCt. Kohlenstoff, 3.4 pCt. Wasserstoff und 24.65 pCt. Baryum, während die

¹⁾ Diese Berichte XX, 1218.

Formel die Procentalwerthe: 43.74 Kohlenstoff, 2.93 Wasserstoff. und 24.97 Baryum verlangt.

Von den prismatischen Krystallen erhält man nur sehr geringe Mengen, und wir haben bis jetzt nicht constatiren können, unter welchen Verhältnissen sich dieselben allein bilden. Wird das Salz in viel heissem Wasser gelöst, so krystallisirt das neutrale Salz in den langen Nadeln aus, die Prismen können demnach kein Barytsalz einer isomeren Säure sein. Auch bestätigt dieses das Verhalten der aus dem fraglichen Salz abgeschiedenen freien Säure.

Das basische Baryumsalz, $C_9H_5N < \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ COO \end{smallmatrix} Ba$, ist wegen seiner ausserordentlichen Schwerlöslichkeit in Wasser wohl das charakteristischste Salz der Säure. Dasselbe fällt aus sehr verdünnter Lösung des neutralen Salzes beim Zusatz von Barythydrat sofort als amorpher, weissgelber Niederschlag, getrocknet ist es ein gelblich gefärbtes Pulver. Eine Lösung des neutralen Salzes, welche in 100 ccm 0.02 g enthält, färbt sich noch beim Zusatz von Barytwasser sehr stark. Das Salz enthält kein Krystallwasser. Die Analyse lieferte 36.94 pCt. Kohlenstoff, 1.81 pCt. Wasserstoff und 42.00 pCt. Baryum, während sich aus der Formel 37.05 Kohlenstoff, 1.55 Wasserstoff und 42.28 Baryum berechnen.

Ein neutrales Kalksalz lässt sich in gleicher Weise wie das Baryumsalz darstellen; es krystallisirt in sternförmig gruppirten Prismen. Aus der wässerigen Lösung desselben fällt Kalkwasser ein amorphes, basisches Salz. — Die Salze der schweren Metalle sind in Wasser unlöslich und entstehen als amorphe Niederschläge beim Zusatz der betreffenden Salzlösungen zu der Ammonsalzsolution. Das Silbersalz fällt als eine dicke, gallertartige Masse, die getrocknet ein weisslichgelbes Pulver ohne wesentlich krystallinische Structur ist.

Der Phenylester, $C_9H_5N < \begin{smallmatrix} OH \\ \diagup \\ CO_2C_6H_5 \end{smallmatrix}$, bildet farblose, kurze Prismen, die bei 225—226° schmelzen. Man schmilzt zu seiner Darstellung äquivalente Mengen der Säure und Phenol bei 170° zusammen; hierbei ist theilweise Zersetzung der Säure unter Abspaltung von Kohlensäure nicht zu vermeiden. Nach raschem Erkalten auf 120° lässt man $\frac{1}{3}$ Mol. Phosphoroxychlorid langsam zufließen und erhitzt mehrere Stunden am Rückflusskühler. Das Reactionsproduct wird mit viel Wasser ausgekocht und von den reichlich gebildeten Schmieren durch mehrfaches Filtriren getrennt. Das klare Filtrat bleibt mit einem Ueberschuss von Sodasolution versetzt längere Zeit stehen, und dann erst wird das Gemenge von Oxychinolin und Phenylester abfiltrirt. Beim Auflösen in heisser Salzsäure krystallisirt das Chlorhydrat des Phenylesters aus, während das salzsaure Oxychinolin in

Lösung bleibt. Man hat nur noch nöthig, das Chlorhydrat des Esters durch Natriumcarbonat zu zerlegen und den Ester aus Alkohol umzukrystallisiren. Die Ausbeute ist sehr wenig befriedigend; aus 30 g Säure wurden nur 7 g Ester gewonnen.

0.2183 g gaben 0.5771 g Kohlensäure und 0.0855 g Wasser = 72.10 pCt. Kohlenstoff und 4.35 pCt. Wasserstoff. Die Theorie verlangt 72.45 pCt. Kohlenstoff und 4.15 pCt. Wasserstoff.

Von den Salzen der Säure ist das Chlorhydrat schon früher erwähnt. Durch Umkrystallisiren aus mässig concentrirter Salzsäure lässt es sich leicht reinigen, und da es schon mit kaltem Wasser angerieben in die freie Säure unter Abspaltung der Salzsäure zerlegt wird, so bietet es den einfachsten Weg zur Darstellung der ersteren.

Es krystallisirt in ausgezeichnete Weise in grossen Prismen, verliert im Exsiccator über festem Kalihydrat keine Salzsäure.

0.4522 g lieferten 0.2895 g AgCl = 16.2 pCt. Salzsäure, die auch von der Formel verlangt werden.

Zum Nitrat gelangt man, sobald die Carbonsäure mit Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewicht zusammengerieben und dann im Wasserbade bis höchstens auf 70° erwärmt wird. Die Säure löst sich theilweise, und beim Erkalten der abgegossenen klaren Lösung schießt aus dem Filtrat das Nitrat in gelben Nadeln an. Durch Wasser wird es wie das Chlorhydrat in die freie Säure unter Abspaltung der Salpetersäure zerlegt.

Lässt man auf die Carbonsäure starke Salpetersäure unter directer Erwärmung einwirken, so spaltet sich Kohlensäure unter Bildung von einem Dinitrooxychinolin ab. Der Process verläuft glatter in Eisessig; nach Beendigung der Reaction giesst man die Flüssigkeit, aus der sich schon die Nitroverbindung theilweise abgeschieden hat, in Wasser, löst den abfiltrirten Niederschlag in heisser Salzsäure und setzt so lange Wasser hinzu, als die Lösung sich erhält. Beim Erkalten krystallisirt dann das Dinitrooxychinolin in goldgelben Blättchen aus.

Dasselbe löst sich schwer in den meisten Flüssigkeiten, am leichtesten noch in Nitrobenzol. Es zerlegt die Alkalicarbonate sehr leicht unter Bildung der betreffenden Alkalisalze. Es schmilzt unter Gasentwicklung und Schwärzung bei 276°.

Bei der Analyse wurden 46.19 Kohlenstoff, 2.27 Wasserstoff und 17.88 pCt. Stickstoff gefunden. Die Formel fordert 45.95 Kohlenstoff, 2.12 Wasserstoff und 17.87 pCt. Stickstoff.

Wahrscheinlich ist es mit dem von Bedall und O. Fischer schon dargestellten identisch¹⁾.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1368.

Zu einer Mononitrooxychinolincarbonsäure, $C_9H_4NO_2 < \begin{smallmatrix} OH \\ CO_2H \end{smallmatrix}$, gelangten wir, sobald wir das durch Absaugen von Salpetersäure möglichst befreite Nitrat der Carbonsäure mit der doppelten Menge Eisessig in einem Kolben unter fortwährendem Umschütteln auf dem Wasserbade digerirten. Nach einiger Zeit färbt sich die Flüssigkeit, und unter starker Wärmeentwicklung tritt die Reaction ein. Nach dem Erkalten filtrirt man die am Boden liegende braune Masse ab und wäscht mit Eisessig so lange, bis die Substanz hellgelb erscheint. Diese noch unreine Mononitrooxychinolincarbonsäure wird in concentrirter Salzsäure gelöst und dann Wasser zugesetzt, bis Trübung eintritt, beim Erkalten krystallisirt die Säure in gelben, glasglänzenden Nadeln aus. Der Process verläuft jedoch nicht glatt, aus 100 g Carbonsäure wurden nur 60 g rohe Nitrosäure und nur 30 g Nadeln erhalten.

Die Monitro-*o*-oxychinolincarbonsäure löst sich nur in Eisessig aber auch hierin schwer, leicht in concentrirter Salzsäure, sowie in Alkalien und deren Carbonaten unter Salzbildung, von denen das Ammonsalz sich durch leichte Krystallisation auszeichnet. Mit Säuren verbindet sie sich nicht. Beim Erhitzen im Capillarrohr tritt bei 200° unter Entwicklung von Kohlensäure Zerlegung ein.

Die Analyse lieferte folgende procentale Zusammensetzung: 51.2 Kohlenstoff, 2.77 Wasserstoff und 12.5 pCt. Stickstoff. Die Mononitrosäure fordert 51.66 Kohlenstoff, 2.58 Wasserstoff und 12.0 pCt. Stickstoff.

Mononitro-*o*-oxychinolin, $C_9H_5(NO_2)N(OH)$. Eine glatte Abspaltung der Kohlensäure gelingt, wenn man die Nitrocarbonsäure in einem Kolben in Glycerin suspendirt und im Oelbade auf 200° erhitet. Wird hierauf überhitzter Wasserdampf eingeleitet, so spaltet sich die Kohlensäure ab, das Nitrooxychinolin verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen und condensirt sich im vorgelegten Kühler in schönen gelben Nadeln. Es schmilzt bei 173°, löst sich leicht in Eisessig und heisser Salzsäure, schwer in Alkohol und Aether.

Bei der Analyse wurden gefunden: 56.7 Kohlenstoff, 3.35 Wasserstoff und 14.9 pCt. Stickstoff. Das Mononitrooxychinolin verlangt 56.84 Kohlenstoff, 3.16 Wasserstoff und 14.74 pCt. Stickstoff.

Mit der Untersuchung der Nitrocarbonsäure und des Monitroxychinolins ist im Augenblick Herr Kürzel beschäftigt und hat schon festgestellt, dass das aus dem Monitrooxychinolin resultirende Amin durch Chlorkalksolution in ein Chlorechinonimid überzuführen ist. Demnach befindet sich die Nitrogruppe zum Hydroxyl sowohl in der Nitrocarbonsäure, als auch im Nitroxychinolin in der Parastellung und das Carboxyl in der Carbonsäure höchstwahrscheinlich in der Orthostellung zum Hydroxyl, wie vorauszusehen war. Weiter studirten

wir noch das Verhalten unserer *o*-Oxychinolincarbonsäure bei der Bromirung.

Wird die in Eisessig suspendirte Säure mit 2 Molekülen Brom bei Siedetemperatur versetzt und einige Zeit gekocht, so scheiden sich beim Eingiessen in Wasser gelbe Massen aus. Abfiltrirt werden dieselben öfters mit viel Wasser ausgekocht, es bleibt dann das Dibromoxychinolin ungelöst. Beim Umkrystallisiren aus Eisessig schiesst es in glasglänzenden, farblosen Nadeln an.

0.4102 g lieferten 0.5103 g Bromsilber = 53.22 pCt. Die Formel $C_9H_5Br_2NO$ fordert 52.80 pCt.

Da das Dibromoxychinolin bei $195-96^{\circ}$ schmilzt und seine Löslichkeitsverhältnisse ganz übereinstimmen mit dem Dibromoxychinolin, welches Bedall und O. Fischer durch directe Bromirung aus dem *o*-Oxychinolin darstellten (diese Berichte XIV, 1368), so sind zweifellos die beiden identisch. Auch Lippmann und Fleissner haben dasselbe aus ihrer *o*-Oxychinolincarbonsäure erhalten.

Monobromoxychinolincarbonsäure: $C_9H_4BrN\begin{smallmatrix} OH \\ CO_2H \end{smallmatrix}$, bildet sich gleichzeitig bei oben beschriebener Einwirkung des Broms auf die Säure; da dieselbe in Wasser löslich ist, geht sie beim Auskochen der bromirten Producte in die heissen Laugen vom Dibromoxychinolin und krystallisirt beim Erkalten aus. Sobald man bei diesem Process statt zwei ein Mol. Brom anwendet, so bildet sich fast nur die einfach bromirte Säure. Die durch Eingiessen in kaltes Wasser abgeschiedene Masse löst man am besten in heisser Salzsäure, beim Erkalten krystallisirt dann das Chlorhydrat der Monobromsäure in wohl ausgebildeten tafelförmigen Krystallen aus, die geringen Mengen Dibromoxychinolin bleiben in Lösung. Das Chlorhydrat zerlegt sich beim Kochen mit Wasser. Die Salzsäure spaltet sich leicht ab, und die freie Säure scheidet sich in verfilzten, citronengelben Nadeln aus.

Sie ist wasserfrei und schmilzt im Capillarrohr unter Kohlensäureentwicklung bei $233-235^{\circ}$. Im Kolben in grösserer Menge erhitzt beginnt die Zersetzung schon bei 200° .

0.3268 g lieferten 0.229 g Bromsilber = 29.97 pCt. Brom, nach der Berechnung müssten es 29.85 pCt. sein.

Monobromoxychinolin, C_9H_5BrNO , bleibt nach der Zerlegung der Monobromsäure bei 200° quantitativ zurück. Der Rückstand löst sich in verdünnter Salzsäure, übersättigt man dann die Lösung mit Natriumcarbonat und kocht sie, so geht das Monobromoxychinolin mit den Wasserdämpfen vollständig über und lagert sich im vorgelegten Kühler ab.

Es löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und krystallisirt in weissen Nadeln, die im Aussehen dem *o*-Oxychinolin vollkommen ähnlich sind. In Wasser ist es unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 119—120°.

0.4771 g lieferten 0.4016 Bromsilber = 36.01 pCt. Brom, während sich 35.71 pCt. berechnen.

Dresden, im September. Org. chemisch. Laboratorium des Polytechnikums.

559. B. Schmitt und J. Altschul: Ueber Paraoxychinolin-carbonsäure.

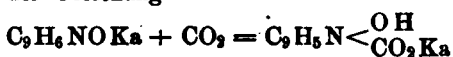
(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die quantitative Umsetzung des *o*-Oxychinolinnatriums in *o*-oxychinolincarbon-saures Natrium, so bald das Chinophenolat der Einwirkung von Kohlensäure bei starkem Druck und hoher Temperatur ausgesetzt wird ¹⁾, liess erwarten, dass auch auf diese Weise das Paraoxychinolinnatrium in das Natriumsalz einer Paraoxychinolincarbon-säure sich umlagern werde. Wir behandelten deshalb das trockene Natriumparachinophenolat in einem Autoclaven mit einem Ueberschuss von flüssiger Kohlensäure und steigerten allmählig die Temperatur bis 175°. Allein selbst nach 8stündigem Erhitzen entwich beim Oeffnen des Ventiles, nach dem Erkalten, alle Kohlensäure und das unveränderte Phenolat blieb zurück.

Reactionsfähiger erwies sich das *p*-Oxychinolinkalium. Dasselbe verwandelt sich bei gleicher Behandlung im Autoclaven mit Kohlensäure fast quantitativ in ein *p*-oxychinolincarbon-saures Kalium, sobald der beschickte Autoclav 6—7 Stunden lang auf 170° erhitzt wird.

Das trockene Kaliumphenolat erhielten wir als krystallinisches Pulver, indem wir die äquivalente Menge von *p*-Oxychinolin in einer titrirten alkoholischen Kalilauge auflösten, dann auf dem Wasserbad verdampften und die Salzmasse so lange im Wasserstrom bei 160° trockneten, als Gewichtsabnahme stattfand.

Den fast quantitativen Verlauf der Einwirkung der Kohlensäure bei 170° nach der Gleichung:



constatirten wir durch die Gewichtszunahme des Kaliumchinophenolats nach der Reaction.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1217.