

undissoziierten Anteils so klein ist, daß sie vernachlässigt werden kann und daher die Formel  $[H^+] = \sqrt{K_1} \times c$  zugrunde gelegt.

In den Tabellen bedeuten C die in 100 ccm Lösungsmittel zur Messung gelöste Substanz in g, c die Konzentration, molar ausgedrückt, und t die Temperatur, bei der die Messung ausgeführt worden ist.

Die nach Viktor Meyer bestimmte Löslichkeit der *cis*-Apo-camphersäure beträgt 0.51 g in 100 g H<sub>2</sub>O bei 15°, die der *cis*-3-Methyl-camphersäure 0.0716 g bei 18°.

#### Ia. Messungen in H<sub>2</sub>O mit Chinhydron-Elektrode.

Substanz	C	c	t	pH	pha	K <sub>1</sub>
Apo-camphersäure .....	0.0926	0.004976	24°	3.340	4.377	$4.2 \times 10^{-5}$
Camphersäure .....	0.1018	0.005087	18°	3.424	4.554	$2.79 \times 10^{-5}$
3-Methyl-camphersäure ....	0.0698	0.003259	22°	3.709	4.931	$1.17 \times 10^{-5}$

#### Ib. Messungen in H<sub>2</sub>O mit Wasserstoff-Elektrode.

Substanz	C	c	t	pH	pha	K <sub>1</sub>
Apo-camphersäure .....	0.0926	0.040976	20°	3.34	4.377	$4.2 \times 10^{-5}$
Camphersäure .....	0.1018	0.005087	15°	3.41	4.526	$2.98 \times 10^{-5}$
3-Methyl-camphersäure ...	0.0698	0.003259	20°	3.684	4.882	$1.31 \times 10^{-5}$

#### IIa. Messungen in 50-proz. Methanol mit Chinhydron-Elektrode.

Substanz	C	c	t	pH	pha	K <sub>1</sub>
Apo-camphersäure .....	0.0931	0.00502	18°	4.343	6.381	$4.12 \times 10^{-7}$
Camphersäure .....	0.1000	0.004996	19°	4.532	6.763	$1.73 \times 10^{-7}$
3-Methyl-camphersäure ...	0.1099	0.00513	19°	4.791	7.292	$5.10 \times 10^{-8}$
Phenyl-camphersäure ....	0.1408	0.005101	19°	4.515	6.728	$1.87 \times 10^{-7}$

#### IIb. Messungen in 50-proz. Methanol mit Wasserstoff-Elektrode.

Substanz	C	c	t	pH	pha	K <sub>1</sub>
Apo-camphersäure .....	0.0931	0.00502	20°	4.354	6.407	$3.92 \times 10^{-7}$
Camphersäure .....	0.1000	0.004996	16°	4.539	6.777	$1.67 \times 10^{-7}$
3-Methyl-camphersäure ...	0.1099	0.00513	21°	4.808	7.326	$4.72 \times 10^{-8}$
Phenyl-camphersäure ....	0.1408	0.005101	20°	4.526	6.760	$1.74 \times 10^{-7}$

## 2. Walter Stix und S. A. Bulgatsch: Eine neue Darstellungsart der Chinolinsäure.

(Eingegangen am 12. November 1931.).

Die Darstellung der Chinolinsäure ( $\alpha,\beta$ -Pyridin-dicarbonsäure) geschieht gewöhnlich durch Oxydation des Chinolins oder solcher Chinolin-Derivate, bei denen die Substitution im Benzolkern erfolgt ist und dieser dadurch leichter der Wirkung oxydativer Agentien erliegt. Die Oxydation wird mit Hilfe von Permanganat<sup>1)</sup> oder mittels Salpetersäure<sup>2)</sup> durchgeführt. Bei der fortlaufenden Herstellung von größeren Mengen Chinolinsäure befriedigen jedoch die bekannten Methoden nicht; es wurden daher die Verwendungsmöglichkeiten anderer Oxydationsmittel, besonders die des Wasserstoffsuperoxyds, zur Gewinnung der Chinolinsäure untersucht. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung allein wirkt auf Chinolin nicht merklich ein, in Anwesenheit von Ferrosulfat führt sie dagegen zu einer derartigen Zerstörung des Chinolins, daß dessen Stickstoffatom in Form von Ammoniak

<sup>1)</sup> In alkalischer Lösung: C. 1925, II 616, in saurer Lösung: B. 58, 1727 [1925]. Angaben über ältere Literatur im Meyer-Jacobsonschen Lehrbuch II/3, S. 793.

<sup>2)</sup> C. 1927, II 871.

abgespalten wird. Wird jedoch bei der Behandlung des Chinolins mit Wasserstoffsuperoxyd an Stelle von Ferrosulfat Kupfersulfat verwendet, so entsteht in der Hauptsache Chinolinsäure, die in Form ihres unlöslichen Kupfersalzes ausfällt. Hier spielt das Kupfersulfat somit eine doppelte Rolle, einerseits zerstört es katalytisch das Wasserstoffsuperoxyd, andererseits verbindet es sich mit der gebildeten Chinolinsäure. Diese Reaktion, bei der Chinolin in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von 1.4 Mol. Kupfersulfat mit 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung behandelt wird, liefert chinolinsaures Kupfer in einer Ausbeute von 65—70% d. Th.

Es zeigt sich somit, daß der Ablauf der Oxydation des Chinolins mit Wasserstoffsuperoxyd wesentlich davon abhängt, was für ein Metallsalz dabei als Katalysator verwendet wird. Der Grund hierfür ist wohl in folgendem zu suchen: Zuerst wird sowohl in Gegenwart von Ferrosulfat wie von Kupfersulfat der Benzolkern zerstört, während der Pyridinring zunächst erhalten bleibt. Verläuft die Oxydation wie im Falle der Kupfer-Katalyse langsam, so bildet die als Zwischenprodukt entstehende Chinolinsäure mit dem anwesenden Kupfersulfat das schwer lösliche Kupfersalz, das zum größten Teil ausfällt und so einer weiteren Einwirkung entzogen wird. In Gegenwart von Ferrosalz hingegen verläuft die Oxydation unvergleichlich rascher, die intermedial gebildete Chinolinsäure wird nicht in Form eines unlöslichen Salzes abgefangen, sondern unterliegt der weiteren Oxydation, wobei unter Ammoniak-Bildung der Pyridinring zerstört wird. Diese Unterschiede zwischen der Eisen- und der Kupfer-Katalyse kommen ebenfalls deutlich zum Ausdruck, wenn eisenhaltiges Kupfersulfat als Katalysator Verwendung findet; schon geringe Eisen-Beimengungen bewirken eine beträchtliche Ausbeute-Verminderung an chinolinsaurem Kupfer.

Als Beispiel dafür seien die folgenden Zahlen angeführt:

Eisengehalt des verwendeten Kupfersulfates in % .....	0.042	0.12	0.23
Ausbeute an chinolinsaurem Kupfer in % d. Th. .....	65	60	30

Die Chinolinsäure, die sich bei Verwendung eines stärker eisen-haltigen Kupfersulfates bildet, wird nicht im gewöhnlichen Ausmaß abgefangen, obwohl die Menge des zur Verfügung stehenden Kupfersulfats praktisch die gleiche ist, ob nun das benutzte Kupfersulfat 0.042% oder 0.23% Eisen enthält. Da Chinolinsäure von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosalzen leicht oxydiert wird, so kann man annehmen, daß diese Oxydation hier früher eintritt als die Bildung und Abscheidung des Kupfersalzes, und so die Ausbeute-Verminderung zustande kommt. Außerdem kommt noch hinzu, daß chinolinsaures Kupfer von Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat etwas angegriffen wird, wohl deshalb, weil das Kupfersalz in der sauren Reaktionsflüssigkeit etwas löslich ist. Bemerkenswert ist endlich der Befund, daß erst ein gewisser Eisengehalt des Kupfersulfats eine Ausbeute-Verringierung bewirkt; sinkt der Eisengehalt unter einen bestimmten Wert, so wird er bedeutungslos: bei Verwendung eines Kupfersulfats, das 0.00004% Eisen enthielt, wurde auch nur eine Ausbeute von 65% erhalten.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Unterschiede im Verlaufe der Oxydation des Chinolins mit Wasserstoffsuperoxyd der Hauptsache nach darauf beruhen, daß die Reaktions-Intensität im Falle der Eisen-Katalyse eine unvergleichlich größere ist als bei der Kupfer-Katalyse. Dies entspricht vollständig der bekannten Tatsache, daß die Zersetzungsgeschwindig-

keit des Wasserstoffsuperoxyds in Gegenwart von Käisensalzen außerordentlich viel größer ist als in Gegenwart von Kupfersalzen.

Darstellung der Chinolinsäure: 24 g Chinolin werden mit einem Gemisch von 2100 ccm 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung und 46 g 25-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade auf 60° erwärmt; zu dieser Lösung werden 64 g kryst. Kupfersulfat, aufgelöst in 160 ccm Wasser, hinzugesetzt. Unter starker Kohlendioxyd-Entwicklung beginnt sich die Lösung zu erhitzen, so daß man durch mäßiges Abkühlen dafür sorgen muß, daß die Temperatur nicht über 70° steigt. Sobald die Gasentwicklung mäßiger wird und die Temperatur zu fallen beginnt, erwärmt man so weit, daß eine Temperatur von 70° erhalten bleibt. Nach 8-stdg. Erhitzen setzt man noch 200 ccm Wasserstoffsuperoxyd-Lösung hinzu und erwärmt weitere 3 Stdn. auf 70°. Im Verlaufe der Reaktion scheidet sich allmählich das chinolinsaure Kupfer in Form eines schweren, grün gefärbten Niederschlags ab. Da sich aus der stark schwefelsauren Lösung nicht das gesamte Kupfersalz ausgeschieden hat, so wird noch Soda bis zur schwach sauren Reaktion auf Kongo eingetragen. Die Lösung wird schließlich auf 90° erhitzt und dann über Nacht erkalten gelassen. Nach dem Absaugen erhält man 32–34 g chinolinsaures Kupfer von der Formel  $C_7H_3O_4NCu + 2H_2O$ <sup>3)</sup>. Die Zerlegung des Kupfersalzes kann man mit Hilfe von Schwefelwasserstoff durchführen, wobei man jedoch das Wasser, in dem das Kupfersalz suspendiert ist, dauernd auf 60° erwärmen und ferner für gutes Röhren Sorge tragen muß. Da aber die Zerlegung des Kupfersalzes durch Schwefelwasserstoff infolge seiner Schwerlöslichkeit recht langsam vor sich geht, ist es bequemer, die Zerlegung durch Erhitzen mit einer 10-proz. Schwefelnatrium-Lösung durchzuführen. Die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Kupfersulfid-Niederschlages erhaltene Lösung von chinolinsaurem Natrium und Schwefelnatrium wird mit Schwefelsäure angesäuert und dann auf bekannte Weise aufgearbeitet<sup>4)</sup>. Auf diese Weise erhält man die Chinolinsäure in einer Menge von 19–20 g.

### 3. Deodata Krüger: Über die gefärbten Jodverbindungen eines Acridin-Derivates.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.  
(Eingegangen am 6. November 1931.)]

Die Fähigkeit, in Lösungen mit Jod intensiv gefärbte Verbindungen ähnlich der Jod-Stärke zu geben, kommt bekanntlich einer Reihe von Stoffen aus verschiedenen Körperklassen zu. Während nun einige Forscher annehmen (Lottermoser, Harrison, Berczeller u. a.), daß die Fähigkeit zur Bildung intensiv gefärbter Jodverbindungen überhaupt und die Nuance der Jodfärbung durch den besonderen kolloiden Zustand des betreffenden Stoffes bedingt sind, hängt nach Samec, Pringsheim, Pictet, Bergmann, Krüger und Tschirch u. a. die Jodreaktion von spezifischen chemischen Einflüssen ab. Ein kolloider Zustand des Adsorbens oder seiner Adsorptionsverbindung mit Jod scheint jedoch eine notwendige, wenn auch keine hinreichende Bedingung für die Reaktion zu sein, da kein Stoff bekannt

<sup>3)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 550 [1927].

<sup>4)</sup> Vanino, Handbuch der präparativen Chemie II, S. 793 [1923].