

bis sehr schwer löslich. Mit Natronlauge gekocht, färbt sich diese, bald verblassend, violettrot, konz. Schwefelsäure löst leicht mit grüngelber Farbe. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimiert die Substanz in langen, orangegelben Nadeln.

0.0989 g Sbst.: 0.2694 g CO₂, 0.0396 g H₂O. — 0.1036 g Sbst.: 14.9 ccm N (19°, 760 mm).

C₁₅H₁₁ON₃ (249.2). Ber. C 72.26, H 4.45, N 16.87.

Gef. » 71.83, » 4.48, » 16.81.

Hamburg, Chemische Abteilung des Instituts für Schiffs- und Tropenkrankheiten.

348. J. Halberkann: Abkömmlinge der Chininsäure.

(Eingegangen am 6. September 1921.)

In der voranstehenden Abhandlung¹⁾ wurde kurz der Schwierigkeiten, die Chininsäure auf wohlfeilem Wege zu gewinnen, Erwähnung getan, die auch nicht durch die im Nachfolgenden beschriebene Darstellung behoben sind, weil der zum Aufbau des Methoxy-5-isatins benutzte Mesoxalsäure-ester und die Brenztraubensäure zu kostspielige Präparate sind. Durch Kondensation dieses Isatins mit Brenztraubensäure in alkalischer Lösung entsteht, wie dies Pfitzinger²⁾ für das einfache Isatin gezeigt hat, die Methoxy-6-chinolin-dicarbonsäure-2.4 (I.) fast farblose, prismatische Säulen bzw. flächenreiche Prismen, Schmp. 239–240° unter Abgabe von Kohlendioxyd. Die Lösungen in organischen Flüssigkeiten, besonders in Alkohol, fluorescieren violettstichig-blau, die Thalleiochin-Probe fällt positiv aus. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid, Kupferacetat, Bleiacetat und Silbernitrat gefällt und durch Ferrosulfat violettrot bis rot gefärbt, eine Färbung, die für alle Pyridin- α -carbon-säuren charakteristisch ist. Durch Erhitzen der Dicarbonsäure mit konz. Salzsäure unter Druck wird der Äther verseift. Aus der sauren Lösung des Phenols scheidet sich nach Absättigen der Säure mit Ammoniak bis zum Kongo-Neutralpunkt ein Mono-ammoniumsalz mit 1 Mol Krystallwasser ab, das sich gegen 285° zu verfärben beginnt und bei 318° unter Zersetzung schmilzt. Die freie Säure, die sich aus der mineralsauren Lösung abscheidet, bildet meist in Rosetten angeordnete Nadelchen oder Täfelchen mit 1 Mol Wasser, ebenfalls

¹⁾ J. Halberkann, Über Methoxy-5-dioxindol und Methoxy-5-isatin. B. 54, 3079 [1921].

²⁾ W. Pfitzinger, J. [2] 38, 583 [1888]; 56, 308, 311 [1897]; 66, 263 [1902].

bei 318° schmelzend. Die Fluorescenz und Thalleiochin-Reaktion sind verschwunden, wie dies bei allen ähnlich gebauten Phenolen, z. B. beim Cuprein und anderen, noch zu besprechenden der Fall ist, aber die Rotfärbung mit Ferrosulfat ist noch erhalten, ein Zeichen, daß das Carboxyl in α -Stellung noch intakt ist. Als Phenol kuppelt die Substanz in normaler Weise mit Diazoniumsalzen. Beim Erhitzen der Methoxy-chinolin-dicarbonsäure etwas über ihren Schmelzpunkt spaltet sich Kohlendioxyd ab, und es bleibt analog der Bildung der Cinchoninsäure aus Chinolin-2.4-dicarbonsäure¹⁾ Chininsäure (II.) zurück, die sich von der aus Chinin hergestellten Säure in keiner Weise unterscheidet. Sie fluoresciert in organischen Lösungsmitteln blau und gibt, was m. E. noch nicht erwähnt ist, sehr schön die Thalleiochin-Probe, deren Farbe allerdings bei Verwendung etwas größerer Menge Bromwassers aus grün in violettblau bis rostfarbig-rot übergeht und in letzterem Falle allmählich verblaßt.

Der direkte Aufbau der Chininsäure aus dem Methoxy-5-isatin mit Acetaldehyd ist nicht möglich, weil letzterer durch Alkalien verharzt, bei Verwendung des Acetoxims²⁾ gestaltet sich die Beseitigung des Methoxy- β -isatoxims, das theoretisch die Hälfte des angewandten Isatins beansprucht, schwieriger als bei dem einfachen Isatin. Ob die Umsetzung quantitativ verläuft, wurde nicht festzustellen versucht; jedenfalls ist die Reaktion nicht immer anwendbar, da aus dem Dimethyl-5.7-isatin nur dessen Oxim, aber nicht die entsprechende Cinchoninsäure entstand³⁾. Ferner wurden mehrere Versuche unternommen, in Anlehnung an Angaben von Pictet und Misner⁴⁾, die Chininsäure direkt aus dem *p*-Anisidin aufzubauen. Anstatt des Esters der Brenztraubensäure wurde die Säure selbst und an Stelle von Methylal der Orthoameisensäure-äthylester angewandt, dessen Verwendung logischer erscheint, da hier die Kondensation nur unter Austritt von Wasser und Alkohol vor sich gehen sollte, während bei Benutzung von Methylal außerdem noch ein Dehydrierungs- bzw. ein Oxydationsprozeß notwendig ist. Es wurde in der Tat Chininsäure gebildet, aber nur in praktisch belanglosem Maße.

Oxalessigester kondensiert sich mit Methoxy-5-isatin in konz. alkalischer Lösung zu der mit 1 Mol Wasser krystallisierenden Methoxy-6-chinolin-2.3.4-tricarbonsäure, igelige Nadelwarzen, die nach vorheriger Dunklerfärbung bei 224—225° unter Zersetzung schmelzen. Sie fluoresciert in organischen Medien blau, gibt die

¹⁾ W. Pfitzinger, l. c. ²⁾ W. Pfitzinger, l. c.

³⁾ E. Späth, M. 40, 93 [1918]; C. 1919, III 432.

⁴⁾ A. Pictet u. R. R. Misner, B. 45, 1803 [1912].

Thalleiochin-Reaktion und mit Eisenoxydulsulfat in wäßriger Lösung Rotfärbung.

Wird Methoxy-5-isatin und Acetophenon in alkalisch-alkoholischer Lösung erwärmt, so bildet sich ¹⁾ die in blaßgelben Nadelchen, mit 1 Mol Wasser krystallisierende Phenyl-2-chininsäure (III.), Schmp. 236°, die gleichfalls mit Bromwasser-Ammoniak eine grüne bezw. bei Verwendung größerer Menge Bromwassers eine rosa Färbung gibt. Bequemer bereitet man die Säure nach Döbner aus *p*-Anisidin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure²⁾, der den Schmelzpunkt bei 237° fand. Das beim Anreiben mit Salzsäure (D. = 1.125) sich bildende, intensiv gelbe Hydrochlorid dissoziiert durch Wasser sehr leicht. Durch Verseifung mit konz. Salzsäure unter Druck erhält man das entsprechende Phenol, die Oxy-6-phenyl-2-chinolin-carbonsäure-4, gelbe Nadelchen, die bei 330° unter Zersetzung schmelzen. Dessen Kuppelungsprodukt mit diazotierter *p*-Sulfanilsäure wurde durch Säurefällung als ein rotes, strukturloses Pulver isoliert, das oberhalb 200° sich dunkler zu färben beginnt und allmählich, ohne zu schmelzen, verkohlt. Das in dunkelroten Prismen krystallisierende Anilinsalz verhält sich beim Erhitzen ebenso. Durch Reduktion des Azofarbstoffes mit Natriumhydrosulfit entsteht das zugehörige *o*-Amino-phenol (IV.), das infolge Oxydation durch den Luftsauerstoff über das Chinon-imid leicht in das Chinon (V) übergeht, wofür Stickstoff-Bestimmungen sprechen.

Die Methoxy-6-phenyl-2-chinolin-carbonsäure-4 läßt sich in konz. Schwefelsäure mit der berechneten Menge Kaliumnitrat **glatt**, in 5-Stellung, nitrieren, das Verschwinden der Fluorescenz zeigt die restlose Nitrierung an; denn das fast farblose Nebenprodukt, das rasch erhitzt bei 262° unter Zersetzung schmilzt, fluoresciert nicht, und ebenfalls fällt die Thalleiochin-Probe negativ aus. Bei der Reduktion mit Ferrohydroxyd in überschüssiger Sodalösung fallen Mineralsäuren aus dem roten Filtrate die Methoxy-6-amino-5-phenyl-2-chinolin-carbonsäure-4. Sie krystallisiert in Rosetten violetter Nadelchen bezw. Täfelchen, schmilzt bei 255—256° anscheinend unter Zersetzung, fluoresciert nicht, gibt aber die Thalleiochin-Reaktion. Gemäß der Analysen hat sich das Anhydrid nicht gebildet, wie es zwischen der Amino- und Carboxyl-Gruppe leicht denkbar wäre³⁾. Nach dem Diazotieren kuppelt die Substanz mit *β*-Naphthol, der tiefrote Farbstoff scheidet sich aus Alkohol in Körnern

¹⁾ analog W. Pfitzinger, l. c. ²⁾ O. Döbner, A. 249, 104 [1888].

³⁾ W. Königs u. E. Lossow, B. 32, 719 [1899].

ab und schmilzt bis 300° nicht. Beim Kuppeln der Amino-Verbindung in Sodalösung mit diazotierter *p*-Sulfanilsäure und nachfolgendem Ansäuern mit Salzsäure erhält man einen in Chloroform löslichen, violettroten Farbstoff (VI.), in dem die Aminogruppe trotz des Arbeitens in der Kälte durch Hydroxyl ersetzt ist, ein Verhalten, das sich einer noch nicht veröffentlichten Beobachtung am Amino-5-hydrochinin völlig analog erweist, in dessen Kupplungsprodukten mit diazotierter Sulfanilsäure und anderen Aminen Hydroxyl an Stelle der Aminogruppe getreten ist. Durch den Eintritt des Azo-Restes in 8-Stellung — vielleicht wirken hier gewisse andere Radikale ähnlich — wird bei besetzter 6-Stellung durch die Alkoxygruppe der Ammoniak-Rest in 5-Stellung äußerst labil, was durch Veröffentlichungen von anderer Seite¹⁾ am Amino-hydrochinin und am *p*-Methoxy-*ana*-amino-chinolin bestätigt wurde.

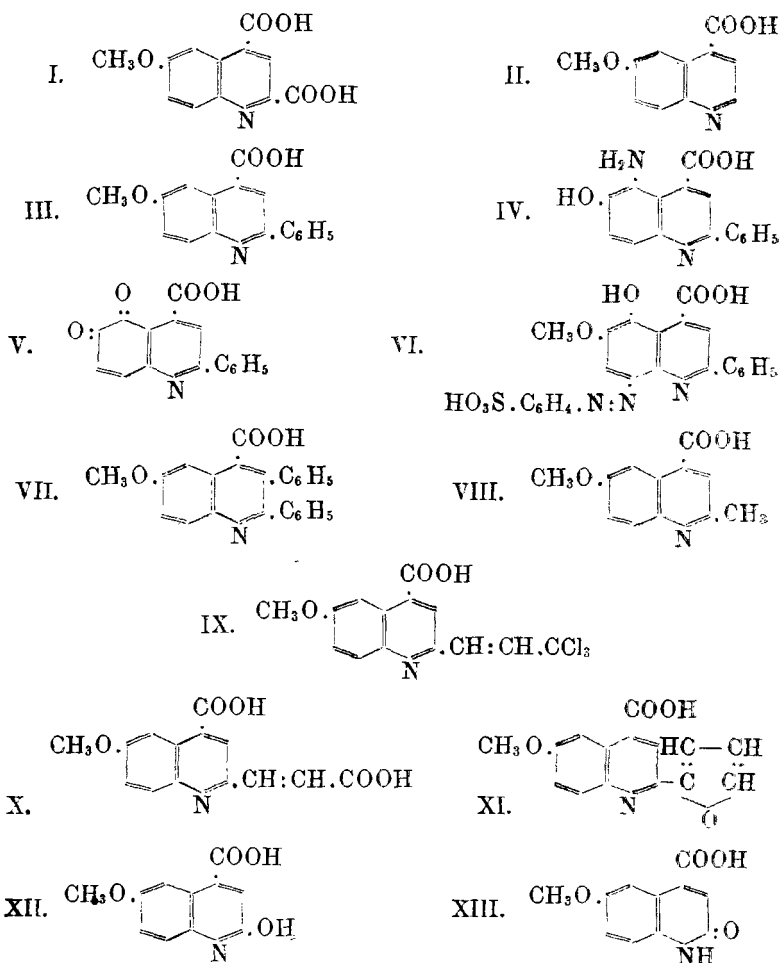
Mit Desoxybenzoin liefert Methoxy-5-isatin die Diphenyl-2,3-chininsäure (VII.) farblose Nadeln, Schmp. 306° unter Zersetzung, die in Lösung blau fluoresciert und die Thalleiochin-Reaktion gibt. Mit Aceton kondensiert, liefert das Methoxy-5-isatin die in bläulich-gelben Nadeln krystallisierende Methyl-2-chininsäure (VIII.), Schmp. 286°, die man bequemer nach dem Döbnerschen Verfahren²⁾ gewinnt. Ihre Lösung fluoresciert gleichfalls und färbt sich mit Bromwasser-Ammoniak grün resp. rot. Das durch Entalkylierung mit Salzsäure dargestellte Phenol, gelbliche Nadelchen, beginnt sich oberhalb 350° unter Destillation eines gelben Öles zu zersetzen und ist bei 340° noch nicht geschmolzen. Durch Kondensation der Äther-chinaldinsäure mit Chloral³⁾ gelangt man zur Trichlor-propenyl-Verbindung (IX.), Schmelzpunkt unter völliger Zersetzung bei 216°; diese geht durch Alkalibehandlung in die β -Acrylsäure (X.) über, die bei ihrem Schmp. 249° völlig zerfällt. Die wäßrige Lösung dieser Säure wird durch Ferrosulfat nicht rot gefärbt; zum Zustandekommen der Farbenreaktion ist demnach die unmittelbare Bindung des Carboxyls an das α -ständige Kohlenstoffatom notwendig. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat³⁾ wird die Acrylsäure zu der bereits beschriebenen Dicarbonsäure-2,4 abgebaut, deren Bildung durch die nur positive Ferrosulfat-Reaktion festgestellt wurde.

¹⁾ M. Heidelberger u. W. A. Jacobs, C. 1921, I 329.

²⁾ O. Döbner, A. 242, 265 [1887]; K. Garzarolli-Thurnlackh, B. 32, 2274 [1899].

³⁾ R. Spallino u. A. Cucchiaroni, C. 1912, II 357.

Ferner wurde die [α -Furyl]-2-chininsäure (XI.) dargestellt, die sowohl aus Methoxy-5-isatin mit α -Aceto-furan als auch aus *p*-Anisidin, Brenztraubensäure und Furfurol¹⁾ erhalten werden kann, gelbe Nadelchen, die nach vorheriger Bräunung bei 241° unter Zersetzung schmelzen, blau fluorescieren und die Thalleiochin-Reaktion grün bezw. rot geben.



Das in der voranstehenden Abhandlung beschriebene *N*-Acetyl-*p*-methoxy-isatin lagert sich beim Kochen der alkalischen Lösung quantitativ, abgesehen von dem regenerierten Isatin, in das Chinin-

¹⁾ O. Döbner, A. 242, 285 [1887].

säure- α -chinolon¹⁾ um, das sich beim Ansäuern fast farblos, gallertig abscheidet, beim Umrühren aber alsbald in ein gelbes, körniges Pulver übergeht. Möglicherweise liegt in der ersteren Modifikation die Enolform, das α -Oxy-chinolin (XII.) vor, das stabilere, gelbe Produkt dürfte das Chinolon, die Keto- bzw. Lactamform (XIII.) sein. Die Substanz kuppelt in soda-alkalischer Lösung mit diazotierter Sulfanilsäure nicht, während das α -Pyridon, wenn auch langsam, mit Benzoldiazoniumchlorid reagiert, und gibt mit Eisenchlorid eine schwache Rotfärbung, auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd beim schwachen Erwärmen aber keine Blaufärbung — eine Reaktion, die ursprünglich am Cytisin beobachtet²⁾, bei vielen α -Pyridonen eintritt; auch α -Oxy-chinolin gibt sie³⁾. Beim Kochen des gelben, körnigen, durch Fällung erhaltenen Pulvers mit Eisessig wandelt sich der nicht gelöste Teil in intensiv gelbe, wollig-verfilzte Nadelchen um, die bei 326° unter Zersetzung schmelzen. Die konz. Lösungen in organischen Flüssigkeiten fluorescieren infolge Komplementärwirkung mit der gelben Lösungsfarbe grün, stark verdünnte Lösungen blau; Alkalien lösen farblos und mit blauer Fluorescenz. Die Thalleiochin-Probe liefert Grün- resp. Rotfärbung. Der Ester der Chinolon-carbonsäure kann durch Kondensation aus *p*-Anisidin und Oxalessigsäure-äthylester in Eisessig, nicht in Alkohol, in geringer Menge direkt erhalten werden; orangegelbe Nadelchen, die gegen 205° zu sintern beginnen und bei 231° schmelzen.

Versuche.

Methoxy-6-oxo-2-chinolindihydrid-1.2-carbonsäure-4 (XIII).

In einer siedend heißen Mischung von 10 g Natronlauge (D. = 1.17) und 100 ccm Wasser werden 3 g Acetyl-1-methoxy-5-isatin eingetragen und die bräunlich-gelbe Lösung 1 Stde. gelinde gekocht. Das kalte Filtrat erstarrt auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer Gallerte, die durch Umrühren alsbald unter Abscheidung eines gelben, körnigen Pulvers zerfällt; das Filtrat ist braunrot gefärbt, aus ihm wurden 0.4 g regeneriertes Isatin zurückgewonnen. Der Filterinhalt wurde mit Aceton und Äther gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert: kleine, tiefgelbe, kreuzförmig oder in Rosetten angeordnete, prismatische Säulen, die bei 326° unter Zersetzung schmelzen. Sehr leicht und farblos löslich in Alkalien, sehr schwer in kalter, schwerer in heißer Essigsäure, ferner sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, sonst nahezu oder ganz unlöslich.

¹⁾ R. Camps, B. 32, 3228 [1900]; Ar. 237, 687 [1899].

²⁾ van de Moer (P. C. Plugge), Ar. 229, 57 [1891].

³⁾ E. Späth, M. 40, 98 [1918]; C. 1919, III 431.

0.0905 g Sbst.: 0.2007 g CO₂, 0.0354 g H₂O. — 0.1543 g Sbst.: 8.5 ccm N (21°, 770 mm).

C₁₁H₉O₄N (219.1). Ber. C 60.27, H 4.14, N 6.39.

Gef. » 60.49, » 4.38, » 6.48.

Alle Lösungen des Chinolons besitzen Fluoreszenz, die konzentrierten gelben eine rein grüne, die stark verdünnten farblosen eine rein blaue. Die wäßrig-alkalische Lösung, die farblos ist und blau fluoresciert, erstarrt auf Säurezusatz wieder gallertig und beim Schütteln oder Rühren scheidet sich die Substanz wieder als kompaktes, gelbes Pulver aus. Die Thalleiochin-Reaktion ist positiv. Beim Schmelzpunkt erfolgt hauptsächlich Zerstörung, ein geringer Teil scheint aber unzersetzt zu sublimieren. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, ohne Fluoreszenz, die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schwach gerötet.

Der Äthylester kann direkt aus *p*-Anisidin und Oxalessigsäure-äthylester erhalten werden. Beim Kochen in alkoholischer Lösung bilden sich nicht weiter beachtete, gelbe Nadelchen, Schmp. 148°, in Eisessig orangegelbe, aus Äther drusig gruppierte Nadelchen, die nach vorherigem Sintern bei 231° schmelzen und außer in kochender Essigsäure sehr schwer löslich sind. Alkalien lösen nicht.

0.0304 g Sbst.: 0.2093 g CO₂, 0.0443 g H₂O. — 0.1781 g Sbst.: 9.0 ccm N (21°, 771 mm).

C₁₃H₁₃O₄N (247.2). Ber. C 63.14, H 5.39, N 5.67.

Gef. » 63.16, » 5.48, » 5.95.

Methoxy-6-chinolin-dicarbonsäure-2.4 (I).

Eine Lösung von 1 g Methoxy-5-isatin und 3 g Kaliumcarbonat in 10 g Kalilauge (D. = 1.06) wird eiskalt unter dauernder Kühlung tropfenweise mit 1 g Brenztraubensäure versetzt und 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die braune Flüssigkeit wird nach Zufügen von Wasser mit Schwefelsäure reichlich angesäuert, wodurch die Hauptmenge des Kondensats sofort oder nach kurzer Zeit ausfällt; etwas unverändertes Isatin bleibt gelöst und wird nach Eindampfen des Filtrates wiedergewonnen. Das bräunlichgelbe Produkt wird mit Wasser, Aceton und Äther gewaschen und in alkoholischer oder Chloroform-Lösung mit Kohle gekocht. Nach dem Eindunsten der bräunlichen Filtrate krystallisieren aus Alkohol derbe, vierkantige, prismatische Säulen, aus Chloroform gelbliche, sternartig angeordnete Nadelchen. Sie schmelzen bei 239–240° unter Blasenwerfen, worauf nach einiger Zeit das Säulchen wieder erstarrt. Aus 50-proz. Essigsäure krystallisieren beim raschen Erkalten rhomboedrische Tafeln von bräunlichgelber Farbe, beim langsamen Abkühlen kleine, flächen-

reiche Prismen. Leicht und farblos löslich in Alkalien, mit gelber Farbe in heißen verd. Säuren, in kalten fast unlöslich; schwer löslich in Alkohol und Essigsäure, sehr schwer löslich in Wasser, Essigester, Chloroform, Aceton, sonst nahezu unlöslich.

0.0966 g Sbst.: 0.2071 g CO₂, 0.0339 g H₂O. — 0.1519 g Sbst.: 7.3 ccm N (20°, 766 mm).

C₁₁H₉O₅N (247.1). Ber. C 58.80, H 3.67, N 5.67.

Gef. » 58.49, » 3.93, » 5.64.

Die wäßrige Lösung fluoresciert nicht, dagegen die in organischen Flüssigkeiten, besonders in Alkohol; letztere besitzt eine intensive, violettstichig-blaue Fluorescenz, die sowohl durch Verdünnen mit Wasser als auch auf Säurezusatz abnimmt und dann mehr violettblau wird. Bromwasser-Ammoniak liefert eine schöne Grünfärbung mit blauer Fluorescenz. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, aber rötlichbraun gefällt. Bleiacetat, Kupferacetat und Silbernitrat erzeugen gleichfalls amorphe Niederschläge. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenoxydulsulfat, wie alle Pyridin- α - und Chinolin- α -carbonsäuren, violettrot; Wasserzusatz läßt die Färbung verschwinden.

Oxy-6-chinolin-dicarbonensäure-2.4.

Wird die Äthersäure mit der 5-fachen Menge Salzsäure (D. = 1.125) 6 Stdn. auf 150° erhitzt, so entsteht das Phenol, das als braungelbe, krystallinische Masse die Säure durchsetzt. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt die Substanz in so feinem Zustande aus, daß sie sich nicht absaugen läßt. Deshalb wurde in warmer Salzsäure (D. = 1.06) gelöst, mit Tierkohle behandelt, und das Filtrat mit Ammoniak gegen Kongo neutralisiert, wobei hellgelbe Mikrokrystalle ausfielen. Der Niederschlag wurde nach Zufügen der halben Menge Alkohol kochend gelöst, aus der Lösung scheiden sich beim langsamen Erkalten gelbe, einzeln liegende oder in Rosetten angeordnete, teils zugespitzte, vierkantige Nadelchen, seltener rhombische Täfelchen ab, die sich oberhalb 285° mehr und mehr bräunen und bei 318° unter völliger Zersetzung schmelzen. In verd. Säuren, in kochendem Wasser, etwas reichlicher in heißer Essigsäure, sehr schwer löslich, in Benzin, Schwefelkohlenstoff unlöslich, in sonst gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur in Spuren löslich, Alkalien lösen spielend mit gelber Farbe, verd. Alkohol in der Hitze reichlich. Die Fluorescenz ist verschwunden, auch tritt mit Bromwasser-Ammoniak die Grünfärbung nicht mehr auf. Die wäßrige Lösung reduziert Kaliumpermanganat augenblicklich. Schwefelsäure, D. 1.84, färbt die Substanz rötlich und löst leicht mit gelber Farbe.

0.3441 g Sbst. verloren nach 48-stündigem Stehen über Schwefelsäure bei 125° 0.0231 g an Gewicht. — 0.0857 g Sbst.: 0.1563 g CO₂, 0.0353 g H₂O. — 0.1527 g Sbst.: 13.75 ccm N (21°, 752 mm).

C₁₁H₁₀O₅N₂ + 1 H₂O (268.1). Ber. C 49.26, H 4.49, N 10.45. H₂O 6.72.
Gef. » 49.76, » 4.61, » 10.34, » 6.71.

Darnach liegt das Mono-ammonium-Salz der Dicarbonsäure vor; welches Carboxyl abgesättigt ist, läßt sich natürlich nicht sagen. Als an Stelle von Ammoniak zum Neutralisieren Natronlauge verwandt wurde, wurde ein Gemisch des Mono-natrium-Salzes mit freier Dicarbonsäure isoliert.

Beim Lösen des Ammoniumsalzes in kochender 5-proz. Salzsäure unter Zusatz der halben Menge Alkohol schieden sich beim Erkalten Kryställchen ab, auf die die Beschreibung des Ammoniumsalzes in allem paßt. Schmp. 318°. Es ist dies die Dicarbonsäure selbst.

0.2201 g Sbst. verloren bei 115° 0.0171 g.

C₁₁H₇O₅N + 1 H₂O (251.1). Ber. 1 H₂O 7.18. Gef. 1 H₂O 7.77.

0.0836 g Sbst.: 0.1752 g CO₂, 0.0239 g H₂O. — 0.1123 g Sbst.: 5.6 ccm N (17°, 771 mm).

C₁₁H₇O₅N (233.1). Ber. C 56.65, H 3.03, N 6.01.
Gef. » 57.17, » 3.20, » 5.95.

Die alkoholische Lösung färbt sich mit Ferrosulfat rot, in soda-alkalischer Lösung bildet sich mit diazotierter *p*-Sulfanilsäure ein tief-roter Oxy-azofarbstoff.

Methoxy-6-chinolin-carbonsäure-4. (Chininsäure, II).

Wird die Methoxy-6-chinolin-dicarbonsäure-2.4 in kleinen Portionen, am besten in Reagensgläsern, durch Eintauchen in ein heißes Ölbad etwas über ihren Schmelzpunkt ungefähr 10 Min. erhitzt, so geht sie unter Entweichen von Kohlendioxyd in Chininsäure über, die als blasige, etwas bräunliche Masse zurückbleibt. Dieselbe wurde in verd. Kalilauge gelöst, das Filtrat mit Salzsäure neutralisiert, eingengt, der Rückstand mit wenig überschüssiger Salzsäure versetzt, dann wiederholt mit Alkohol aufgenommen und wieder eingetrocknet, zuletzt die Chininsäure in absol. Alkohol gelöst und das eingedampfte Filtrat mit Wasser versetzt. Nach einiger Zeit krystallisieren gelblichweiße Blättchen, die bei 276° unter Zersetzung schmelzen und in alkoholischer Lösung rein blau fluorescieren. Durch nochmalige Krystallisation stieg der Schmelzpunkt auf 278°; der Schmelzpunkt des Gemisches mit natürlicher Chininsäure lag ebenfalls bei 278°.

0.0916 g Sbst.: 0.2193 g CO₂, 0.0383 g H₂O. — 0.1626 g Sbst.: 3.9 ccm N (20°, 762 mm).

C₁₁H₉O₃N (203.1). Ber. C 65.02, H 4.47, N 6.90.
Gef. » 65.31, » 4.68, » 7.11.

Chininsäure ist in absol. Alkohol viel schwerer löslich als in wäßrigem Alkohol. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid, das keine Färbung gibt, durch Bleiacetat und Kupferacetat im Gegensatz zur Dicarbonsäure nicht gefällt, Silbernitrat dagegen erzeugt einen farblosen, anscheinend mikrokristallinen Niederschlag. Chininsäure zeigt bei Anwendung von sehr wenig verd. Bromwasser Thalleiochin-Reaktion, deren tieffarbiges Grün beständig ist, gebraucht man etwas größere Mengen Bromwasser, so geht die grüne Farbe fast augenblicklich in violettblau bis rotviolett oder rostfarbig rot über, um in letzterem Falle allmählich mißfarbig zu werden. Bei noch mehr Brom erfolgt sofort Rotfärbung, die schnell verblaßt. Besonders in ersteren Fällen fluorescieren die ammoniakalischen Lösungen stark blau.

Ferner wurde die Chininsäure direkt aus dem Methoxy-5-isatin hergestellt, jedoch ergab die Kondensation mit Acetoxim nur sehr geringe Ausbeute, vor allem wegen der schwierigen Trennung von dem sich gleichzeitig bildenden Methoxy-5- β -isatoxim. Aber auch die Kondensation selbst scheint schwieriger zu verlaufen, als beim nicht substituierten Isatin. Die schließlich in geringer Menge isolierte Chininsäure, lange feine Nadelchen, schmolzen allein und gemischt mit der obigen und mit der natürlichen Chininsäure gegen 278°. Weitere Versuche des direkten Aufbaues aus *p*-Anisidin mittels Brenztraubensäure und Orthoameisensäure-ester wurden in der Einleitung erwähnt. Sie gaben in nur minimalen Mengen Chininsäure.

Methoxy-6-chinolin-tricarbonsäure-2.3.4.

Die eiskalte Lösung von 1 g Methoxy-5-isatin und 7 g Kaliumhydroxyd in 13 ccm Wasser versetzt man in kleinen Anteilen mit 7 g Oxalessigester und läßt die sich nur wenig erwärmende, braune Lösung 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, erhitzt noch einige Stdn. auf dem Wasserbade, verdünnt mit Wasser, säuert mit Salzsäure an und filtriert von dem entstehenden Niederschlag sofort ab. Aus dem Filtrate scheiden sich allmählich bräunliche Nadelchen ab, die mit eiskaltem Wasser gewaschen und aus nicht zuviel kochendem Wasser event. unter Zusatz von Alkohol umkristallisiert werden. Bräunlichgelbe, zugespitzte, in stacheligen Kugeln angeordnete Nadelchen, die sich oberhalb 200° dunkler zu färben beginnen und bei 224–225° sich zersetzend schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Aceton, sehr schwer in Wasser, heiß reichlich löslich, ebenfalls sehr schwer löslich in Essigsäure, Essigester, Benzol, Äther, Chloroform, unlöslich in Benzin, Schwefelkohlenstoff und verd. Säuren. Alkalien lösen spielend, konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe. Thalleiochin-Reaktion positiv, Fluorescenz in organischen Flüssigkeiten blau, gegen Permanganat in schwefelsaurer Lösung beständig. Ferro-

sulfat färbt die alkoholische Lösung violettrot, alsbald rot. Die Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser, das nach 48-stündigem Liegen an der Luft bestimmt wurde.

0.3476 g Sbst: Verlust über Schwefelsäure 0.0210 g.

Ber. 1 H₂O 5.83. Gef. 1 H₂O 6.04.

0.0959 g Sbst.: 0.1894 g CO₂, 0.0293 g H₂O. 0.2089 g Sbst.: 8.6 mm N (15°, 782 mm).

C₁₃H₉O₇N (291.2). Ber. C 53.60, H 3.12, N 4.81.

Gef. » 53.88, » 3.42, » 5.02.

Methoxy-6-phenyl-2-chinolin-carbonsäure-4 (III).

1 g Methoxy-5-isatin, 1 g Acetophenon (1.35 Mol.), 10 g Kalilauge (D = 1.14) und genügend Alkohol, bis zur klaren Lösung, werden 6 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Der Alkohol wird verjagt, mit Schwefelsäure stark angesäuert, und der Niederschlag nach dem Auswaschen aus kochendem Alkohol unter Verwendung von Tierkohle umkrystallisiert. Das braunrote, kräftig blau fluoreszierende Filtrat scheidet alsbald bräunlichgelbe, vierkantige zugespitzte Nadelchen ab, die, wiederholt umkrystallisiert, hellgelb werden und bei 236° schmelzen. Über den Schmelzpunkt erhitzt entwickeln sich Bläschen, wohl Kohlensäure, unter Bildung von *p*-Methoxy- α -phenylchinolin. Die Substanz löst sich sehr leicht in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, in Alkalien farblos mit blauer Fluorescenz, leicht in Essigsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, mäßig in Aceton und heißen verd. Säuren, sonst höchstens in Spuren. Das 1 Mol. Krystallwasser wird über Schwefelsäure nur langsam, bei erhöhter Temperatur schnell abgegeben.

0.4201 g Sbst. verloren bei 110° 0.0268 g.

Ber. 1 H₂O 6.06. Gef. 1 H₂O 6.38.

0.1012 g Sbst.: 0.2706 g CO₂, 0.0439 g H₂O. — 0.1713 g Sbst.: 7.9 mm N (16°, 740 mm).

C₁₇H₁₃O₃N (279.2). Ber. C 73.10, H 4.69, N 5.02.

Gef. » 72.95, » 4.85, » 5.30.

Die Verbindung gibt die Thalleiochin-Probe mit tiefer grüner Farbe, bei etwas größerer Menge Brom erfolgt Rotfärbung. Die schwefelsaure Lösung wird durch wenig Permanganat rot gefärbt.

Einfacher gewinnt man dieses *p*-Methoxy-atophan nach dem Döbnerschen Verfahren durch längeres Kochen der alkoholischen Lösung molekularer Mengen *p*-Anisidin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd. Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit obigem Präparat 236°.

Beim Verreiben der Substanz mit Salzsäure (D. = 1.125) bildet sich das intensiv gelbe Hydrochlorid, das mit Wasser wieder zerfällt.

Methoxy-6-nitro-5-phenyl-2-chinolin-carbonsäure-4.

Die voranstehend beschriebene Verbindung wird kalt in der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure gelöst und bei 0° unter Turbinieren mit der berechneten Menge Salpeter in kleinen Anteilen versetzt, dann bleibt der verschlossene Kolben über Nacht kalt stehen. Die restlose Nitrierung ist am Verschwinden der Fluorescenz — vorher in stärkster Verdünnung in saurer Lösung grün, in alkalischer blau — erkennbar. Die Schwefelsäure-Lösung wird auf Eis gegossen und mit reichlich Wasser verdünnt, wobei die Farbe der Ausscheidung aus tiefgelb, der Farbe des schwefelsauren Salzes, in blaßgelb umschlägt. Aus kochendem Eisessig hellgelbliche, lange, rechteckige Täfelchen, meist in Rosetten, seltener in Doppelbüschel vereinigt. Sie bräunen sich oberhalb 250° mehr und mehr und schmelzen beim schnellen Erhitzen bei 262° unter Zersetzung. Das Nitroprodukt ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerer löslich als das nicht nitrierte, auch kochende Essigsäure löst nur wenig. Konz. Schwefelsäure löst leicht mit gelber Farbe, leicht lösen auch Anilin und Pyridin. Das Vermögen der Ausgangsverbindung zu fluorescieren und mit Bromwasser-Ammoniak zu reagieren ist verschwunden.

0.0988 g Sbst.: 0.2270 g CO₂, 0.0330 g H₂O. — 0.2013 g Sbst.: 15.05 ccm N (19°, 773 mm).

C₁₇H₁₂O₅N₂ (324.2). Ber. C 62.95, H 3.73, N 8.64.

Gef. » 62.68, » 3.74, » 8.89.

Methoxy-6-amino-5-phenyl-2-chinolin-carbonsäure-4.

Eine heiße Lösung von 5 g der Nitroverbindung und 40 g kristallisierter Soda in 150 ccm Wasser wird auf kräftig siedendem Wasserbade unter Turbinieren tropfenweise mit einer Lösung von 28.5 g kristallisierten Ferrisulfats (1.1 Mol.) in 100 ccm Wasser versetzt, der Ferrihydroxyd-Schlamm abgesaugt, ausgewaschen, und das rote Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch die Substanz mikrokristallinisch ausfällt. Aus verd. Essigsäure kleine, rotviolette, flache Nadeln bzw. Tafeln, die in Rosetten angeordnet sind, aus Alkohol kugelige Aggregate, Schmp. 255—256° unter Zersetzung. Die Substanz fluoresciert weder in saurer oder alkalischer, wäßriger Lösung noch in organischen Flüssigkeiten, gibt aber die Thalleiochin-Reaktion. Leicht löslich in Alkalien mit brauner Farbe, mäßig löslich in Essigsäure und konzentrierteren Mineralsäuren mit roter Farbe, sonst sehr schwer oder unlöslich. Konz. Schwefelsäure löst wenig Substanz gelbgrün, mehr olivbraun.

0.0902 g Sbst.: 0.2280 g CO₂, 0.0390 g H₂O. — 0.1713 g Sbst.: 14.1 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{17}H_{14}O_3N_2$ (294.2). Ber. C 69.37, H 4.80, N 9.52.
Gef. » 68.96, » 4.84, » 9.55.

Das dunkle *peri*-Anhydrid, das bei der ähnlich konstituierten Amino-5-chinolin-carbonsäure-4 durch Kochen mit Salzsäure erhalten wurde, hat sich bei obiger Arbeitsweise nicht gebildet.

Methoxy-6-[oxy-2'-naphthalin-1'-azo]-5-phenyl-2-chinolin-carbonsäure-4. Obige Amino-Verbindung läßt sich in einer Lösung von Aceton-Alkohol-Wasser normalerweise diazotieren und kuppelt dann mit β -Naphthol in Sodalösung. Aus Alkohol beim freiwilligen Verdunsten körnige Aggregate von fast schwarzer Farbe, zerrieben tief violettrot, die bei 300° noch nicht geschmolzen sind.

0.1567 g Sbst.: 12.55 ccm N (22°, 761 mm).
 $C_{27}H_{19}O_4N_3$ (449.3). Ber. N 9.35. Gef. N 9.28.

Benzolazo-8-methoxy-6-oxy-5-phenyl-2-chinolin-carbonsäure-4.

Wird die Amino-5-Verbindung in Sodalösung mit berechneter Menge Benzoldiazoniumchlorid versetzt, so fällt der violettrote Farbstoff zum Teil, nach dem Ansäuern mit Salzsäure völlig aus. Nach dem Absaugen und Auswaschen hinterbleibt aus der Chloroform-Lösung eine dunkelrotviolette Masse, die gegen 190° zusammensintert und bei 205° unter Zersetzung schmilzt. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure, Essigsäure und Chloroform, sonst sehr schwer löslich oder unlöslich. Die Farbe der Lösungen ist rot bis violettrot, in Alkalien braunrot.

0.1883 g Sbst.: 16.90 ccm N (23°, 773 mm).
 $C_{23}H_{17}O_4N_3$ (399.3). Ber. N 10.53. Gef. N 10.53.

Oxy-6-phenyl-2-chinolin-carbonsäure-4 (*p*-Oxy-atophan).

Durch Verseifung der Methoxygruppe des *p*-Methoxy-atophans (III.) mit Salzsäure unter Druck hergestellt. Aus verd. Alkohol krySTALLISIEREN gelbe, meist einzeln liegende, vierkantige Nadelchen, die bei 330° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in kohlensauren Alkalien und konz. Schwefelsäure, in beiden mit gelber Farbe, in verd. Säuren, Alkohol, Essigsäure sehr schwer löslich, sonst kaum löslich. Die Fluorescenz wie auch die Thalleiochin-Reaktion sind verschwunden.

0.0956 g Sbst.: 0.2535 g CO_2 , 0.0358 g H_2O .
 $C_{16}H_{11}O_3N$ (265.2). Ber. C 72.43, H 4.18.
Gef. » 72.34, » 4.19.

Benzolazo-5-oxy-6-phenyl-2-chinolin-carbonsäure-4-sulfonsäure-4'.

Sie entsteht durch Kuppelung der berechneten Menge diazotierter *p*-Sulfanilsäure mit *p*-Oxy-atophan in Sodalösung. Der nach dem Aussalzen durch Auswaschen mit Kochsalz Lösung gereinigte Farbstoff wird aus der wäßrigen Lösung mit Salz-säure niedergeschlagen und nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Zur Reinigung des Azokörpers, die ursprünglich zur Beseitigung noch vorhandener, unverseift gebliebener Methoxy-Verbindung benutzt wurde, löst man ihn in gleichen Teilen Anilin und Alkohol und fügt vorsichtig Äther zu, worauf alsbald das Anilin-Salz in dunkelroten, drusig verwachsenen, derben Prismen auskristallisiert, das sich oberhalb 200° zu schwärzen beginnt und bei weiterem Erhitzen ohne zu schmelzen verkohlt. Mäßig löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sonst kaum löslich.

0.0979 g Sbst.: 0.2215 g CO₂, 0.0364 g H₂O. — 0.3190 g Sbst.: 0.1397 g BaSO₄.

C₂₈H₂₂O₆N₄S (542.4). Ber. C 61.97, H 4.09, S 5.91.

Gef. » 61.72, » 4.16, » 6.01.

Zur Darstellung der freien Säure suspendiert man das Anilin-Salz in Wasser, löst mittels Kalilauge und versetzt mit reichlich Salzsäure, dekantiert die Säure mit angesäuertem Wasser und wäscht schließlich auf der Saugplatte mit Alkohol und Äther aus. Infolge des kolloidalen Charakters des Farbstoffes ist die Filtration sehr langwierig. Die Substanz bildet ein rotes Pulver ohne Struktur, das sich beim Erhitzen dem Anilinsalz gleich verhält. In Alkalien mit dunkelroter Farbe sehr leicht, in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich, sonst nahezu unlöslich. Die Säure enthält im lufttrocknen Zustande 1 Mol. Wasser.

0.7629 g Sbst.: Verlust bei 130° 0.0340 g.

Ber. 1H₂O 3.86. Gef. 1H₂O 4.45.

0.0867 g Sbst.: 0.1864 g CO₂, 0.0284 g H₂O. — 0.2772 g Sbst.: 0.1406 g BaSO₄.

C₂₂H₁₅O₆N₃S (449.3). Ber. C 58.78, H 3.37, S 7.14.

Gef. » 58.65, » 3.67, » 6.97.

Reduktionsversuche der Oxy-azoverbindung zeigten, daß das gebildete *o*-Amino-phenol (IV.) relativ unbeständig ist und nach dem Ausfall der Stickstoffbestimmungen leicht über das Chinonimid in das Chinon (V.) übergeht. Auf eine weitere Untersuchung wurde verzichtet.

Methoxy-6-diphenyl-2.3-chinolin-carbonsäure-4 (VII).

1 g Methoxy-5-isatin, 1.7 g Desoxybenzoin (1.5 Mol.), 10 g Kalilauge (D. = 1.14) und 10 ccm Alkohol werden einige Stdn. mit Steigrohr auf dem Wasserbade erhitzt, der Alkohol wird abdestilliert, die alkalische Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert. Der salzfrei gewaschene Niederschlag wird aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose, derbe, in Drusen angeordnete, vierkantige Nadeln, Schmp. 306° unter Zersetzung. Sie enthalten kein Krystallwasser und lösen sich noch schwerer als die Monophenyl-chininsäure. Die Lösungen in Alkohol fluorescieren blau, die in Essigsäure und verd. Mineralsäuren als Folge der gelben Lösungsfarbe grünblau. Leicht löslich mit gelber Farbe in konz. Schwefelsäure ohne Fluorescenz, in Alkalien farblos mit schwach blauer Fluorescenz. Mit Bromwasser-Ammoniak entsteht schöne Grünfärbung, bei reichlicherem Zusatz von Bromwasser eine rosa bis rote Färbung.

0.0996 g Sbst.: 0.2832 g CO₂, 0.0431 g H₂O. — 0.1676 g Sbst.: 5.95 ccm N (19°, 769 mm).

C₂₃H₁₇O₃N (355.3). Ber. C 77.71, H 4.82, N 3.94.

Gef. » 77.57, » 4.84, » 4.20.

Methoxy-6-methyl-2-chinolin-carbonsäure-4 (VIII).

1 g Methoxy-5-isatin, 3 g Aceton und 10 g Kalilauge (D. = 1.14) werden längere Zeit rückfließend auf dem Wasserbade erwärmt, noch heiß mit der berechneten Menge *n*-Schwefelsäure versetzt, von dem in verhältnismäßig reichlicher Menge ausfallenden, graubraunen Schlamm sofort abfiltriert, das Filtrat kurze Zeit mit Kohle behandelt und wieder filtriert. Als bald beginnt die Abscheidung eines mikrokrySTALLINISCHEN Pulvers, das aus fast farblosen, derben, vierkantigen Säulehen besteht und nach vorheriger Bräunung bei 286° schmilzt. Die gelbe, salpetersaure-wäßrige Lösung fluoresciert grün, die schwefelsaure Lösung wird durch wenig Permanganat, das allmählich völlig reduziert wird, rot gefärbt. Die Farbe der Thalleiochin-Probe ist je nach der Brommenge grün oder violettrot, letztere geht aber beim ruhigen Stehen wieder in grün über. Schüttelt man nun, so bildet sich wieder die violettrote Farbe, die in der Ruhe wieder grün wird. Beim Verdünnen mit Wasser schlägt die grüne Farbe ebenfalls in rot um. Die Substanz löst sich nicht in Benzin und Schwefelkohlenstoff, leicht in heißer Essigsäure mit gelber Farbe; in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie farblos und mit blauer bis violettblauer Fluorescenz, sehr schwer löslich. Konz. Schwefelsäure löst leicht mit gelber Farbe ohne Fluores-

enz., Alkali sehr leicht, farblos, mit blauer Fluorescenz, verd. Säuren in der Wärme leicht, mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Die Substanz krystallisiert ohne Wasser.

0.1037 g Sbst.: 0.2510 g CO₂, 0.0479 g H₂O. — 0.1721 g Sbst.: 10.1 ccm N (20°, 754 mm).

C₁₂H₁₁O₃N (217.2). Ber. C 66.37, H 5.11, N 6.45.

Gef. » 66.03, » 5.17, » 6.78.

Zweckmäßiger gewinnt man diese Methoxy-6-chinaldinsäure nach der Döbnerschen Methode durch längeres Kochen einer Lösung von 5 g *p*-Anisidin, 36 g Brenztraubensäure (1 Mol.), 2 g Acetaldehyd (1.2 Mol.) in 50 ccm Alkohol. Beim Zusammenbringen der Agenzien färbt sich die Lösung unter Erwärmung rotbraun, aus der sich nach längerem Erhitzen bräunliche Krystalldrusen absetzen, die nach dem Abwaschen mit Alkohol bei 284° schmelzen. Nach dem Umkrystallisieren liegt der Schmp. bei 286°, ebenda auch der Misch-Schmelzpunkt.

Oxy-6-methyl-2-chinolin-carbonsäure-4.

Entsteht durch Verseifung des Äthers mit konz. Salzsäure unter Druck bei 145°. Nach dem Erkalten liegen in der Säure derbe, bräunlich-gelbe Krystalle, das Chlorwasserstoff-Salz, die beim Auswaschen mit Wasser sofort entglasen und zerfallen. Nach Zusatz von Wasser und wenig Alkohol wurde die heiße Lösung kurze Zeit mit Kohle behandelt, aus dem gelben Filtrate krystallisieren allmählich gelbliche, in Fächern angeordnete, feine Nadelchen, die sich oberhalb 300° zu zersetzen beginnen, wobei ein bräunlich-gelbes Öl, wahrscheinlich Oxy-6-methyl-2-chinolin, destilliert, aber bei 340° noch nicht geschmolzen sind. In konz. Schwefelsäure und in Sodalösung mit gelber Farbe leicht löslich, in verd. Säuren schwer, in Alkohol und Essigsäure sehr schwer löslich; andere Lösungsmittel nehmen höchstens Spuren auf. Die Substanz kuppelt in Sodalösung mit diazotierter *p*-Sulfanilsäure.

0.1017 g Sbst.: 0.2419 g CO₂, 0.0407 g H₂O.

C₁₁H₉O₃N (203.1). Ber. C 65.02, H 4.47.

Gef. » 64.89, » 4.48.

Methoxy-6-[γ -trichlor- α -propenyl]-2-chinolin-carbonsäure-4 (IX.).

5 g Methoxy-6-methyl-2-chinolin-carbonsäure-4 werden mit 4.1 g (= 1.2 Mol.) Chloral, 50 ccm Eisessig und 5 ccm Essigsäure-anhydrid 5 Stdn. gelinde gekocht. Aus der dunkelbraunen

Lösung scheiden sich in Eiskälte allmählich braune Krystalle aus, die mit Alkohol gewaschen und aus kochendem Alkohol unter Verwendung von Tierkohle umkrystallisiert werden. Farblose, prismatische Säulen, die sich gegen 190° zu bräunen beginnen, oberhalb 200° allmählich schwarz werden und bei 216° unter völliger Zersetzung schmelzen. In Reaktionen und Löslichkeit gleicht sie der Ausgangsverbindung, nur ist sie in Aceton und Chloroform löslicher als diese.

0.1013 g Sbst.: 0.1794 g CO₂. — 0.0961 g Sbst.: 0.1693 g CO₂, 0.0273 g H₂O. — 0.1265 g Sbst.: 0.1562 g AgCl.

C₁₄H₁₀O₃NCl₃ (346.5). Ber. C 48.50, H 2.91, Cl 30.70.

Gef. » 48.31, 48.06, » 3.18, » 30.55.

Methoxy-6-chinolin-carbonsäure-4-β-acrylsäure-2 (X.).

Die Trichlor-propenyl-Verbindung wurde mit etwas überschüssiger ³/₄-alkoholischer Kalilauge 5 Stdn. auf 70° erhitzt, wobei alsbald Kaliumchlorid auszufallen beginnt. Nach Neutralisation mit Salzsäure gegen Phenol phthalein und nach Verdünnen mit Wasser wurde der Alkohol verjagt und nach dem Erkalten die Dicarbonsäure durch wenig Salzsäure gefällt. Aus kochendem Alkohol blaßgelbe, zu Doppelbüscheln vereinigte, feine Nadelchen, die sich gegen 220° dunkler färben, gegen 240° schwärzen und bei 249° sich völlig zersetzen und schmelzen. Alkalien lösen leicht, farblos, mit blauer Fluorescenz, Schwefelsäure (D. = 1.84) löst leicht mit orangegelber Farbe. Schwer löslich in Alkohol, Essigester, sehr schwer in Äther, Aceton, Essigsäure (gelb, mit grüner Fluorescenz) und Wasser, sonst unlöslich. Thalleiochin-Probe positiv, Fluorescenz in Wasser und organischen Lösungsmitteln violettstichig-blau. Mit verd. Salzsäure (D. = 1.06) entsteht ein tiefgelbes Hydrochlorid, das mit Wasser dissoziiert.

0.0946 g Sbst.: 0.2144 g CO₂, 0.0354 g H₂O. — 0.1602 g Sbst.: 7.5 ccm N (19°, 762 mm).

C₁₄H₁₁O₅N (273.2). Ber. C 61.52, H 4.06, N 5.13.

Gef. » 61.83, » 4.19, » 5.49.

Die alkoholische Lösung der Substanz gibt mit Eisenvitriol keine Färbung. Durch Oxydation in neutraler Lösung mit Permanganat bildet sich Methoxy-6-chinolin-dicarbonsäure-2.4, auf deren Reindarstellung verzichtet wurde, die aber mittels der Ferrosulfat-Reaktion, die mit violetter Farbe eintritt, nachgewiesen wurde.

Methoxy-6-[α-furyl]-2-chinolin-carbonsäure-4 (XI.).

Die Darstellung kann durch Einwirkung von α-Acetofuran auf Methoxy-5-isatin oder nach Döbner durch Einwirkung von

Furfurol und Brenztraubensäure auf *p*-Anisidin erfolgen. Nach zweckentsprechender Reinigung krystallisiert die Substanz beim Einengen der ätherischen Lösung in gelben, igelig gruppierten Nadelchen, Schmp. nach vorheriger Bräunung 241° unter Zersetzung. Die Fluorescenz ist in gelb gefärbten Lösungen grün, in farblosen blau, die Thalleiocbin-Reaktion tritt mit grüner resp. mit roter Farbe ein. Mäßig löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Äther, sonst sehr schwer bis unlöslich.

0.0912 g Sbst.: 0.2232 g CO₂, 0.0345 g H₂O. — 0.1506 g Sbst.: 6.95 ccm N (20°, 775 mm).

C₁₅H₁₁O₄N (269.2). Ber. C 66.89, H 4.12, N 5.20.

Gef. » 66.70, » 4.23, » 5.48.

Zum Umkrystallisieren der zur Verharzung neigenden Substanz eignet sich sehr gut verd. Essigsäure. Es krystallisieren beim Erkalten glänzende, lange, in Drusen angeordnete Nadeln, die beim Auswaschen mit Alkohol und Äther entglasen, also wahrscheinlich Krystallwasser enthalten. Nach dem Auswaschen, auch nur mit Wasser, ist die Substanz frei von gebundenem Wasser.

Hamburg, Chem. Abteil. d. Instituts f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten.

349. Wilhelm Manchot: Über die in Flußsäure lösliche Modifikation des Siliciums.

[Mitteilung aus d. Anorgan. Laboratorium d. Technisch. Hochschule München.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1921.)

Im Jahre 1904 haben Moissan und Siemens¹⁾ eine krystallisierte Modifikation des Siliciums beschrieben, welche in Flußsäure löslich ist. Sie geben an, daß aus einem Silberregulus isoliertes Silicium bei der Behandlung mit Flußsäure beträchtlichen Gewichtsverlust (bis zu 99 %) erleidet, und zwar wurde dies nur für Silber als Lösungsmittel beobachtet. Später ist dann Lebeau²⁾ zu dem Schluß gelangt, daß ein an Silicium reiches Kupfer-silicium ebenfalls diese in Flußsäure lösliche Modifikation in kleiner Menge enthalte. Dieser Schluß stützt sich namentlich auf metallographische Ätzversuche an Kupfer-silicium-Schliffen. An Kupfer-silicium-Schmelzen hat auch Philips³⁾ beobachtet, daß das in ihnen enthaltene Silicium teilweise in Flußsäure löslich sei,

¹⁾ B. 37 2540 [1904].

²⁾ C. r. 142, 154 [1906].

³⁾ Metallurgie 4, 587, 613 [1907].