

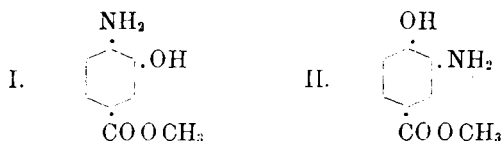
Mitteilungen.

1. St. von Niementowski und Ed. Sucharda: Über 8-Oxy-chinolin-carbonsäuren und ihre Derivate. Dioxy-anthrachinon-3.7-dichinolin.

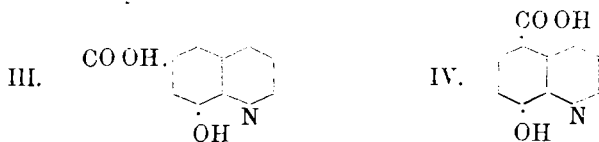
[Mitget. d. Akad. d. Wissensch. i. Kraków i. d. Sitz. v. 18. Okt. 1915.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1915.)

Nach den Patenten von Alfred Einhorn werden bekanntlich seit längerer Zeit die Methylester der *m*-Oxy-*p*-amino-benzoesäure und der *p*-Oxy-*m*-amino-benzoesäure von den Farbwerken vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. dargestellt, unter den



Namen »Orthoform« und »Orthoform neu« in den Handel gebracht und in der Medizin als lokale Anästhetica und Antiseptica verwendet¹⁾. Diese Präparate dienten uns als Ausgangsmaterial zur Darstellung zweier Carbonsäuren des 8-Oxy-chinolins, deren Konstitution unzweideutig durch die Synthese im Sinne der Formeln:



bestimmt ist.

Aus den Angaben der Literatur waren bis jetzt nur vier 8-Oxy-chinolin-carbonsäuren bekannt:

1. Eine von H. Weidel und A. Cobenzl²⁾ aus Sulfo-cinchoninsäure durch Kalischmelze dargestellte 8-Oxy-chinolin-4-carbonsäure, vom Schmp. 254—256°.

2. Zwei von E. Lippmann und F. Fleißner dargestellte Säuren, von unbekannter Stellung der Carboxylgruppen, deren eine vom Schmp. 280° durch Kochen einer alkoholischen Kalilösung mit 8-Oxy-chinolin und Tetra-chlorkohlenstoff erhalten wurde³⁾, während die andere,

¹⁾ Alfred Einhorn, A. 311, 33 [1900]. Winter, Patente I, 589. D. R.-P. 97333, 97334, 97335. Vergleiche auch D. R.-P. 111932 von Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld:

²⁾ M. 1, 855 [1880].

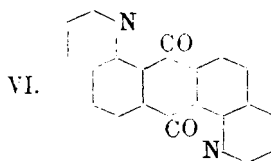
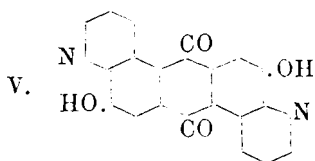
³⁾ B. 19, 2467 [1886]; M. 8, 311 [1887].

3. vom Schmp. 256° aus der Dithio-oxy-chinolin-carbonsäure durch Entschwefeln mit Quecksilberchlorid oder überschüssiger konzentrierter Kalilauge hervorging¹⁾).

4. R. Schmitt und F. Engelmann²⁾ erhielten durch Erhitzen im Autoklaven auf 150° des Oxychinolin-natriums mit flüssiger Kohlensäure eine neue Oxy-chinolin-carbonsäure, welche zwischen $235-239^{\circ}$ glatt in 8-Oxy-chinolin und Kohlensäure zerfällt.

Beim Vergleichen der Eigenschaften dieser vier Säuren mit den beiden von uns aus »Orthoform« und »Orthoform neu« dargestellten Säuren wurde gefunden, daß unsere 8-Oxy-chinolin-5-carbonsäure identisch ist mit derjenigen Säure von Lippmann und Fleißner, welche aus 8-Oxy-chinolin und Tetrachlorkohlenstoff hervorging. Es sind demnach gegenwärtig von den sechs theoretisch möglichen Carbonsäuren des 8-Oxy-chinolins fünf bereits dargestellt, und die Konstitution von drei Säuren ist exakt bestimmt

Die von uns dargestellten Säuren wurden auf die Fähigkeit geprüft, durch Wasseraustritt Dioxy-anthrachinon-dichinoline zu bilden. In Analogie mit der aus älteren Untersuchungen der isomeren Oxybenzoesäuren³⁾ und der *symm.* Oxy-toluylsäure⁴⁾ bekannten, der Reihe der *m*-Oxysäuren speziell eigentümlichen Fähigkeit der Bildung der Dioxy-anthrachinone resp. ihrer Homologen, ergab sich, daß nur die 8-Oxy-chinolin-6-carbonsäure in dem erwarteten Sinne reagiert, wobei höchstwahrscheinlich von den drei theoretisch möglichen Isomeren, der Körper vom angularen Bau, ein Derivat der Anthraflavinsäure, das



2,6-Dioxy-anthrachinon-3,7-dichinolin (Formel V), als Hauptprodukt entsteht. Vorläufig konnte diese Substanz wegen Mangel von Material nur flüchtig untersucht werden. Die Anordnung der Ringe würde in ihr ähnlich sein wie im Anthrachinon-4,8-dichinolin (Formel VI), welches laut Patent der Farbwerke vormals Meister, Lucius &

¹⁾ M. 9, 300 [1888].

²⁾ B. 20, 1217 [1887].

³⁾ L. Barth und C. Senhofer, A. 170, 100 [1873]. A. Rosenstiehl, B. 9, 946 [1876]. E. Schunck und H. Roemer, B. 10, 1225 [1877]; 11, 969 und 1176 [1878]. C. Liebermann und St. v. Kostanecki, A. 240, 245 [1887]. Heinrich Offermann, A. 280, 1 [1894].

⁴⁾ St. v. Kostanecki und St. v. Niementowski, B. 18, 2138 [1885].

Brüning in Höchst a. M. aus 4.8-Diamino-anthrachinon dargestellt worden ist ¹⁾.

Die isomere 8-Oxy-chinolin-5-carbonsäure verträgt nicht die hohen, für diese Kondensationen notwendigen Temperaturen; sie spaltet Kohlensäure ab und in den Reaktionsprodukten findet man Sulfonsäuren des 8-Oxy-chinolins. Es besteht also diesbezüglich, ebenso betreffs mancher anderen Eigenschaften, wie im experimentellen Teil der Untersuchung näher angeführt wird, ein auffallender Unterschied zwischen diesen beiden so nahe verwandten Säuren.

Die vorliegende Untersuchung wurde bedeutend erleichtert durch die Liberalität der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M., welche uns einen Teil des Ausgangsmaterials der beiden Orthoforme zur Verfügung stellten. Es sei dafür der Direktion der Firma auch an dieser Stelle bestens gedankt.

8-Oxy-chinolin-5-carbonsäure (Formel IV).

In einem Rundkolben erhitzen wir 100 g »Orthoform neu«, 150 g Arsensäure, 300 g Glycerin und 300 g konzentrierte Schwefelsäure drei Stunden lang auf 140–150°. Die erkaltete Reaktionsmasse wurde mit gleichem Volumen Wasser versetzt und das sich ausscheidende Sulfat der Oxychinolin-carbonsäure nach zwölfstündigem Stehen an der Saugpumpe abfiltriert. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser wurde das Sulfat gereinigt und von reingelber Farbe erhalten. Zur Erzielung möglichst reiner, vom gleichzeitig in dieser Reaktion entstandenen Oxychinolin freier Oxychinolin-carbonsäure wurde die angesäuerte wäßrige Lösung des Sulfats derart mit Ammoniak versetzt, daß die Reaktion schwach sauer blieb und erst durch essigsäures Natrium ein gelber mikrokristalliner Niederschlag der Säure ausgefällt wurde. Dieser wurde abfiltriert, mit verdünnter Essigsäure, zuletzt mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet; er schmolz bei 295–297° und wog 27 g. Weitere Mengen (9 g) der Oxychinolin-carbonsäure konnten aus den schwarzen Filtraten des Kondensationsproduktes gewonnen werden. Durch Neutralisieren mit Natroudlauge wurde nämlich ein gelbgrüner Niederschlag ausgefällt, der abfiltriert und noch feucht mit siedender 10-prozentiger Essigsäure ausgezogen, an diese Lösung das 8-Oxychinolin abgab. Dieses letztere konnte durch Neutralisieren und Destillieren im Wasserdampfstrom in reinem Zustand isoliert werden. Ein in Essigsäure unlöslicher Anteil bestand aus 8-Oxychinolin-5-carbonsäure und wurde nach dem oben geschilderten Verfahren in Form des Sulfates gereinigt. Zur weiteren Reinigung wurden zusammen beide Säurepartien (36 g) in der Hitze mit 10-prozentigem Ammoniak behandelt bis zur Bildung einer gesättigten Lösung. Nach einiger Zeit schied sich krystallinisch das Ammoniumsalz aus, welches abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und in heißer wäßriger Lösung mit Essigsäure zersetzt wurde.

¹⁾ Friedlaender, Fortschritte der Teerfarbenfabr. 8, 1362; D. R.-P. 189234; C. 1908, I, 76.

Es entstand ein reingelber Niederschlag der freien Säure, der nach dem Auswaschen auf dem Filter mit 50-prozentiger Essigsäure, zuletzt mit Wasser, getrocknet 30 g wog, bei 300° schmolz und bereits in diesem Zustande analysiert werden konnte. Zur Analyse wurde die Säure bei 110° getrocknet.

Die Reinigung der Säure auf dem Wege des Sulfates und des Ammoniumsalses ist immer mit gewissen Verlusten verbunden: aus allen Mutterlaugen konnte nach Neutralisation durch Destillieren im Wasserdampfstrom das aus der Zersetzung der Säure hervorgehende 8-Oxychinolin isoliert werden.

0.1821 g Sbst.: 0.4217 g CO₂, 0.0693 g H₂O. — 0.1742 g Sbst.: 0.4017 g CO₂, 0.0636 g H₂O. — 0.1944 g Sbst.: 12.5 ccm N (17.5°, 737 mm).

C₁₀H₇O₃N (189.066). Ber. C 63.44, H 3.73, N 7.41.

Gef. » 63.15, 62.89, » 4.22, 4.08, » 7.11.

Die aus Eisessig umkrystallisierte 8-Oxy-chinolin-5-carbonsäure ist mikrokrySTALLIN, gelblich und schmilzt scharf bei 301°. Einige Grade höher erhitzt, geht sie unter Verlust von Kohlensäure in 8-Oxy-chinolin über. Derselben Zersetzung fällt die Säure anheim beim längeren Kochenlassen ihrer wäßrigen neutralen, alkalischen oder sauren Lösung. Sie ist unlöslich in Benzol und Aceton, sehr schwer löslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Aus 1 l in der Siedehitze gesättigter Eisessiglösung krystallisieren beim Erkalten ca. 3 g 8-Oxy-chinolin-5-carbonsäure. Ihre wäßrige Lösung färbt sich mit Ferrichlorid grün; mit Ferrosulfat gibt sie keine Farbenreaktion. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird sie oxydiert, durch konzentrierte Säure bereits bei gewöhnlicher Temperatur nitriert.

Chlorwasserstoffsäures Salz, C₁₀H₇O₃N, HCl + H₂O, entsteht in Form krystallwasser-haltiger, glänzender Nadeln¹⁾ beim Erkaltenlassen einer heiß gesättigten Lösung der Säure in 20-prozentiger Salzsäure. Schmilzt bei 260° unter Aufschäumen; beim Auflösen in Wasser wird es teilweise hydrolysiert.

0.3522 g Sbst. (lufttr.) verloren bei 105°: 0.0253 g H₂O. — 0.5077 g Sbst. (lufttr.): 0.3026 g AgCl.

C₁₀H₇O₃N, HCl + H₂O. Ber. H₂O 7.39, Cl 14.56.

Gef. » 7.18, » 14.74.

Sulfat, (C₁₀H₇O₃N)₂, H₂SO₄ + 2 H₂O. Siedende 5-prozentige Schwefelsäure wurde mit der Carbonsäure gesättigt, mit gleichem Volumen kochenden Wassers verdünnt und filtriert. Es schied sich mikrokrySTALLINISCH gelbes Sulfat aus, das mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, bei 240° schmolz. Es ist in Wasser schwer löslich.

0.5301 g Sbst. (lufttr.): bei 110° 0.0348 g H₂O. — 0.5057 g Sbst. (lufttr.): 0.2441 g BaSO₄.

(C₁₀H₇O₃N)₂, H₂SO₄ + 2 H₂O. Ber. H₂O 7.03, SO₄ 18.75.

Gef. » 6.95, » 19.86.

¹⁾ Bezüglich der Krystallform dieses Salzes vergleiche man S. 19.

Bariumsalz, $C_{10}H_5O_3NBa + 2H_2O$. Wird eine wäßrige Suspension des Bariumhydrats mit überschüssiger 8-Oxychinolin-5-carbonsäure gekocht, so entsteht ein in Wasser mit gelber Farbe leicht lösliches saures Salz. Auf Zusatz zur filtrierten Lösung des überschüssigen Barytwassers hellt sich die Farbe der Lösung bedeutend auf und beim Erkalten krystallisiert in Nadeln das neutrale Salz.

0.3000 g Sbst. (lufttr.): bei 150° 0.0317 g H_2O . — 0.2683 g Sbst. (bei 150° getrocknet): 0.1606 g $BaCO_3$.

$C_{10}H_5O_3NBa + 2H_2O$. Ber. H_2O 9.99, Ba für das wasserfreie Salz 42.35.

Gef. » 10.56, » » » » » 41.66.

Ammoniumsalz verliert bereits bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft Ammoniak.

Äthylester, $C_9H_6ON.COOC_2H_5$. Zu seiner Darstellung wurden 10 g der Oxychinolincarbonensäure, gelöst in 150 g konzentrierter Schwefelsäure mit 30 g Alkohol, vier Stunden lang am Wasserbad erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde in 1 l Wasser gegossen, mit Ammoniak neutralisiert, der dadurch ausgeschiedene graue Niederschlag am Filter gesammelt und mit 40-prozentigem Alkohol digeriert. Als unlöslicher Anteil verblieben am Filter ca. 2 g unveränderter Säure. Aus dem Filtrate wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung der letzten Reste der Säure mit der Lösung des Ammoniumcarbonates ausgeschüttelt. Der Ester wurde am Filter gesammelt und aus 10-prozentigem Ammoniak, schließlich aus Benzol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 125° ; sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Säuren, schwerer löslich in Äther und Ammoniak.

0.1870 g Sbst.: 0.4510 g CO_2 , 0.0874 g H_2O .

$C_{12}H_{11}O_3N$ (267.098). Ber. C 66.33, H 5.11.

Gef. » 65.78, » 5.19.

Geleitet vom Bestreben, die 8-Oxychinolin-5-carbonsäure in entsprechende Oxy-anthrachinonderivate zu überführen, gleichwie die Beziehungen aufzuklären, welche diese Säure mit den bereits beschriebenen Carbonsäuren des 8-Oxy-chinolins von unbekannter Stellung des Carboxyls verknüpfen, unternahmen wir noch die Untersuchung:

1. des Verhaltens der Säure gegenüber konzentrierter Schwefelsäure bei 150° ,

2. der Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung,

3. die unmittelbare Vergleichung der Eigenschaften unserer Säure mit der nach Lippmann und Fleissner aus 8-Oxy-chinolin und Tetrachlorkohlenstoff dargestellten Säure vom Schmp. 280° .

ad 1. 5 g 8-Oxy-chinolin-5-carbonsäure wurden mit 80 g konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden lang auf 150° erhitzt; das erkaltete Reaktionsprodukt

in Wasser gegossen und derart mit Ammoniak versetzt, daß die Reaktion schwach sauer verblieb. Nach 12-stündigem Stehen wurde von kleinen Mengen eines schwarzen Niederschlages abfiltriert, worauf sich im Laufe von zwei Tagen in hübschen Krystallen eine Sulfonsäure ausschied, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser weiße Nadeln vom Schmp. 295–300° bildete.

0.3375 g Sbst. verloren bei 130° 0.0521 g H₂O. — 0.2854 g Sbst. (getr. bei 130°): 0.2930 g BaSO₄.

$C_9H_4N(OH)(CO_2H)(SO_3H) + 2\frac{1}{2}H_2O$. Ber. H₂O 14.34, S 11.91.

$C_9H_5N(OH)(SO_3H) + 2H_2O$. » » 13.80, » 14.24.

Gef. » 15.43, » 14.10.

Das Resultat der Schwefelbestimmung deutete also darauf hin, daß wir eine Sulfonsäure des Oxy-chinolins in den Händen hatten. Während des Erhitzens der Carbonsäure mit konzentrierter Schwefelsäure auf 150° wird die Carboxylgruppe abgespalten und gleichzeitig tritt in den Benzolkern eine Sulfogruppe ein, höchstwahrscheinlich unmittelbar an Stelle des Carboxyls. Derart müßte eine 8-Oxy-chinolin-5-sulfonsäure entstehen, identisch mit einer von Claus und seinen Schülern längst beschriebenen Säure¹⁾. Diese nächstliegende Annahme teilen wir jedoch unter Vorbehalt mit, da wir unsere Säure vorläufig nicht näher untersucht, im besonderen keinem unmittelbaren Vergleich mit direkt aus 8-Oxy-chinolin nach Claus dargestellter Sulfonsäure unterzogen haben. Die Nichtübereinstimmung des gefundenen Krystallwassergehaltes mit der Berechnung ist uns aber neben manchen anderen aus der Clausschen Beschreibung sich ergebenden Momenten ein weiterer Fingerzeig von der Richtigkeit unserer Annahme. Diese Ungenauigkeit ist verursacht durch die Schwierigkeit, die Sulfonsäure im lufttrocknen Zustande zu erhalten; ganz analoge Erfahrungen teilt auf Grund von S. Baumanns Beobachtungen A. Claus mit.

In den Mutterlangen der obigen Sulfonsäure schied sich nach einigen Wochen neue Substanz aus, welche nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 272–278° schmolz. Sie wurde noch nicht näher untersucht; es wäre nicht ausgeschlossen, daß sie sich identisch erweist mit der von Claus und Posselt dargestellten *o*-Oxychinolin-disulfonsäure²⁾.

¹⁾ Ad. Claus und M. Posselt, J. pr. [2] 41, 32 [1890]. Ad. Claus und S. Baumann, daselbst [2] 55, 457 [1897]. — Auch eine von E. Lippmann und F. Fleissner, M. 10, 798 [1889], beschriebene Säure wird sich wahrscheinlich als identisch mit der *o*-Oxychinolin-*ana*-sulfonsäure erweisen.

²⁾ l. c. S. 40.

ad 2. In Analogie mit den Angaben über die Oxydation der Oxy-cinchoninsäure¹⁾ wurden 3 g 8-Oxy-chinolin-5-carbonsäure in wenig Kalilauge gelöst, mit 700 g kochenden Wassers verdünnt und während andauernden Siedens tropfenweise mit wäßriger Lösung von 13.2 g Permanganat versetzt. Das überschüssige Permanganat wurde durch Alkoholzusatz zersetzt, filtriert, das Filtrat mit Salpetersäure neutralisiert, auf geringes Volumen eingedampft und mit Bleiessig, bis zur vollständigen Ausfällung des Oxydationsproduktes in Form eines weißen Niederschlages des Bleisalzes, versetzt. Dieses wurde in wäßriger Suspension in der Hitze mit Schwefelwasserstoff behandelt, von Bleisulfid abfiltriert; das Filtrat eingedampft, zuletzt unter Zusatz von Tierkohle auf sehr kleines Volumen eingeeengt und filtriert. Es schieden sich bräunliche Kryställchen aus, welche aus Wasser unkrystallisiert, bei schnellem Erhitzen einen scharfen Zersetzungspunkt bei 180° zeigten, bei langsamem Erhitzen bei 228° schmolzen. Ihre wäßrige Lösung wurde durch Zusatz von Ferrosulfat rot gefärbt.

Wir hatten also mit der Chinolinsäure,



(Formel VII) zu tun gehabt, welche im Momente ihrer Zersetzung, bei 180°, unter Kohlensäure-Verlust in die Nicotinsäure (Formel VIII) vom Schmp. 228° übergeht²⁾.

ad 3. Der gleiche Verlauf der Oxydation der Lippmann und Fleissnerschen, aus *o*-Oxy-chinolin und Tetrachlorkohlenstoff dargestellten Säure, neben vielen anderen für beide Säuren identischen Eigenschaften, flößte uns den Glauben an die Identität beider Säuren ein. Nachdem aber in gewissen Beziehungen zwischen unseren Beobachtungen und den Angaben jener Autoren manche Unterschiede bemerkt wurden, durfte ein unmittelbarer Vergleich der Säuren nicht ausbleiben.

Zu dem Ende wurde die *o*-Oxy-chinolin-carbonsäure nach der Vorschrift von Lippmann und Fleissner dargestellt³⁾. Eine Mischung von 20 g *o*-Oxychinolin, 50 g Wasser, 65 g Kaliumhydroxyd und 25 g frisch überdestillierten Tetrachlorkohlenstoff mit soviel Alkohol versetzt, daß eine klare Lösung entstand, wurde unterm Rückflußkühler am Wasserbade 7 Stunden lang gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols und des unangegriffenen, überschüssigen Tetrachlorkohlenstoffs wurde der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert. Der ausgefällte Niederschlag wurde nach zwölfstündigem Stehen abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und mit heißem, sehr verdünntem Ammoniak ausgezogen. Gegenüber der von Lipp-

¹⁾ H. Weidel und A. Cobenzl, M. 1, 865 [1880].

²⁾ S. Hoogewerff und W. A. van Dorp, R. 1, 113 [1882].

³⁾ E. Lippmann und F. Fleissner, B. 19, 2467 [1886]; M. 8, 311 [1887].

mann und Fleissner angewandten Reinigungsmethode, bestehend in direktem Ausfällen der rohen Säure aus der ammoniakalischen Lösung durch Zusatz von Essigsäure, führten wir hier die Modifikation ein, daß der intensiv blaue ammoniakalische Auszug mit Kohlensäure gesättigt wurde, bis zum deutlichen Farbenwechsel der Lösung ins Schmutzig-grüne. In diesem Stadium wurde filtriert; am Filter bleibt ein stark verunreinigter Niederschlag zurück, während aus dem Filtrat durch Essigsäure ein bereits sehr reiner, hell orange gefärbter Niederschlag ausfällt. Dieser wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und die noch heiße Lösung mit kleinen Mengen konzentrierter Salzsäure versetzt; es fällt sofort das Chlorhydrat in Form dicker, prismatischer Kryställchen nieder, nach dem Erkalten der Flüssigkeit in langen, faserigen Nadeln. Beide Formen des Chlorhydrates wurden zusammen auf einem Filter gesammelt, jedoch verschwand nachher die faserige Form fast momentan beim Umschütteln mit Wasser. Aus beiden Chlorhydraten wurde besonders die freie Säure durch essigsäures Natrium in Freiheit gesetzt. Beide Fraktionen schmolzen bei 300—301°; der Schmelzpunkt blieb unverrückt auch für ein Gemenge aus gleichen Teilen beider Substanzen, so daß als feststehend gelten kann, daß beide identisch waren. Es wurde noch nachträglich gefunden, daß aus stark angesäuerten Lösungen in der Regel das grobkrySTALLINISCHE, prismatische aus schwach sauren das faserige Chlorhydrat niederfällt. Die auf den ersten Blick nicht abzuwehrende Möglichkeit der gleichzeitigen Entstehung in der angewandten Reaktion von zwei isomeren Oxy-chinolin-carbonsäuren wurde dadurch definitiv beseitigt.

Die verschiedenen Fraktionen der L.- und F.-Säure schmolzen nach Umkrystallisieren aus Eisessig scharf bei 301°. Für Gemische mit 8-Oxy-chinolin-5-carbonsäure aus »Orthoform neu« blieb der Schmelzpunkt unverändert; dagegen erniedrigte er sich bis auf 265° für Mischungen der L.- und F.-Säure mit 8-Oxy-chinolin-6-carbonsäure. Die Wiener Forscher bestimmten den Schmelzpunkt ihrer Säure in zugeschmolzenen Röhrchen und fanden ihn bei 280°. Alle unsere Bestimmungen wurden in offenen Röhrchen ausgeführt. Als wir an unserem Thermometer L.- und F.-Säure in zugeschmolzenen Röhrchen erhitzten, schmolz sie bei 290°. Ebenso schmolz unter diesen Bedingungen auch die Säure aus »Orthoform neu«, und, wie zu erwarten war, beliebige Mischungen beider Säuren. Die Differenz von 10° zwischen Lippmann und Fleissners und unsern Beobachtungen ist nicht nur auf Rechnung der Unterschiede der Thermometer und des Tempos des Erhitzens des Bades zu setzen, sondern ist wohl auch verursacht durch die größere Reinheit unserer Präparate.

Die Löslichkeiten der Lippmann und Fleissner- und unsriger Säure in Eisessig haben sich einander gleich gezeigt.

Auf Grund aller unserer Beobachtungen können wir mit Bestimmtheit die Ansicht aussprechen, daß die Säure von Lippmann und

Fleissner aus *o*-Oxy-chinolin und Tetrachlorkohlenstoff identisch ist mit der 8-Oxy-chinolin-5-carbonsäure aus »Orthoform neu«.

8-Oxychinolin-6-carbonsäure (Formel III).

Das Mengenverhältnis des Orthoforms zu anderen zur Synthese verwandten Materialien und die Reaktionsdauer wurden hier gleich jenen bei der 8-Oxy-chinolin-5-carbonsäure, die Temperaturgrenze des Kondensationsvorganges etwas höher, bei 155–160°, gewählt. Der Kolbeninhalt wurde mit gleichem Volumen Wasser verdünnt und nach zwölfstündigem Stehen abfiltriert; am Filter blieb eine schwarze, stark arsenhaltige Masse (ca. 35 g) zurück, mit der wir uns nicht näher beschäftigt haben. Das fast schwarze Filtrat wurde fraktioniert, mit Natronlauge versetzt und der sich jedesmal ausscheidende Niederschlag, nachdem er sich abgesetzt hat, besonders abfiltriert. Der erste Niederschlag, ca. 15 g, war dunkelbraun und enthielt noch geringe Mengen Arsen; der zweite, ca. 17 g, war bereits arsenfrei und hellbraun; der letzte, dritte, ca. 76 g, war hellgrau. Jede Fraktion wurde mit kleinen Mengen Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen durch Überführung in das chlorwasserstoffsäure Salz wie folgt gereinigt: Die gepulverte Masse wurde in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst, von Ungelöstem abfiltriert, mit konzentrierter Salzsäure versetzt; hierdurch fiel sofort ein brauner resp. gelber Niederschlag des Chlorhydrates nieder. Die Mutterlaugen dieser Ausscheidungen gaben beim vorsichtigen Einengen weitere Krystallisationen des Chlorhydrates. Dieses Reinigungsverfahren wurde für die beiden ersten Fraktionen der rohen Säure dreimal, für die dritte, reinste Fraktion zweimal wiederholt und ergab schließlich insgesamt 90 g eines gelben Chlorhydrates von scharfem Zersetzungspunkt 311–312°. Dieses Salz wurde in heißem Wasser gelöst und durch Ammoniak, zuletzt durch Zusatz von Natriumacetat die Säure als hellgrauer, kerniger Niederschlag in Freiheit gesetzt, der mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet 73 g wog, bei 282–283° schmolz und bereits derart rein war, daß er analysiert werden konnte.

0.1840 g Subst. (getr. 110°): 0.4271 g CO₂, 0.0617 g H₂O. — 0.2000 g Subst.: 12.8 ccm N (17.5°, 744 mm).

C₁₀H₇O₃N (189.066). Ber. C 63.44, H 3.73, N 7.41.

Gef. » 63.30, » 3.75, » 7.21.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig wurde aus dieser Säure ein Präparat erhalten von sehr scharfem, bereits unverrückbarem Schmp. 284°. Die 8-Oxy-chinolin-6-carbonsäure ist schwer löslich in Eisessig (aus 1 l in der Siedehitze gesättigter Lösung krystallisieren beim Erkalten ca. 11 g Säure) und Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser und Äther, unlöslich in Benzol, Toluol und Aceton. Löslich in Alkalien und in Mineralsäuren. Ihre wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün; mit Ferrosulfat gibt sie keine Farbenreaktion. Kochende verdünnte Salpetersäure wirkt stark oxydierend, konzentrierte nitriert bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung eines Mono- und Dinitro-Derivates.

Im Gegensatz zur 8-Oxy-chinolin-5-carbonsäure, welche sich sehr leicht zersetzt in 8-Oxy-chinolin und Kohlensäure, ist die 6-Carbonsäure durch ihre Beständigkeit ausgezeichnet: sie kann sublimiert und sogar über Kalk, ohne Veränderung zu erleiden, destilliert werden. Dank dieser Beständigkeit kann sie leicht esterifiziert und in Metallsalze übergeführt werden; von ihrem Isomeren aus »Orthoform neu« unterscheidet sie sich auffallend durch ihr Verhalten gegenüber konzentrierter Schwefelsäure bei höheren Temperaturen, worüber in Folgendem berichtet wird; dagegen wird sie gleich jenem, unter bereits für die 5-Carbonsäure beschriebenen Bedingungen, durch Kaliumpermanganat zu Chinolinsäure (α, β -Pyridin-dicarbonensäure) oxydiert.

Chlorwasserstoffsäures Salz, $C_{10}H_7O_3N, HCl$. Gelb-bronze-farbener, metallisch glänzender, krystallinischer Körper vom Schmp. 312° . In Wasser leicht löslich zur klaren Lösung, darin Unterschied vom Chlorhydrat der isomeren 5-Carbonsäure, welches unter gleichen Bedingungen teilweise hydrolysiert wird.

0.4827 g Sbst.: 0.3062 g AgCl. — 0.4916 g Sbst.: 0.3183 g AgCl.

$C_{10}H_7O_3N, HCl$. Ber. Cl 15.72. Gef. Cl 15.69, 16.02.

Sulfat, $(C_{10}H_7O_3N)_2, H_2SO_4 + H_2O$, ist mikrokristallinisch, gelb, schmilzt bei 307° .

0.5001 g Sbst. verloren bei 115° 0.0155 g H_2O . — 0.5614 g Sbst. (lufttr.): 0.2682 g $BaSO_4$. — 0.4915 g Sbst. (getrocknet bei 115°): 0.2438 g $BaSO_4$.

$(C_{10}H_7O_3N)_2, H_2SO_4 + H_2O$. Ber. H_2O 3.64, SO_4 19.43.

Gef. » 3.10, » 19.66.

$(C_{10}H_7O_3N)_2, H_2SO_4$. Ber. SO_4 20.17. Gef. SO_4 20.41.

Phosphat, $(C_{10}H_7O_3N)_3, H_3PO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Beim Versetzen der heißen gesättigten Lösung des Chlorhydrates mit Natriumphosphat scheidet sich sofort ein grau-gelber, mikrokristallinischer Niederschlag des Phosphates aus. Schmp. 285° .

0.5100 g Sbst. verloren bei 120° 0.0087 g H_2O . — 0.5404 g Sbst.: 0.0903 g $Mg_2P_2O_7$.

$(C_{10}H_7O_3N)_3, H_3PO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. $\frac{1}{2}H_2O$ 1.34, PO_4 14.14.

Gef. » 1.70, » 14.26.

Ammoniumsalz, $C_9H_6ON.COONH_4$. Leicht löslich in Wasser. Zerfällt langsam in seine Komponenten bereits bei gewöhnlicher Temperatur, momentan bei 120° .

0.2060 g Sbst.: 0.0191 g NH_3 .

$C_{10}H_{10}O_3N_2$. Ber. NH_3 8.27. Gef. NH_3 9.27.

Saures Silbersalz, $C_9H_6ON.CO_2Ag, C_{10}H_7O_3N$. Die siedende, wäßrige Lösung der 8-Oxychinolin-6-carbonsäure wurde mit Silbernitrat gefällt. Hell-grauer Niederschlag.

0.2811 g Sbst. (getrocknet bei 105°): 0.0621 g Ag.

$C_{10}H_6AgO_3N, C_{10}H_7O_3N$. Ber. Ag 22.26. Gef. Ag 22.09.

Neutrales Silbersalz, $C_9H_6ON.CO_2Ag$. Die siedende Lösung des Ammoniumsalzes wurde mit Silbernitrat gefällt. Mikrokristallinischer, graugelber Niederschlag.

0.3768 g Subst. (getrocknet bei 125°): 0.1352 g Ag.

$C_{10}H_6AgO_3N$. Ber. Ag 36.46. Gef. Ag 35.88.

Bariumsalz, $(C_9H_6ON.COO)_2Ba$. Grauer, kristallinischer Niederschlag.

0.4861 g Subst. (getrocknet bei 130°): 0.2184 g $BaSO_4$.

$(C_{10}H_6O_3N)_2Ba$. Ber. Ba 26.73. Gef. Ba 26.44.

Äthylester, $C_9H_6ON.COO.C_2H_5$. Eine Mischung von 5 g 8-Oxychinolin-6-carbonsäure, 50 g konzentrierter Schwefelsäure und 15 g Alkohol wurde zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten in 250 ccm Wasser gegossen und mit Ammoniak neutralisiert. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus 40-prozentigem Alkohol, zuletzt noch dreimal aus Benzol umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 147° ; sublimiert in Blättchen; sehr leicht löslich in Säuren, in Alkohol, Aceton und Benzol, schwerer löslich in Äther und in Alkalien.

0.1881 g Subst.: 0.4549 g CO_2 , 0.0885 g H_2O .

$C_{12}H_{11}O_3N$ (269.098). Ber. C 66.33, H 5.11.

Gef. • 65.95, » 5.26.

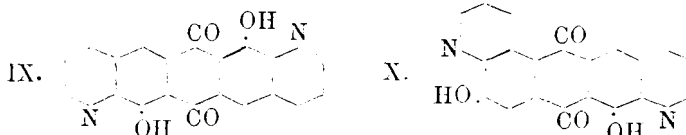
2.6-Dioxy-anthrachinon-3.7-dichinolin (Formel V?).

Von beiden in dieser Arbeit beschriebenen isomeren Säuren des 8-Oxy-chinolins kann nur diejenige aus der Reihe der *m*-Oxysäuren zu einem Dioxy-anthrachinon-dichinolin¹⁾ kondensiert werden. Nur die 8-Oxy-chinolin-6-carbonsäure ist in dem Maße beständig, daß sie ohne Verlust der Carboxylgruppe das Erhitzen auf jene Temperatur verträgt, bei der die Kondensation eintritt. Diese Temperatur ist in unserem Fall recht hoch: während die Kondensation der *m*-Oxy-benzoesäure unter dem Einfluß 90-prozentiger Schwefelsäure bereits bei 210° erfolgt, erleidet die 8-Oxy-chinolin-6-carbonsäure bei dieser Temperatur auch unter dem Einfluß wasserfreier Schwefelsäure keine Veränderung und fängt erst bei 280° an unter Bildung neuer Produkte zu reagieren. Diese große Widerstandsfähigkeit unserer Säure zwang uns zu Ver-

¹⁾ Die Nomenklatur in dieser Körpergruppe ist unrationell. Wenn wir trotzdem an ihr festhalten, so geschieht dies einzig und allein, um Verwirrungen vorzubeugen durch Schaffung neuer Namen, welche vielleicht durch noch entsprechender gewählte künftig ersetzt werden müßten. Andere, berufenere Faktoren sollten hier klärend eingreifen, in erster Linie die Redaktion des Beilstein-Handbuches. Unsere Benennungen wurden unter Anlehnung an die herkömmlichen geformt: als Anthrachinon-chinolin bezeichnet man die Muttersubstanz des Alizarinblaus, als Anthrachinon-dichinolin die aus 1.5-Diamino-anthrachinon durch Skraupierung dargestellte Chinolinbase.

suchen mit anderen Kondensationsmitteln; wir prüften nach einander ihr Verhalten gegen Aluminiumchlorid, Chlorzink und Phosphorsäure-anhydrid; jedoch nur mit einer Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorsäure-anhydrid haben wir bereits bei 240° günstige Resultate erzielt.

Wie bereits in der Einleitung bemerkt worden ist, läßt die Theorie die Entstehung dreier isomerer Dioxy-anthrachinon-dichinoline voraussehen. Neben der rein angularen Form (V) könnten sich noch die lineare (Formel IX) und die unsymmetrische Form (X) bilden. Die



verhältnismäßig geringen Mengen des verarbeiteten Materials und die Schwierigkeiten, die sich der Reindarstellung der Verbindungen entgegenstellten, erlaubten uns vorläufig nur einen Körper aus der Reaktionsmasse zu isolieren, für welchen wir, als in größter Menge vorhandenen, also offenbar bei der Bildung begünstigten Produkt, nach den auf verschiedenen Gebieten über die Entstehung ringförmiger Gebilde vorliegenden Untersuchungen, als wahrscheinlichste die angular Anordnung der Ringe annehmen (Formel V). Vorläufig bleibt es unentschieden, ob in gewissen Nebenfractionen der verarbeiteten Reaktionsmasse nicht auch die beiden anderen Produkte und besonders das unsymmetrische Derivat des *m*-Benz-dioxyanthrachinons (Formel X) enthalten seien.

Zur Kondensation wurden 50 g 8-Oxy-chinolin-6-carbonsäure mit 350 g konzentrierter Schwefelsäure und 70 g Phosphorsäure-anhydrid vier Stunden lang auf 240° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde in 2½ l Wasser eingegossen und nach dem Erkalten mit so viel Ammoniak versetzt, daß die Reaktion noch schwach sauer blieb. Nach dreistündigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet; er wog 17 g. Zur Beseitigung der letzten Reste des Ammonium-sulfates und -phosphates, gleichwie der unveränderten Oxy-chinolin-carbonsäure wurde das Material in fein zerriebenem Zustande mit verdünnter Salzsäure, sodann viermal mit großen Mengen Wasser ausgekocht. Dann wurde getrocknet und im Extraktionsapparat mit ca. 8 l einer Mischung aus Toluol und Xylol ausgezogen. Beim Erkalten schied sich aus der Lösung eine gelbe Verbindung vom Schmp. 330–360° ab (ca. 3.5 g). Als unlöslich in Toluol und Xylol blieb eine schwarze Masse von basischem Charakter zurück, welche trotz mancher Versuche noch nicht weiter gereinigt werden konnte.

Da die Probeverbrennungen der gelben, noch aus Xylol umkrystallisierten Substanz für Kohlenstoff bis zu 2% zu niedrige Resultate ergaben, war ihre weitere Reinigung notwendig. Es wurden also die übrig gebliebenen 3 g Subst.

in 100 ccm 25-prozentiger Schwefelsäure gelöst, filtriert und das Filtrat mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach dem Erkalten fiel ein gelber Niederschlag des Salzes zu Boden, welcher am Filter gesammelt, mit Methylalkohol ausgewaschen und schließlich durch Aufkochen mit etwas Ammoniaklösung, jedoch derart, daß die Reaktion schwach sauer blieb, zerlegt wurde. Der braunrote Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet; er wog 1.8 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig wurde der Körper in goldgelben Nadeln erhalten, die zwar beim Verbrennen etwas Asche hinterließen, jedoch bei Berücksichtigung dieses Gehaltes bereits richtige Zahlen ergaben.

0.1801 g Subst.: 0.4590 g CO₂, 0.0509 g H₂O, 0.0007 g Asche. — 0.1708 g Subst.: 12.2 ccm N (17.7°, 735 mm).

C₂₀H₁₀O₄N₂ (342.1). Ber. C 70.15, H 2.95, N 8.19.

Gef. » 69.78, » 3.17, » 7.98.

2.6-Dioxy-anthrachinon-3.7-dichinolin schmilzt unter Verkohlung bei 386°. Es ist in gewöhnlich gebrauchten Solvenzien sehr schwer löslich, in Wasser und Äther unlöslich, etwas leichter löslich in Eisessig und Chinolin. 1 l Eisessig löst in der Kochhitze 0.55 g Substanz, beim Erkalten scheiden sich ca. 0.35 g aus. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe. In verdünnten Säuren in der Kochhitze löst es sich schwer, beim Erkalten fällt aus solchen Lösungen die freie Base nieder. Aus 60-prozentiger Schwefelsäure krystallisiert das metallisch glänzende Sulfat, welches beim Zusammentreffen mit Wasser sofort hydrolysiert wird. In Alkalien und Ammoniak ist es sehr schwer löslich, es ändert jedoch in solchen Suspensionen die Farbe in Rot, offenbar infolge von Salzbildung. Versetzt man es in Kalilauge mit Hydrosulfit, so wird es zum entsprechenden Oxyanthranol-Derivat reduziert, welches mit violetter Farbe in Lösung geht; durch den Sauerstoff der Luft vollzieht sich die Rückverwandlung der Lösung zum ursprünglichen Chinon. Aus dieser rotvioletten Küpe kann Baumwolle dauernd orange gefärbt werden. In alkoholisch-wäßrigen Suspensionen des Körpers wird mit Tonerde oder Eisensalzen gebeizte Baumwolle gelb gefärbt. Wir haben demnach im Dioxy-anthrachinon-dichinolin eine Substanz mit schwachen färberischen Eigenschaften, in gleichem Maße zugehörig dem Typus der Oxy-anthrachinon- als auch dem der Küpenfarbstoffe.

Lwów, Dezember 1914. Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.