

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 = 86.01 pCt. Brom, während sich 85.71 pCt. berechnen.

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

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

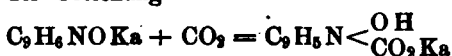
(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

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.

20 g hatten statt 4.8 g 5.0 g Kohlensäure und 52 g hatten statt 12.5 g 11.5 g Kohlensäure aufgenommen.

Das Reactionsproduct löst sich leicht in Wasser, und beim vorsichtigen Zusatz von Salzsäure fällt die *p*-Oxychinolincarbonensäure als weisse, flockige Masse aus, die sich beim Erwärmen in überschüssiger Salzsäure wieder auflöst, und beim Erkalten schießt dann das Chlorhydrat der Säure in langen Nadeln an. Dieses Verhalten entspricht ganz dem der *o*-Oxychinolincarbonensäure auch insofern, als das salzsaure Salz sich in mässig verdünnter, heisser Salzsäure leicht umkrystallisiren lässt und beim Behandeln mit warmem Wasser die Salzsäure sich völlig abspaltet.

Auf diese Weise gelangten wir auch hier sehr leicht zur vollkommen reinen Säure.

Paraoxychinolincarbonensäure

lässt sich aus viel heissem Wasser umkrystallisiren, sie scheidet sich aber nur in gelblichweissen Flocken ab, die aus mikroskopischen Prismen bestehen. Wie in heissem Wasser ist sie auch in Alkohol, Aether und Benzol sehr schwer löslich. Deshalb bietet das Verhalten des Chlorhydrats den einfachsten Weg zur Reinigung der Säure. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid entschieden roth, sie zersetzt sich unter Schmelzung bei 203—204° glatt in *p*-Oxychinolin und Kohlensäure. — Sie bindet kein Krystallwasser.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

63.11 pCt. Kohlenstoff, 3.95 pCt. Wasserstoff und 7.6 pCt. Stickstoff, während die Formel: $\text{C}_9\text{H}_5\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ 63.48 pCt. Kohlenstoff, 3.7 pCt. Wasserstoff und 7.41 pCt. Stickstoff verlangt.

Die *p*-Oxychinolincarbonensäure bildet sowohl mit Säuren, als auch mit Basen gut krystallisirende Salze, von denen die letzteren die beständigen sind.

Das *p*-Oxychinolincarbonensäure-Chlorhydrat lässt sich auf die oben beschriebene Weise rein in farblosen, langen Nadeln darstellen, welche sich leicht grün färben. Aus concentrirter Salzsäure krystallisirt es in dicken, kurzen Prismen an. Das durch Abpressen von der Salzsäure befreite Salz kann ohne Zersetzung im Exsiccator über Kalihydrat getrocknet werden, die Salzsäure wird aber, wie schon angegeben, beim Behandeln mit heissem Wasser unter Ausscheidung der freien Säure vollkommen abgespalten.

Bei der Chlorbestimmung lieferten 0.3885 g 0.2553 g Chlorsilber = 16.70 pCt. Salzsäure, die Formel $\text{C}_9\text{H}_5\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix} \cdot \text{HCl}$ verlangt 16.22 pCt.

Das Chlorhydrat bildet ein schön krystallisirendes Platindoppelsalz, welches sich wegen seiner schweren Löslichkeit in Wasser leicht darstellen lässt.

p-Oxychinolincarbonsäure-Nitrat.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Säure gegen Salpetersäure. Während die *o*-Oxychinolincarbonsäure, aus *o*-Oxychinolinnatrium und Kohlensäure gewonnen, beim Erwärmen selbst mit verdünnter Salpetersäure sofort unter Bräunung der Flüssigkeit und Entwicklung von Kohlensäure in Dinitrooxychinolin sich umsetzt, kann die Parasäure mit Salpetersäure von 1.35 ohne Nitrirung bei mässiger Wärme digerirt werden. Die Parasäure löst sich dabei auf, und beim Erkalten krystallisirt deren Nitrat in grossen weissen Nadeln aus, welches sich als solches schon durch sein Verhalten gegen Wasser ausweist. Gleich wie das Chlorhydrat zerlegt es sich hierbei in die freie Säure, deren Zersetzungspunkt unverändert festgestellt wurde, unter Abspaltung von Salpetersäure.

Erhitzt man aber die Lösung des Nitrates in Salpetersäure bis zum Aufkochen, so erfolgt eine lebhaft Kohlensäureentwicklung, die Flüssigkeit färbt sich gelb, und beim Erkalten krystallisiren gelb-rothe Prismen aus. Dieselben werden ebenfalls, wie das Nitrat der Säure, beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Salpetersäure zerlegt, während gleichzeitig sich schöne gelbe Nadeln ausscheiden. Da durch eine Analyse der Stickstoffgehalt = 15.55 pCt. festgestellt wurde, so mussten die gelben Nadeln ein Mononitrooxychinolin sein und die bei der Nitrirung direct resultirenden gelbrothen Prismen dessen Nitrat.

Das Verhalten sowohl des freien Nitrokörpers, sowie auch seines Nitrats stimmt mit dem *p*-Oxymononitrochinolin, welches Skraup¹⁾ durch directe Nitrirung des *p*-Oxychinolins dargestellt hat, vollkommen überein, nur liegt der Schmelzpunkt um 3° niedriger, wir fanden ihn bei 136°, während Skraup 139—140° als Schmelzpunkt angiebt.

Das Ammonsalz der *p*-Oxychinolincarbonsäuren krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, wenn man die freie Säure in concentrirtem Ammoniak in der Wärme löst, beim Erkalten aus. Dasselbe enthält nach dem Trocknen im Exsiccator noch $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. Es löst sich leicht in heissem Wasser, die wässerige Lösung zerfällt aber bei längerem Kochen, das Ammoniak raucht ab und die freie Säure scheidet sich aus. Beim Erhitzen des trockenen Salzes auf 110° bleibt die freie Säure ebenfalls zurück, während Ammoniak und Wasser sich verflüchtigen.

0.3196 g verloren bei 110° 0.0387 = 12.1 pCt., nach der Formel: $C_{10}H_7NO_3NH_3 + \frac{1}{2}aq$ musste der Verlust 12.09 pCt. betragen.

Das Baryumsalz lässt sich leicht darstellen, wenn man 2 Aequiv. der Säure und 1 Aequiv. Baryumcarbonat in kochendes Wasser einträgt, beim längeren Kochen tritt Lösung ein und nach dem Er-

¹⁾ Monatsh. für Chem. 1882, 552.

kalten krystallisirt das neutrale Salz mit 2 Mol. Krystallwasser ($\text{C}_9\text{H}_7\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$)₂ Ba + 2aq in farblosen Nadelbüscheln aus, die lufttrocken eine sehr lockere, krystallinische Masse bilden. Das Krystallwasser entweicht erst bei 135°, höher erhitzt färbt es sich intensiv blaugrau.

Bei der Baryumbestimmung lieferten 0.1551 g lufttrockenes Salz 0.0654 pCt. Baryumsulfat = 24.82 pCt. Baryum, die obige Formel verlangt 25.1 pCt.

Ferner nahmen 0.3869 g bei 135° um 0.0246 g = 6.33 pCt. Wasser ab, während sich 6.55 pCt. berechnen.

Der wässrigen Lösung dieses neutralen Salzes mangelt vollständig die Eigenschaft, bei Zusatz von Barytwasser ein in Wasser schwer lösliches basisches Baryumsalz zu bilden, durch welche Reaction die wässrige Lösung des neutralen *o*-oxychinolincarbon-säuren Baryums so ausgezeichnet ist, die sich deshalb noch bei sehr grosser Verdünnung mit Barytwasser trübt.

Während wir noch mit der Untersuchung der Säure beschäftigt waren, erschien die Publication von Lippmann und Fleissner über die Synthese der Oxychinolincarbon-säuren.¹⁾ Die Forscher haben ebenfalls eine *p*-Oxychinolincarbon-säure durch Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf Paraoxychinolinnatrium in alkalisch-wässriger Lösung dargestellt. Nach der Charakteristik der freien Säuren und deren Salze ist die auf diesem umständlicheren und wenig ergiebigen Weg erhaltene Säure mit der unserigen identisch. Es ist dieses um so bemerkenswerther, da die beiden Herren durch dieselbe Reaction aus dem *o*-Oxychinolin eine Säure dargestellt haben, welche mit der *o*-Oxychinolincarbon-säure, die bei der Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf *o*-Oxychinolinnatrium entsteht, nur isomer ist. Lippmann und Fleissner haben die *p*-Oxychinolincarbon-säure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Chinolinsäure übergeführt und betrachten sie deshalb als Paraoxychinolinbenzcarbon-säure. Auch wir sind damit beschäftigt, über die Constitution der Säure näheren Aufschluss zu erlangen und hoffen dieses zu erreichen durch Feststellung der Constitution des Skraup'schen Mononitroparaoxychinolins, denn es scheint uns kein Zweifel, dass die Nitrogruppe bei der Nitrirung der Parasäure die Stelle des Carboxyls einnimmt.

Dresden. Organisches Laboratorium des Polytechnikums.

¹⁾ Monath. f. Chem. 1887, 322.