

schliessen muss, dass sich diese Körper fast nur durch ihre Zusammensetzung und ihren Schmelzpunkt von den entsprechenden Körpern, welche sich von der Zimmtsäure ableiten, unterscheiden. Uebrigens wurde ja schon durch Einwirkung von Aceton und Kalilauge auf *o*-Nitro-*m*-Toluylaldehyd der *m*-Methylindigo dargestellt.

München, im März 1887.

**258. R. Schmitt und F. Engelmann: Ueber Orthooxychinolincarbonsäure.**

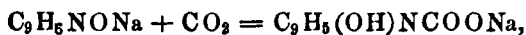
(Eingegangen am 15. April.)

Durch die Einwirkung von Kohlensäure bei höherer Temperatur und unter starkem Druck wird das Natriumphenolat quantitativ in Natriumsalicylat umgesetzt, wie dieses der Eine von uns vor einiger Zeit feststellte (Diese Berichte XVIII, 439, R.). Der glatte Verlauf dieser Reaction veranlasste uns zu versuchen, ob auf die gleiche Weise auch die Natriumchinophenolate in die Oxychinolincarbonsäuren überzuführen seien. Die in dieser Richtung zunächst mit dem Orthooxychinolinnatrium angestellten Versuche führten zu folgenden Resultaten.

Das *o*-Oxychinolin stellten wir nach der ergiebigen Methode von Skraup dar (Monatshefte III, 538) und das Natronsalz desselben, indem wir in einer alkoholischen Natronlauge von bestimmtem Gehalt die äquivalente Menge von *o*-Oxychinolin auflösten und dann auf dem Wasserbad zur Trockne verdampften. Das Salz krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen, tiefgelben Blättchen. Dasselbe wurde bei 120° im Wasserstoffstrom so lange getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand.

Zunächst versuchten wir nun die Darstellung der Oxychinolincarbonsäure nach der Kolbe'schen Methode, gelangten aber zu keinem Resultat, denn das *o*-Oxychinolinnatrium wird weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei allmählichem Erhitzen bis 200° im Kohlensäurestrom irgendwie verändert. Selbst als das trockene Salz in einem Autoclaven mit einem Ueberschuss von flüssiger Kohlensäure auf 120° erhitzt wurde, trat keine Reaction ein, wohl aber vollzog sich die Umwandlung des Oxychinolinnatriums in das oxychinolincarbonsaure Natrium, so bald der Autoclav 7—8 Stunden auf 140—150° erhitzt wurde.

Die Reaction verläuft vollständig quantitativ nach der Gleichung:



ein Molekül Oxychinolinnatrium bindet genau ein Molekül Kohlensäure, dabei geht die gelbe charakteristische Farbe des ursprünglichen Salzes in eine grauweiße über.

Um zur reinen Oxychinolincarbonsäure zu gelangen, wird das Natronsalz in mässig verdünnte Salzsäure eingetragen und durch Erwärmen gelöst, beim Erkalten krystallisirt die salzsaure Verbindung in langen, glänzenden Nadeln aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salzsäure erhält man das Chlorhydrat der Oxychinolincarbonsäure vollkommen rein.

Wird das abfiltrirte und abgepresste Salz mit viel reinem Wasser angerührt, so spaltet sich die Salzsäure sofort ab und die freie Säure bleibt als krystallinisch gelbe Masse im Wasser suspendirt, beim Erwärmen löst sich dieselbe in dem schwachsauren Wasser leicht auf oder krystallisirt beim Erkalten in zolllangen, gelben Prismen aus, welche abfiltrirt oder ausgefällt vollkommen rein sind.

Die Oxychinolincarbonsäure enthält ein Molekül Krystallwasser, welches sie bei 100° vollständig verliert, dabei geht die sattgelbe Farbe in ein mattes Gelb über.

1.4807 g verloren 0.130 g = 8.77 pCt. Wasser.

0.905 g » 0.081 g = 8.86 » »

$C_7H_5(OH)NCOOH + H_2O$  verlangt 8.82 pCt. Wasser.

Die Verbrennung und Stickstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Säure ergaben 63.36 pCt. Kohlenstoff, 3.84 pCt. Wasserstoff und 7.59 pCt. Stickstoff, während sich aus der obigen Formel 63.48 pCt. Kohlenstoff, 3.70 pCt. Wasserstoff und 7.41 pCt. Stickstoff berechnen.

Die Oxychinolincarbonsäure ist in kaltem Wasser, Alkohol und Benzol nur wenig löslich, leichter in den kochenden Flüssigkeiten, namentlich in heissem Alkohol, beim Erkalten scheidet sie sich in kleinen, mikroskopischen Prismen ab. Gut ausgebildete Krystalle erhält man nur, wenn das trockene salzsaure Salz mit viel Wasser angerührt wird, beim Erwärmen tritt dann, wie oben erwähnt, Lösung ein und beim Erkalten schießt die freie Säure in langen gelben Prismen an. Alle Lösungen besitzen eine tiefgelbe Farbe. Mit Eisenchlorid färbt sich die wässrige Lösung violett-roth bis tiefbraun, und diese Färbung verändert sich nicht durch Säuren oder Sodalösung. Durch Eisenvitriol wird die gelbe Farbe der Lösung nicht verändert.

Wird die wasserfreie Substanz in einem offenen oder auch geschlossenen Capillarröhrchen im Oelbad vorsichtig erhitzt, so beginnt bei 235° unter Gasentwicklung eine theilweise Verflüssigung. Die Säure verschwindet vollständig bis auf einen kleinen braunen Anflug aus dem erhitzten Theil des Capillarrohrs, so bald die Temperatur auf 239° steigt, und in dem oberen aus dem Oelbad hervorragenden Stück des Röhrchens sammeln sich Oeltropfen an, welche beim Erkalten zu strahligen weissen Krystallen erstarren. Letztere schmelzen

nunmehr bei 74—75° und zeigen alle Reactionen des *o*-Oxychinolins. Es zerlegt sich demnach die Säure zwischen 235—239° glatt auf in Kohlensäure und Oxychinolin.

Durch die Färbung mit Eisenchlorid und ihr Verhalten in der Hitze unterscheidet sich unsere Säure sowohl von der  $\alpha$ -Oxycinchoninsäure, welche H. Weidel und Cobenzel aus ihrer  $\alpha$ -Sulfocinchoninsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat (Monatshefte I, 884), als auch von derjenigen *o*-Oxychinolincarbonsäure, die Lippmann & Fleissner durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf *o*-Oxychinolinkalium in alkalischer Lösung gewonnen haben (Diese Berichte XIX, 2468). Die wässrigen Lösungen dieser beiden Säuren werden von Eisenchlorid grün gefärbt, der Schmelzpunkt der Weidel'schen Säure liegt bei 254—256°, während die Lippmann'sche im geschlossenen Rohr bei 280° schmilzt. Es scheint demnach, als ob unsere Säure mit den beiden nur isomer wäre. Wir sind im Augenblick mit der Untersuchung der meistentheils gut krystallisirenden Salze, die unsere *o*-Oxychinolincarbonsäure sowohl mit Basen, als auch mit den meisten Säuren bildet, beschäftigt, um ihre Eigenschaften genauer zu fixiren, und hoffen durch ein weiteres Studium über die Constitution derselben auch Aufschluss zu erhalten.

Zunächst hat uns die Leichtigkeit, mit welcher die Säure 4 Atome Wasserstoff bindet, veranlasst, diese Reaction zu verfolgen. Kocht man das *o*-Oxychinolincarbonsäure-Chlorhydrat mit Zinn und Salzsäure, so fällt sofort beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit das  $C_9H_9(OH)NCOOH \cdot HCl$  vollständig zinnfrei aus. Dasselbe lässt sich aus viel Wasser umkrystallisiren, es bildet kurze, dicke Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten.

0.4856 g lieferten 0.2995 g Chlorsilber = 15.36 pCt. Chlor, während die obige Formel 15.46 pCt. Chlor verlangt.

Zersetzt man die wässrige Lösung des Tetrahydro-*o*-Oxychinolincarbonsäure-Chlorhydrats quantitativ mit Natriumcarbonat, so fällt sofort die äusserst schwerlösliche freie Säure in kleinen, farblosen Prismen mit charakteristischer schiefer Endfläche aus. Die Analyse der freien hydrirten Säure ergab 61.85 pCt. Kohlenstoff und 6.00 pCt. Wasserstoff, während die Zusammensetzung  $C_9H_9(OH)NCOOH$  62.17 pCt. Kohlenstoff und 5.70 pCt. Wasserstoff verlangt.

Die Tetrahydro-*o*-Oxychinolincarbonsäure haben wir weiter in die Methyl-Trihydro-Oxychinolincarbonsäure übergeführt, dieses gelingt ziemlich leicht, sobald man die hydrirte Säure mit der entsprechenden Menge Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr einige Zeit auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisirt das Jodhydrat sofort aus, durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol wird es als eine rein weisse Krystallmasse erhalten. Dasselbe ist löslich in Wasser, und versetzt man die wässrige Lösung des Jodhydrats

mit einer concentrirten Lösung von essigsauerm Natrium, so fällt die Methyltrihydroxychinolincarbonsäure nach kurzer Zeit aus, je nach der Concentration, sofort in farblosen Prismen aus. Die methylierte Säure unterscheidet sich wesentlich von der tetrahydrirten durch ihre leichte Löslichkeit in heissem Wasser und Alkohol, sie lässt sich daher aus beiden leicht umkrystallisiren. Dieselbe bindet 2 Mol. Krystallwasser, bei 100° wird sie wasserfrei. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure liegt bei 211°.

0.7720 g lufttrockner Substanz verloren bei 100° 0.112 g = 14.57 pCt. Wasser.

Die Zusammensetzung  $C_{10}H_8(OH)N < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ COOH \end{smallmatrix} + 2aq$  verlangt 14.81 pCt. Verlust.

0.3137 g wasserfreie Säure lieferten bei der Verbrennung 63.41 pCt. Kohlenstoff und 6.66 pCt. Wasserstoff, während aus der Formel sich 63.71 pCt. Kohlenstoff und 6.28 pCt. Wasserstoff berechnen <sup>1)</sup>.

Dresden, im April. Organ. Laboratorium des Polytechnikums.

## 259. C. Graebe: Berichtigung in Betreff der Mittheilung über Acenaphten.

(Eingegangen am 12. April.)

In der kürzlich in diesen Berichten veröffentlichten Mittheilung über Acenaphten ist ein Schreibfehler stehen geblieben, auf den ich nicht versäumen will, aufmerksam zu machen, da er den Sinn ganz verändert. Auf Seite 658, Z. 5 v. u. sollte an Stelle von Phtalimid das Wort Naphtalimid stehen. Die neue basische Verbindung, welche Veiblon und ich erhalten haben und für welche die Seite 659 gegebene Formel als möglich hingestellt wurde, ist das Reductionsproduct des Nahtalimids und ist vollkommen verschieden von dem von Gabriel aus Phtalimid erhaltenen Phenylisochinolin.

<sup>1)</sup> Die Darstellung der o-Oxychinolincarbonsäure haben wir schon im Mai v. J. durchgeführt. Die Salicylsäure-Fabrik vorm. F. v. Heyden in Radebeul liess sich die Darstellungsmethode patentiren und stellte schon im September bei der vorjährigen Naturforscher-Versammlung eine grössere Quantität schön krystallisirter Säure aus.  
R. Schmitt.