

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXXII. Zur Kenntniss der Chinaldin- β -carbonsäure;

von

Ad. Claus und E. Momberger.¹⁾

Die Monocarbonsäuren des Chinolins sind gegenwärtig sämmtlich bekannt bis auf diejenige, welche den Carboxylrest in β -Stellung enthält. Wir hofften, diese letztere Säure aus der leicht zugänglichen Chinaldin- β -carbonsäure darstellen zu können, indem wir zunächst durch Oxydation die Methylgruppe in Carboxyl überführten und dann aus diesem α -ständigen Carboxyl Kohlensäure durch Erhitzen abspalteten.

Wie unsere vielseitig ausgeführten Untersuchungen jedoch gelehrt haben, lässt sich diese Reaction auf keine Weise realisiren. Es gelingt nicht, in diesem Chinaldinderivat den Methylrest allein zur Oxydation zu bringen, sondern sobald einmal die Oxydation eingeleitet ist, geht sie auch gleich an demselben, zunächst angegriffenen Molekül unter Bildung von harzigen, nicht fassbaren Produkten weiter, so dass, wenn nur die für die Oxydation des Methyls sich berechnende Menge Oxydationsmittel angewendet wird, ein beträchtlicher Theil der Ausgangssubstanz unoxydirt aus der Reaction wieder hervorgeht. Und dafür ist es gleichgültig, ob man die freie Säure oder ihren Ester in die Reaction einführt, denn der letztere wird offenbar immer zuerst verseift und daher resultirt in beiden Fällen als einziges krystallinisches Produkt dieselbe bei 234° schmelzende Säure, die sich wie durch diesen Schmelzpunkt und das aus ihr gewonnene Silbersalz (mit 36,4% bis 36,6% Ag-Gehalt), so auch durch den Schmelzp. (von 71°) des aus dem letzteren dargestellten Esters als unveränderte Chinaldin- β -carbonsäure dokumentirt. Auch ob als Oxydationsmittel Chromsäure oder Uebermangansäure, letztere namentlich unter den verschiedensten Umständen, z. B. auch als

¹⁾ Ernst Momberger, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1895.

Kaliumpermanganat-Kali¹⁾, angewendet wird, ist für den Verlauf der Reaction ohne Einfluss, und daran wird auch nichts geändert, wenn zuvor der Methylrest des Chinaldinkernes in die Benzylidenverbindung übergeführt und in Folge dessen einer glatteren Oxydation an und für sich leichter zugänglich gemacht ist.

Mussten wir nach diesen negativen Resultaten zunächst auf unsere ursprüngliche Absicht, direct die β -Carbonsäure des Chinolins selbst mit den anderen bekannten Chinolincarbonsäuren zu vergleichen, verzichten, so nahmen wir statt dessen das eingehendere Studium der Chinaldin- β -carbonsäure auf, um das Material zu einer Parallele wenigstens dieser β -Carbonsäure auch mit den anderen, freilich bis jetzt noch recht wenig bekannten Carbonsäuren des Chinaldins zu beschaffen.

Bekanntlich ist es bisher trotz mannigfacher Versuche noch nicht gelungen, die Cinchoninsäure oder eine der anderen bekannten Chinolincarbonsäuren zu nitriren. Für den Ester der Chinaldin- β -carbonsäure, den wir zunächst diesen Untersuchungen unterzogen, konnten wir schon nach den ersten Versuchen constatiren, dass er zwar unter der Einwirkung von Salpetersäure allein auch nicht der Nitrirung zugänglich ist, dass aber bei der Verwendung eines Gemisches von conc. Salpeter- und Schwefelsäure diese Reaction verhältnissmässig leicht und glatt erfolgt.

Unsere späteren ausgedehnten Untersuchungen haben so dann gezeigt, dass dabei immer zwei recht beständige, isomere Mononitroderivate und zwar constant stets dieselben zwei Isomeren auch unter sonst recht verschiedenen Versuchsbedingungen entstehen. Wie endlich im Folgenden nachgewiesen wird, repräsentiren diese beiden Nitrirungsprodukte die ortho-Nitro- und die ana-Nitro-Verbindung des Chinaldin- β -carbonsäureesters, so dass also in diesem Falle die Nitrirung genau so verläuft wie bei dem einfachen Chinolin, ohne dass an der Orientirung der eintretenden Nitrogruppen, wie sie das Stickstoffatom des Chinolinkernes für sich ausübt, durch das gleichzeitige Vor-

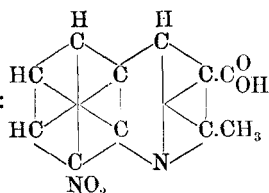
¹⁾ Vergl. Claus u. Neukranz, dies. Journ. [2] 44, 77 ff.

handensein des α -ständigen Methyls und der β -ständigen Carboxylestergruppe im Wesentlichen etwas geändert wird.

Zur Ausführung der Reaction selbst ist zu empfehlen, bei gewöhnlicher Temperatur den Ester nach und nach etwa dem 4—5fachen Gewicht des aus gleichen Theilen Salpetersäure und Schwefelsäure bestehenden Nitrirungsgemisches zuzumischen, die Reaktionsmasse noch ca. 1 Stunde lang sich selbst zu überlassen und sie sodann in das 5—6fache Volum Wasser einzutragen. Dadurch erleidet das Sulfat der *o*-Nitroverbindung, als der schwächeren Base, Dissociation und es scheidet sich, sicher wenn man ihr noch etwas Zeit lässt, vollständig die *ortho*-Isomere aus, während nach dem Abfiltriren dieses Niederschlages aus dem Filtrat die *ana*-Nitroverbindung, deren Sulfat mit Wasser nicht dissociirt, durch Ammoniak gefällt wird. — Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die beiden nitrirten Ester leicht rein in schönen Krystallen, die Orthoverbindung in etwas grösseren, glasglänzenden, hellgelblichen Säulchen mit dem Schmelzp. 137° , die *ana*-Isomere dagegen in mehr feinen, kleinen, aber ebenfalls ganz schwachgelblichen Nadelchen, die bei 126° schmelzen.

Im Ganzen wird bei normalem Verlauf der Nitrirung die Ausbeute durchschnittlich 85% der theoretischen Berechnung erreichen, und davon wird die *o*-Nitroverbindung im Allgemeinen 45%, der *ana*-Nitroester die übrigen 40% ausmachen.

Im Uebrigen ist es hier bei der Chinaldin- β -carbonsäure nicht nur die Form als Ester, an welche die Nitrirbarkeit geknüpft ist, sondern wir haben diese Säure auch als solche direct nitriren können. Dagegen hat sich die Cinchoninsäure auch bei neuerdings mit der freien Säure wiederholten Versuchen als der Nitrirung unzugänglich bewährt, während andererseits den Cinchoninsäureester zu nitriren, vor einiger Zeit Herrn Dr. Leuthäuser in meinem Laboratorium gelungen ist, freilich mit viel grösseren Schwierigkeiten und unter Bildung von nur einem Nitrirungsprodukt.

o-Nitrochinaldin- β -carbonsäure:

Die Verseifung des o-Nitroesters wird durch Säuren verhältnissmässig leicht bewirkt und erfolgt z. B. mittelst Salzsäure nicht nur beim Erhitzen im geschlossenen Rohr, sondern auch beim 2—3stündigen Erhitzen mit conc. Salzsäure im offenen Gefäss auf dem Wasserbad. Erscheint hiernach die bekannte Beständigkeit des Chinaldin- β -carbonsäureesters gegen verseifende Mittel durch den Eintritt einer Nitrogruppe in das Molekül (der ana-Nitroester zeigt im Wesentlichen das gleiche Verhalten) bemerkenswerth herabgesetzt, so gilt das doch nicht in gleicher Weise gegenüber den Alkalien. Beide Nitroester werden von wässrigen Laugen kaum angegriffen und von alkoholischer Lauge erst bei längerem Kochen verseift.

Hat man die Verseifung des Esters mittelst Salzsäure auf die eine oder andere Weise ausgeführt, so resultirt beim Erkalten der Lösung

das salzsaure Salz der Nitrochinaldin- β -carbonsäure, das in Wasser sehr schwer löslich ist und in gelben Nadeln ausfällt, die sich beim Erhitzen in der Capillare gegen 204° zersetzen.

Durch vorsichtiges Abstumpfen der Salzsäure mit Alkali erhält man die Säure, die in kaltem wie in heissem Wasser so gut wie unlöslich ist, als gelben, krystallinischen Niederschlag. Auch in kaltem Alkohol ist die Säure ziemlich wenig löslich, bedeutend leichter löst sie sich dagegen in heissem Alkohol, und aus letzterem krystallisirt man sie daher am besten um. Sie bildet glänzende, gelbliche Blättchen, die in der Capillare bei 196° unter völliger Zersetzung schmelzen.

Die eingehende Untersuchung dieser Säure und ihrer Salze etc. bleibt noch vorbehalten. Wir haben zunächst nur den Ester näher untersucht und das uns ausserdem zu Gebote stehende Material vor allen Dingen zu einigen, auf die Ortsbestimmung der Nitrogruppe gerichteten Versuchen verwendet.

In letzterer Hinsicht schien es sich von vornherein als der einfachste Weg zu empfehlen, durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Säure das entsprechende Nitrochinaldin darzustellen und dieses zu definiren, zumal gerade damals über die Nitrochinaldine und ihre Abkömmlinge von Dr. Buhl hier im Laboratorium eine Untersuchung aufgenommen war. Allein so einfach lässt sich die Abspaltung von Kohlensäure aus den Nitrochinaldin- β -carbonsäuren nicht erreichen und die gewöhnliche Methode, durch trockne Destillation der Säure mit Kalk, versagt vollkommen, insofern als Destillationsprodukt ein dunkelgefärbtes verharztes Oel mit eigenthümlichem, aminartigem Geruch entsteht, das auch deutlich Carbylaminreaction giebt, aus dem sich aber keine Spur einer nitrochinaldinartigen Substanz gewinnen lässt. Auch bei Abänderung der Versuchsweise, z. B. beim vorsichtigen Erhitzen des Natriumsalzes und anderer Salze mit anderen Basen konnte ein günstigeres Resultat nicht erhalten und die augenscheinlich tiefer greifende Zersetzung nicht vermieden werden. Dagegen gelang es endlich nach noch manchem vergeblichen Versuch, durch Erhitzen der freien Säure mit Schwefelsäure im Rohr, nach einer von Claus und Bücher¹⁾ bei einer anderen Gelegenheit empfohlenen Methode, die gewünschte Spaltung zu erzielen, und zwar auch erst, als die Reactionsverhältnisse so getroffen waren, dass 1 Grm. dieser Nitrochinaldincarbonsäure mit 20 Ccm. einer nur 10proc. Schwefelsäure einige Zeit im Rohre auf 150° erhitzt wurde. Während in allen früheren Versuchen, in denen höher erhitzt oder stärkere Schwefelsäure angewendet wurde, vollständige Zersetzung eingetreten war, wenigstens eine chinolinartige Base nicht gewonnen werden konnte, zeigte sich unter diesen Versuchsbedingungen erst, wie erwähnt, der gewünschte Erfolg. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich starker Druck, indem Ströme von Kohlensäure entwichen, und der Inhalt der Röhre erschien als dunkelbraun gefärbte, aber klare Flüssigkeit. Nach dem Uebersättigen der stark schwefelsauren Lösung mit Alkali wurde mit Aether ausgeschüttelt und aus der abgehobenen ätherischen Lösung durch Eindunsten zunächst eine braune, krystallisirte Masse erhalten. Diese lieferte beim Umkrystal-

¹⁾ Ber. 20, 1622.

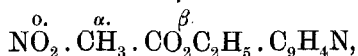
lisiren schliesslich hellgelbe, kleine Nadeln, welche bei 137° schmelzen, mit Wasserdampf nicht flüchtig sind, auch nicht gut sublimirbar erscheinen, da sie immer im Sublimationsgefäss zu einer strahlig erstarrenden Masse schmelzen, und die überhaupt in allen Beziehungen die Eigenschaften des auch auf andere Weisen gewonnenen

o-Nitrochinaldines zeigen, wie dasselbe vor Allem auch synthetisch aus dem o-Nitroanilin neuerdings im hiesigen Laboratorium von Dr. Buhl¹⁾ dargestellt worden ist.

Hiernach kann es also keinem Zweifel unterliegen, dass in der That das aus der Nitrirungsflüssigkeit schon beim Verdünnen mit Wasser sich ausscheidende Nitroprodukt der

o-Nitrochinaldin- β -carbonsäureester ist, und als interessant ist wohl zu bemerken, dass dieser Ester und das ihm zu Grunde liegende o-Nitrochinaldin genau den gleichen Schmelzp., 137° , haben.

Der o-Nitrochinaldin- β -carbonsäureester:



bildet aus Alkohol krystallisirt, wie bereits erwähnt, glasglänzende, schwach gelblich gefärbte, prismatische Säulen, die bei 137° schmelzen. Er ist in kaltem Wasser unlöslich und löst sich auch in kochendem Wasser nur wenig auf, dagegen wird er von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform reichlich und leicht aufgenommen, während Petroläther nur geringes Lösungsvermögen zeigt.

Bei den Elementaranalysen ergaben sich folgende Zahlen:

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$:	Gefunden:
C	60,0	60,6 %
H	4,6	5,0 „
N	10,7	10,3 „

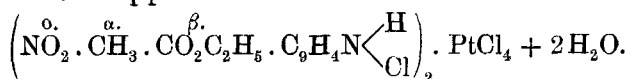
Alle die verschiedenen Versuche, diesen nitrirten Ester mit Jodmethyl zu einem Additionsprodukt zu vereinigen, bei denen die Componenten längere Zeit und zuletzt bis auf 150° im Rohr erhitzt wurden, haben zu dem Resultat geführt, dass er ein Jodmethylat zu bilden nicht vermag.

¹⁾ Hermann Buhl, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1897.

Könnte man in dieser Beobachtung — unter Bezugnahme auf die wiederholt so oft bestätigte Erfahrung, dass in Orthostellung nitrirten Chinolinabkömmlingen die Fähigkeit, Jodmethyl, überhaupt Halogenalkyle zu addiren, allgemein abgeht — noch einen weiteren besonderen Beweis dafür erblicken wollen, dass in diesem Präparat wirklich die o-nitrierte Verbindung vorliegt, so sei demgegenüber gleich hier darauf hingewiesen, dass auch das zweite Nitrirungsprodukt, das aus dem Chinaldin- β -carbonsäureester entsteht und das, wie weiter unten nachgewiesen, die ana-Nitroverbindung ist, ein Jodmethylat zu bilden ebenfalls nicht im Stande ist, dass also in diesem Falle der nitrierte Chinaldin- β -carbonsäureester auch noch aus einem anderen Grund, als dem, welchen die Orthoständigkeit der Nitrogruppe am Chinolinkern bildet, die Addition von Halogenalkyl verhindert ist.

Von den Salzen des o-Nitroesters, die, wie schon bei der Beschreibung seiner Darstellung hervorgehoben wurde, sehr leicht der Dissociation unterliegen, haben wir bisher untersucht allein das

Platindoppelsalz:

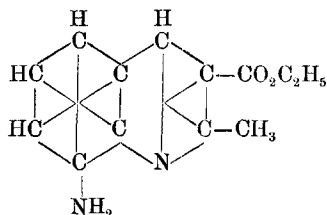


Man erhält diese Verbindung als orangegelben, schweren, krystallinischen Niederschlag beim Versetzen einer salzsauren Lösung des o-Nitroesters mit Platinchloridlösung. Grössere Krystalle sind auch beim Umkrystallisiren aus heisser Salzsäure nur schwierig zu gewinnen.

Beim Erhitzen in der Capillare beginnt das Salz gegen 175° sich zu bräunen und zersetzt sich völlig bei 195° . — Die Krystalle enthalten 2 Mol. Krystallwasser, die sie beim Erhitzen auf 120° vollständig abgeben.

Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_8\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
H_2O	3,71	3,74 %.
Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_8\text{PtCl}_6$:		Gefunden:
Pt	20,89	20,89 %.

o-Amidochinaldin-
 β -carbonsäureester:



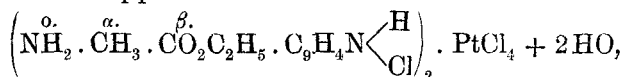
Bei den ersten Reductionsversuchen, die mit dem o-Nitroester nach der gewöhnlichen Methode mittelst Zinnchlorür und conc. Salzsäure ausgeführt wurden, ergaben sich im Ganzen wenig befriedigende Resultate, wohl hauptsächlich wegen der immer mit dem Ausfällen des Zinnes durch Schwefelwasserstoff verbundenen Verluste, die gerade in diesem Falle nicht leicht zu vermeiden scheinen. Die Ausbeuten an dem aus Alkohol in Nadelchen krystallisirenden und bei 98° schmelzenden, in dieser Form jedenfalls reinen Reductionsprodukt waren stets unverhältnissmässig gering. — Da bei einer folgenden Reduction, zu welcher die Methode mit Eisenpaste unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig in Anwendung kam, eine bedeutend bessere Ausbeute herauskam, so haben wir uns von da an zur Gewinnung unserer Amidoverbindung nur noch dieser eben so einfachen wie bequemen Methode bedient und wir können bestätigen, dass dieselbe, wenn man in der einzelnen Operation nicht mehr als 5 Grm. auf einmal verarbeitet, stets ein günstiges Resultat gewinnen lässt.

Das durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle entfärbte Reductionsprodukt krystallisirt aus der heissen Lösung nach Zugabe der passenden, eben eine Trübung erzeugenden Menge Wasser rein in schönen, glasglänzenden, kaum gelb gefärbten, spröden Nadeln oder Säulchen, die bei 99° schmelzen. In heissem Wasser sind sie löslich, leichter lösen sie sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, und auch in heissem Petroläther wenigstens sind sie mässig löslich.

Eine Stickstoffbestimmung führte zu folgendem Ergebniss:

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_2$:		Gefunden:
N	12,16	11,87 %.

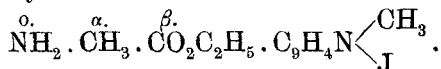
Platindoppelsalz:



fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung des Esters mit Platinchlorid als orangegelber Niederschlag, der sich in kochender Salzsäure löst und aus dieser Lösung in feinen, gelbrothen, meist zu Büscheln vereinigten Nadelchen erhalten wird. — Das Platindoppelsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser, die es bei 120° abgibt; beim Erhitzen in der Capillare erleidet es bei 190° Zersetzung. Die Resultate der Analysen sind folgende:

	Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
H ₂ O	3,96	4,02 %.
	Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{PtCl}_6$:	Gefunden:
Pt	22,38	22,42 %.

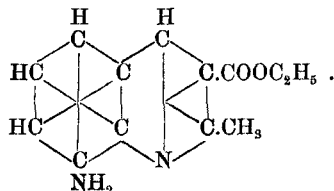
Jodmethylat des o-Amidoesters:



Diese Verbindung bildet sich leicht beim 3—4stündigen Erhitzen der Componenten im Rohr auf 70°—80°; nach dem Reinigen, feine, gelb bis schwach röthlich gefärbte Nadeln, die in Alkohol leichter löslich sind als in Wasser; beim Erhitzen in der Capillare zersetzen sie sich bei 170°.

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$:	Gefunden:
J	34,1	33,9 %.

o-Amidochinaldin-
 β -carbonsäure:



Diese Säure wurde sowohl aus dem o-Amidoester durch Verseifen mit Salzsäure (3—4stündiges Erhitzen im Rohr auf 150°), wie auch aus der o-Nitrosäure durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure gewonnen. In beiden Fällen — im letzteren Fall nach dem Ausfällen des Zinnes durch Schwefelwasserstoff — erhält man zunächst das in Wasser ziemlich

leicht lösliche, salzsaure Salz der Amidosäure, aus dessen rothgelber Lösung man die letztere durch vorsichtiges Neutralisiren der Salzsäure mit Natron ausfällt. Ist bei dieser Zerlegung des salzsauren Salzes zu viel Natronlauge zugegeben, so hat dieser, über die Neutralisation der Salzsäure hinaus zugesetzte Ueberschuss eine entsprechende Menge der Amidosäure als Natriumsalz aufgelöst, und aus dem Filtrat der zuerst ausgeschiedenen Säure fällt nun auf vorsichtigen Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure eine neue Menge desselben Präparates aus.

Die o-Amidochinaldin- β -carbonsäure krystallisirt beim schnellen Erkalten aus den alkoholischen Lösungen in strohgelben, feinen, verfilzten Nadelchen, beim langsamen Auskrystallisiren bildet sie intensiver gelbe, glasglänzende Säulchen. Beide Formen schmelzen bei 230° unter vollständiger Zersetzung, nachdem sie gegen 220° angefangen hatten sich zu bräunen. — In Wasser ist die o-Amidosäure unlöslich, in Alkohol löst sie sich leicht, weniger leicht in Benzol, noch schwerer in Chloroform und unlöslich ist sie in Petroläther.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2$:	Gefunden:
C	65,34	65,11 %
H	4,95	4,82 „

Zur weiteren Definition dieser Säure wurde ihr

Silbersalz: $NH_2 \cdot \overset{\alpha.}{CH_3} \cdot \overset{\beta.}{CO_2} Ag \cdot C_9H_4N$,
 durch Fällen der Lösung des neutralen Natriumsalzes¹⁾ mit Silbernitrat dargestellt und durch Umsetzung mit Jodäthyl in den Ester wieder übergeführt. Es gelingt das in der That leicht, wenn man nur die genau dem Silbergehalt äquivalente Menge Jodäthyl unter Vermeidung eines jeden Ueberschusses zur Reaction bringt und die letztere durch etwa dreistündiges Erhitzen der Ingredientien auf 70° — 75° im Rohr zum Vollzug bringt. Es resultirt der oben (S. 380) beschriebene Aethyl-ester vom Schmelzp. 99° .

Das Silbersalz selbst fällt als dicker, weisser Niederschlag,

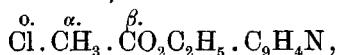
¹⁾ Diese wurde erhalten durch Sättigen einer verdünnten Natronlauge mit der Säure, solange sich noch von derselben beim Erwärmen auflöste.

der sich bemerkenswerth lichtbeständig zeigt und in Wasser unlöslich ist. Eine Silberbestimmung liess finden:

	Berechnet für $C_{11}H_9N_2O_3Ag$:	Gefunden:
Ag	34,9	34,83 %.

Indem wir uns die weitere Untersuchung der beschriebenen Säuren vorbehalten, sei nur noch kurz angeführt, dass wir in einer vorläufigen Untersuchung die Diazotirung des o-Amidorestes in dem o-Amidoester vollzogen und durch Umsetzung mit Kupferchlorür Chlor an die Stelle der Amidogruppe eingeführt haben.

Der auf diese Weise dargestellte
o-Chlorchinaldin- β -carbonsäureester:

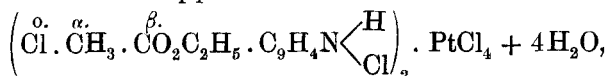


krystallisirt nach dem Reinigen aus Alkohol in glänzenden, kaum gefärbt erscheinenden Blättchen, die bei 92° schmelzen. In Aether, Benzol und Chloroform ist er leicht löslich, wird dagegen auch von heissem Wasser nur in sehr geringer Menge, und auch von Petroläther nur beim Erwärmen aufgenommen. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}ClNO_2$:	Gefunden:
C	62,6	62,52 %
H	4,8	4,98 „
Cl	14,2	14,15 „.

Die basischen Eigenschaften dieses o-gechlorten Esters sind nur gering. Zwar bildet er mit den stärkeren Mineralsäuren Salze, dagegen vermag er nicht, mit Jodmethyl sich zu einem Additionsprodukt zu vereinigen, wenigstens sind alle unsere Versuche, in der üblichen Weise durch längeres (selbst mehrtägiges) Erhitzen im geschlossenen Rohr unter Steigerung der Temperatur bis auf 150° das Jodmethylat zu erhalten, erfolglos geblieben, insofern stets wieder der unveränderte Ester vom Schmelzp. 92° zurückgewonnen wurde.

Das Platindoppelsalz:



fällt als gelbes, schweres Pulver aus der Lösung des Esters in conc. Salzsäure auf Zusatz von Platinchloridlösung; es

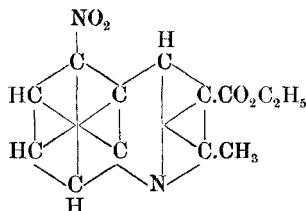
scheint nur schwierig aus heisser Salzsäurelösung zu krystallisiren. Beim Erhitzen in der Capillare beginnt das trockne Präparat gegen 190° sich dunkel zu färben und zersetzt sich bei 205° .

Berechnet für $C_{28}H_{28}Cl_2N_2O_4 \cdot PtCl_6 4H_2O$:	Gefunden:
H_2O 7,3	7,1 %.
Berechnet für $C_{26}H_{26}Cl_2N_2O_4 \cdot PtCl_6$:	Gefunden:
Pt 21,6	21,8 %.

Auch die

o-Chlorchinaldin- β -carbonsäure: $Cl \cdot CH_3 \cdot \overset{\alpha}{CO_2H} \cdot \overset{\beta}{C_9H_4N}$, haben wir durch Verseifen des Esters mit conc. Salzsäure dargestellt. Es genügt hierzu 2—3ständiges Erhitzen auf dem Wasserbad und man erhält die Säure aus der salzsauren Lösung beim Abstumpfen der Salzsäure mit Alkali als einen gelben, nach dem Trocknen pulverigen Niederschlag, der bei 215° schmilzt. Unlöslich in kaltem Wasser, ist die Säure schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform etc. und krystallisirt aus Alkohol, in dem sie sehr leicht löslich ist, nach mässiger Verdünnung mit Wasser in kleinen, gelben Nadelchen, deren Schmelzpunkt sich zu 216° bestimmt.

ana-Nitrochinaldin- β -carbonsäure:



Für die Darstellung dieser Säure durch Verseifung des ihr entsprechenden, zweiten Nitirungsproduktes aus Chinaldin- β -carbonsäureester gilt genau das oben (S. 376) über die Verseifung des o-Nitroesters Gesagte: Auch hier verseift man am besten mit Salzsäure im offenen Gefäß bei Wasserbadtemperatur und erhält dann als in Wasser lösliche Verbindung

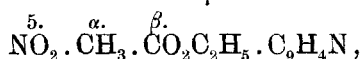
das salzsaure Salz der ana-Nitrochinaldin- β -carbonsäure

in schönen, gelbrothen, leicht rein zu gewinnenden, säulen-

förmigen Krystallen, die beim Erhitzen im Capillarrohr bei 215° unter vollständiger Zersetzung schmelzen, nachdem sie bereits gegen 210° sich zu bräunen begonnen hatten. — Durch Zersetzen dieses Salzes mit Alkali erhält man die Säure selbst als einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der, in kaltem wie in heissem Wasser nahezu gleich unlöslich, am besten aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird, aus welcher Lösung die Säure in schönen, gelben, glänzenden, festen Nadeln anschießt, deren Schmelzp. bei 236° liegt.

Die Ortsbestimmung für die Nitrogruppe in dieser Säure habe ich erst nachträglich in Gemeinschaft mit Dr. Buhl ausführen können. — Auch in diesem Falle bedienten wir uns wieder, um die Carboxylgruppe in Form von Kohlensäure abzuspalten, des Claus-Bücher'schen Verfahrens und fanden auch für diesen Fall wieder die günstigsten Versuchsbedingungen derart, dass 1 Grm. der Nitrocarbonsäure mit 20 Ccm. 10procent. Schwefelsäure einige Stunden lang im Rohr auf 150° erhitzt wurde. Die nach beendigter Reaction aus der dunkelbraunen Schwefelsäurelösung mittelst Alkali gefällte Base zeigte sich nach ihrer Reinigung in jeder Hinsicht als identisch mit dem ana-Nitrochinaldin. Farblose, glänzende, lange Nadeln, bei 82° schmelzend und namentlich dadurch charakterisirt, dass sie leicht mit Wasserdampf von gewöhnlicher Spannung flüchtig sind.

Der ana-Nitrochinaldin- β -carbonsäureester:



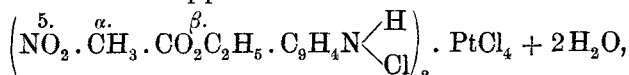
krystallisirt in glänzenden, feinen, ganz schwachgelb erscheinenden Nadelchen, die bei 126° schmelzen. In kaltem Wasser unlöslich, ist er in heissem Wasser etwas, in Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform leicht löslich, wird aber von Petroläther nur in geringer Menge auch in der Wärme aufgenommen.

Bei den Elementaranalysen ergaben sich folgende Zahlen:

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$:	Gefunden:
C	60,0	60,2 %
H	4,6	4,9 „
N	10,7	10,5 „

Offenbar besitzt der ana-Nitroester noch etwas ausgesprochenere basische Eigenschaften, wie die isomere o-Nitroverbindung, denn während die letztere aus ihren sauren Lösungen schon durch Verdünnen mit Wasser ausgeschieden wird, tritt das Gleiche in so prononcirt Weise bei dem ana-Nitroester nicht ein, und wenigstens um aus ihrer salpeterschwefelsauren Lösung gefällt zu werden, verlangt diese ana-Verbindung schon ein Abstumpfen der Säuren durch Ammoniak. Andererseits aber zeigt sich, wie bereits oben erwähnt, doch auch der ana-Nitroester in seinen basischen Functionen so weit abgeschwächt, dass er mit Halogenalkylen, selbst mit Jodmethyl, eine additionelle Verbindung zu bilden nicht mehr im Stande ist. Alle unsere Bemühungen, ein solches Produkt zu erzielen, verliefen resultatlos.

Das Platindoppelsalz:



erscheint etwas mehr röthlich gefärbt als die isomere Verbindung des o-Nitroesters. Es krystallisirt aus heisser Salzsäure in feinen Nadelchen, die beim Erhitzen im Capillarrohr gegen 232° sich zersetzen.

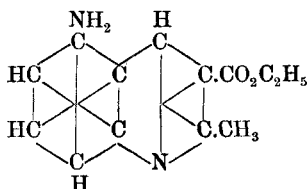
Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_8\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$:
 H_2O 3,7

Gefunden:
 3,34 %.

Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_8\text{PtCl}_6$:
 Pt 20,89

Gefunden:
 20,87 %.

ana-Amidochinaldin- β -carbonsäureester:

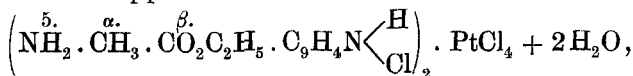


Auch die Darstellung dieser Verbindung durch Reduction des Nitroesters gelingt sehr gut und glatt bei Anwendung der Eisenpaste-Methode. — Der ana-Amidoester krystallisirt aus Alkohol in wohlausgebildeten, glänzenden, langen Nadeln, die kaum gefärbt immer einen Stich ins Grünliche haben und bei 110° schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung liess folgendes Resultat finden:

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
N	12,16	11,95 %.

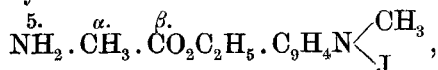
Platindoppelsalz:



wird durch Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung des ana-Amidoesters in Salzsäure als rothoranger Niederschlag gefällt, der beim Erwärmen mit Wasser beständiger als das isomere Doppelsalz des o-Amidoesters erscheint. Aus heisser Salzsäure umkrystallisirt, bildet er schöne rothe Nadeln, die sich beim Erhitzen in der Capillare bei 224° , nach vorher eingetretener intensiver Braunfärbung, vollständig zersetzen. Sie enthalten gleichfalls 2 Mol. Krystallwasser.

	Berechnet für $C_{28}H_{30}N_4O_4PtCl_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
H ₂ O	3,96	3,91 %.
	Berechnet für $C_{28}H_{30}N_4O_4PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	22,6	22,96 %.

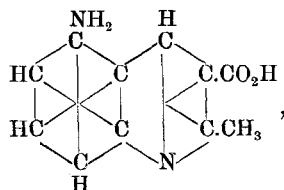
Jodmethylat des ana-Amidoesters:



entsteht ebenfalls sehr leicht durch directen Zusammentritt der beiden Componenten, am besten und glattesten, wenn man sie im Rohr auf 70° — 80° erhitzt. Die Verbindung ist leichter in Wasser löslich als das isomere o-Amidoester-Jodmethylat und krystallisirt in rothen Nadeln, die unter völliger Zersetzung bei 198° — 200° schmelzen. — Bei der Analyse wurde gefunden:

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$:	Gefunden:
J	34,1	33,98 %.

Auch die
ana-Amidochinaldin-
 β -carbonsäure:



haben wir durch Verseifen ihres Esters mit Salzsäure dargestellt. Wie bei dem Verseifen des o-Amidoesters verläuft auch

die Hydrolyse vollkommen glatt bei Wasserbadtemperatur im offenen Gefäss. Die genau in der oben beschriebenen (S. 381) Weise gewonnene Säure bildet ein orangegelbes, aus glänzenden Blättchen bestehendes Krystallpulver, das beim Erhitzen im Capillarrohr gegen 260° anfängt, sich intensiv zu bräunen und bei 275° unter vollständiger Zersetzung schmilzt. Wie ihre o-Isomere ist die Säure leicht löslich allein in Alkohol, von Aether, Benzol, Chloroform wird sie nur wenig aufgenommen und in Petroläther ist sie ebenso, wie in Wasser, so gut wie unlöslich. — Auch über diese Verbindungen werden die Untersuchungen fortgesetzt.

Zum Schluss sei hier anhangsweise noch eine Reaction kurz angeführt, deren Ausführung wir nach einer langen Reihe von fehlgeschlagenen Versuchen schon als unmöglich aufzugeben im Begriffe waren, als uns ihre Realisirung schliesslich noch in überraschender Weise geglückt ist. — Es ist dieses die Umsetzung des Chinaldin- β -carbonsäureesters mit Ammoniak, also die Darstellung des

Chinaldin- β -carbonsäureamids.

Bei den ersten Versuchen, die mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Ammoniakgas in absolutem Alkohol vorgenommen wurden, ergab sich, dass beim Erhitzen im Autoclaven, auch wenn die Temperatur bis auf 270° gesteigert wird, eine Einwirkung dieser Ammoniaklösung nicht stattfindet, sondern dass immer wieder der unveränderte Ester mit dem Schmelzp. 71° aus dem Versuch hervorgeht.

Als bei einer zweiten Versuchsreihe sodann wässrige Ammoniaklösungen der verschiedensten Concentrationen unter den verschiedensten Umständen und Versuchsbedingungen zur Anwendung gebracht wurden, da stellte sich als Gesamtergebniss heraus, dass auch mit wässrigem Ammoniak beim Erhitzen im Autoclaven unterhalb 160° eine Einwirkung nicht vor sich geht, dass diese erst erfolgt, wenn mit concentrirtem Ammoniak auf 180° erhitzt wird, dass aber, wenn eine Einwirkung eintritt, diese immer gleich in der Bildung des Ammoniumsalzes besteht und also in diesem Falle nur die bei 234°

schmelzende Säure gebildet ist. — Versuche, das trockne Ammoniaksalz durch Erhitzen in das Amid überzuführen, sind gleichfalls aussichtslos, da wenigstens bei gewöhnlichen Druckverhältnissen dieses Salz schon im Trockenschrank bei 100° — 105° sein Ammoniak abgibt und in die freie Säure übergeht.

Während hiernach durch Erwärmen die Amidbildung auf dem Wege der Umsetzung des Esters mit Ammoniak nicht erreicht werden kann, erfolgt dieselbe bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur, wenn der Ester mit der nöthigen Menge genügend conc. Ammoniaklösung längere Zeit in Berührung bleibt. — Lässt man z. B. 5 Grm. Ester, feingepulvert, mit ungefähr 100 Ccm. höchst conc. Ammoniak in einer gut verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur, noch besser bei 40° bis 50° , stehen, nur von Zeit zu Zeit tüchtig die Flasche durchschüttelnd, so beobachtet man nach einigen Wochen, dass unverkennbar zwischen dem Esterpulver schillernde, feine Krystallfitterchen vorhanden sind, in die sich mit der Zeit das sämmtliche Pulver verwandelt, so dass unter günstigen Umständen nach 6—8 Wochen die Umsetzung vollendet ist. Allerdings geht niemals aller Ester nur in Amid über, sondern meistens ist der grössere Theil des Esters zu Ammoniumsalz umgesetzt.

Immerhin bietet es bei der verhältnissmässig leichten Beschaffbarkeit des Chinaldin- β -carbonsäureesters keine unüberwindliche Schwierigkeit, auf diesem Wege grössere Mengen des β -Carbonsäureamids zu gewinnen, um diese interessante Substanz der weiteren Untersuchung zugänglich zu machen.

Es ist dieses im Laufe des letzten Jahres in meinem Laboratorium von Hrn. Mahr ausgeführt worden, und wir werden in einer folgenden Abhandlung über die bezüglichen Untersuchungen Mittheilung machen können, die sich namentlich auch auf das aus dem Säureamid durch Eliminirung der Carbonylgruppe mittelst der Hofmann'schen Reaction dargestellte β -Amidochinaldin, das erste bekannt gewordene β -Amidoderivat des Chinolins, erstrecken.

Freiburg i. B., Mitte November.
