

Über die directe Einführung von Hydroxylgruppen in Oxychinoline

von

Julius Diamant.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1895.)

Die Dioxychinoline sind bisher durch Verschmelzen der Chinolindisulfosäuren¹, der Oxychinolinsulfosäuren², oder der Halogenderivate³ des Chinolins mit Alkalien, ferner durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Amidopropiolsäure gewonnen worden.

Bekanntlich haben Barth und Schreder⁴ vor einigen Jahren gezeigt, dass die aromatischen Phenole beim Verschmelzen mit Ätznatron in höher hydroxylierte Producte verwandelt werden, und haben nachgewiesen, dass man mit Hilfe dieser Reaction beispielsweise das Resorcin mit quantitativ günstigem Erfolge in Phloroglucin überführen kann.

Es schien daher nicht ohne Interesse, diese Reaction auch auf die Oxychinoline auszudehnen und festzustellen, ob im Falle des Eintritts von Hydroxyl die Substitution im Benzol- oder im Pyridinkern erfolge. Es hat sich gezeigt, dass die im Benzolkern substituirten Oxychinoline wirklich einer derartigen Hydroxylierung fähig sind und ich will in den folgenden Blättern über meine, speciell beim *o*-Oxychinolin durchgeführten Versuche berichten.

Über die Einwirkung von schmelzenden Alkalien auf Körper der Pyridin- und Chinolinreihe liegen bereits einzelne

¹ Berl. Ber. XIX, 997; XX, 1820; XX, 3200.

² Ibidem.

³ Berl. Ber. XV, 2681, 2683.

⁴ Berl. Ber. XII, 417.

Beobachtungen vor. So hat Koenigs die Cinchoninsäure durch die Kalischmelze in Oxycinchoninsäure übergeführt¹, welche sich als eine in der α -Stelle hydroxylierte Säure erwies². Auf gleiche Weise haben Koenigs und Koerner die Chinolinsäure in α -Oxychinolinsäure verwandelt³. Endlich hat Lellman beim Schmelzen der Chinolin-ana-sulfosäure mit Ätzkali oder Ätznatron neben ana-Oxychinolin kleinere Mengen eines Dioxychinolins, dessen Constitution indessen noch nicht festgestellt wurde, erhalten⁴. In all den angeführten Fällen, wahrscheinlich auch bei dem Dioxychinolin von Lellman hat der Eintritt der Hydroxylgruppe in die α -Stellung des Pyridinringes stattgefunden. Der allgemeine Charakter dieser Reaction scheint durch meine, mit dem *o*-Oxychinolin ausgeführten Versuche eine neue Bestätigung gefunden zu haben, da dasselbe, wie ich gleich hier bemerken will, ebenfalls in der α -Stelle hydroxyliert wird.

Um vom *o*-Oxychinolin zu einem Dioxychinolin zu gelangen, werden in einer geräumigen Silberschale 30 g *o*-Oxychinolin mit der zehnfachen Menge Ätznatrons und etwas Wasser zusammengerührt. Es ist nothwendig das *o*-Oxychinolin vor dem Beginn der Schmelze in das Natriumsalz überzuführen, da sich sonst ein zu grosser Theil verflüchtigt. Um Verluste zu vermeiden, wurde unter fortwährendem Umrühren und bei stetiger Steigerung der Temperatur erhitzt; nachdem alles Wasser vertrieben ist, beginnt die Masse zu schmelzen; es bilden sich zwei Schichten, eine untere graue — das geschmolzene Ätznatron — und obenauf eine dunkelbraune, ölige Schichte, welche das geschmolzene Natriumsalz des *o*-Oxychinolins darstellt. Bei ungefähr 350° beginnen sich die beiden Schichten zu vereinigen, es findet lebhaftere Wasserstoffentwicklung statt, welche bei ungefähr 380° ihren Höhepunkt erreicht. Der Schluss dieser Reaction ist ziemlich heftig, die Masse schäumt plötzlich auf und wenn die Flammen vorher

¹ Berl. Ber. XII, 99.

² Berl. Ber. XVI, 2157.

³ Berl. Ber. XVI, 2158.

⁴ Berl. Ber. XX, 2174.

nicht entfernt oder wenigstens kleiner gemacht werden, so findet fast immer eine Entzündung des Wasserstoffs statt. Nach Eintritt dieser Erscheinung zeigt die Masse ein schaumartiges, chocoladebraunes Aussehen und eine herausgenommene Probe gibt, mit Salzsäure versetzt, nicht mehr den für das *o*-Oxychinolin charakteristischen Geruch.

Nach dem Erkalten wurde der Schmelzkuchen in verdünnte Salzsäure (1:5) eingetragen. Die heisse Lösung wird rasch filtrirt, um eine kleine Menge schmieriger Zersetzungsproducte zu entfernen. Das Filtrat scheidet beim Erkalten gelblichbraun gefärbte Krystallkrusten ab, die, sowie eine Vermehrung derselben nicht mehr stattfindet, von der schwach sauren und Kochsalz hältigen Lösung durch Absaugen getrennt werden. Da das Reactionsproduct in Wasser sehr schwer löslich ist, so liefern die Laugen beim Einengen nur mehr geringe Mengen von Substanz, welche gemeinschaftlich mit der ursprünglichen Ausscheidung gereinigt werden.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und Entfärben mit Thierkohle kann der Körper rein erhalten werden und bildet in diesem Zustande ein Aggregat von kleinen, stark glänzenden, dünnen Krystallblättchen, welche von den gebräuchlichen Lösungsmitteln selbst in der Siedehitze kaum aufgenommen werden. Etwas leichter löslich ist die Substanz in siedendem Amylalkohol und wird besonders leicht von einer wässerigen Boraxlösung aufgelöst, aus welcher sie durch Essigsäure in Form einer flockigen Masse, die bei längerem Stehen krystallinisch wird, ausgefällt werden kann¹.

Die wässerige Lösung des neuen Körpers gibt mit Eisenchlorid eine schmutziggrüne Färbung, die auf Zusatz einer verdünnten Sodalösung in Roth übergeht; ein Verhalten, welches das *o*-Oxychinolin auch zeigt. Beim Erhitzen findet eine Veränderung der Substanz bis 260° nicht statt; bei höherer Temperatur schmilzt sie unter starker Zersetzung, wobei ein kleiner Theil unzersetzt sublimirt.

¹ Es kommt oft vor, dass sich schon während des Abfiltrirens der in Salzsäure gelösten Schmelze beträchtliche Mengen von Dioxychinolin ausscheiden. Man extrahirt dann die auf dem Filter bleibenden Rückstände mit Boraxlösung und fällt das Dioxychinolin mit Essigsäure aus.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab Zahlen, welche zu der Formel $C_9H_7NO_2$ führten.

- I. 0·1758 g Substanz gaben 0·0686 g Wasser und 0·430 g Kohlensäure.
 II. 0·2055 g Substanz gaben bei $T = 13\cdot5^\circ$ und $B = 753$ mm 16 cm Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_7NO_2$
	I.	II.	
C	66·70	—	67·08
H	4·33	—	4·34
N	—	9·10	8·70

Dieses Dioxychinolin, welches durch die Natronschmelze erhalten wurde, ist mit keinem der bisher bekannten Dioxychinoline identisch, wie dies die folgende Zusammenstellung zeigt.

$B_{1,4}$ -Dioxychinolin¹ zersetzt sich bei 220° und wird von Eisenchlorid zu Chinolinchinon oxydirt.

α -Dioxychinolin² schmilzt bei 130—136° und ist in Wasser und Alkalien unlöslich.

β -Dioxychinolin³ schmilzt bei 86° und sublimirt in feinen Nadeln.

ana-Dioxychinolin⁴ schmilzt über 320°; grünlichbraune Nadeln.

β -Oxycarbostyryl⁵ schmilzt über 300° und zerlegt kohlen-saure Salze.

γ -Oxycarbostyryl⁶ schmilzt über 300°; sublimirt unzersetzt. Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft blau.

B -Oxycarbostyryl⁷ schmilzt bei 189° und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Oxycarbostyryl⁸ schmilzt bei 190·5° und färbt sich am Licht intensiv roth.

¹ Berl. Ber. XVII, 1645.

² Berl. Ber. XIX, 997 und XX, 1820.

³ Berl. Ber. XX, 3200.

⁴ Berl. Ber. XX, 2174.

⁵ Berl. Ber. XV, 2681.

⁶ Berl. Ber. XV, 2683 und Berl. Ber. XV, 2151.

⁷ Berl. Ber. XV, 2684.

⁸ Berl. Ber. XIV, 1918.

Die Ausbeute, in welcher dieses Dioxychinolin entsteht, beträgt ungefähr 70% des angewandten *o*-Oxychinolins. Ein Theil dieses letzteren scheint eine tiefergehende Veränderung zu erfahren, die auch wahrscheinlich zu dem, beim Schmelzen auftretenden intensiven Pyridingeruch Veranlassung gibt¹. An Stelle des Ätznatrons kann man auch Ätzkali zur Schmelze verwenden; die Reaction tritt in diesem Falle schon bei etwas niedrigerer Temperatur ein, doch ist die Ausbeute an Dioxychinolin eine viel schlechtere. Zur näheren Charakterisirung dieses neuen Dioxychinolins habe ich einige Verbindungen desselben dargestellt.

Salzsäure Verbindung. Durch Auflösen des Dioxychinolins in concentrirter Salzsäure (dieselbe erfolgt erst nach längerem Kochen) kann man nach dem Abkühlen diese Verbindung in Form von gelblichweissen, schwach glänzenden, krystallwasserhaltigen Blättchen und Nadeln erhalten. Sie ist sehr unbeständig, gibt ihre Salzsäure bereits bei 100° vollständig ab und wird durch Wasser sogleich in ihre Componenten zerlegt. Die Chlorbestimmung welche ich mit der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ausgeführt habe, zeigt, dass dieselbe ein Molekül Krystallwasser enthält.

0·38275 g Substanz gaben 0·25275 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7NO_2 \cdot HCl + H_2O$
Cl.....	16·33	16·42

Beim Trocknen bei 100° findet Abgabe von $HCl + H_2O$ statt, wie die folgende Bestimmung zeigt.

0·366 g Substanz verloren beim Trocknen 0·09285 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
$HCl + H_2O$	25·34	25·11

¹ Pyridin-, Oxy-pyridincarbonsäuren oder andere Verbindungen, konnten in der Schmelze nicht nachgewiesen werden. Es scheint daher das Dioxychinolin das einzig greifbare Reactionsproduct zu sein.

Die salzsaure Verbindung gibt mit Metallchloriden keine Doppelverbindungen.

Acetylproduct. Wird das Dioxychinolin mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid durch einige Stunden auf der Siedetemperatur des letzteren erhalten, so bildet sich eine Acetylverbindung, welche nach dem Abdestilliren des Anhydrids in Form einer dunklen Krystallmasse zurückbleibt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig und Entfärben mit Thierkohle gereinigt wird. So dargestellt, bildet dieselbe ein Haufwerk von farblosen, lebhaft glänzenden Krystallblättchen, die besonders leicht in siedendem Amylalkohol löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei $244-247^{\circ}$ (uncorr.) Die Analyse ergab Zahlen, welche beweisen, dass nur ein Acetylrest in das Molekül des Dioxychinolins eingetreten ist.

0·24925 g Substanz gaben 0·09775 g Wasser und 0·59075 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NO \cdot OC_2H_3O$
C	64·64	65·02
H	4·35	4·43

Eine directe Acetylbestimmung zeigte, dass in der Verbindung thatsächlich nur ein Acetylrest enthalten sei.

0·3235 g Substanz gaben nach Behandeln mit Ätzbaryt beim Destilliren mit Phosphorsäure 0·09708 g Essigsäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NO \cdot OCO \cdot CH_3$
C_2H_3O	21·50	21·18

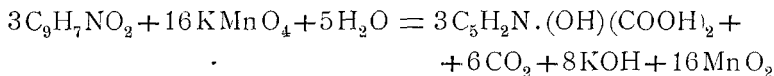
Ein höher acetylrtes Dioxychinolin konnte selbst bei Gegenwart von geschmolzenem essigsäuren Natron nicht erhalten werden¹. Die wässrige Lösung des Acetylproductes

¹ Es sei darauf hingewiesen, dass ein ähnliches Verhalten auch von La Coste und Valeur beim α -Dioxychinolin constatirt wurde. Berl. Ber. XX, 1822.

gibt mit einer Eisenchloridlösung keine Farbenreaction, was zu dem Schlusse berechtigt, dass die Acetylgruppe mit dem im Benzolkern befindlichen Hydroxyl verbunden ist. Das Dioxychinolin mit Alkalien zu Salzen zu vereinigen gelang nicht, da es sich diesen gegenüber ebenso verhält, wie das Pyrogallol.

Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft sofort tiefbraun und geben bei längerem Stehen harzige Ausscheidungen.

Die Constitution dieses Dioxychinolins, in welchem die Stellung einer Hydroxylgruppe von vorneherein gegeben war, konnte endgiltig durch einen Oxydationsversuch entschieden werden. Salpetersäure und Chromsäure oxydiren es nicht vollständig, leicht aber lassen sich charakteristische Zersetzungsproducte durch die Einwirkung von Kaliumpermanganat erhalten. Trägt man eine Kaliumpermanganatlösung (120 g KMnO_4 in einem Liter Wasser) in die siedend heisse, mit etwas Kalilauge versetzte wässrige Lösung der Substanz allmählig ein, so, dass die Menge des in Reaction getretenen Kaliumpermanganats der Gleichung



entspricht, so kann aus der vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirten Flüssigkeit α -Oxychinolinsäure gewonnen werden. Behufs Abscheidung derselben wird die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure genau neutralisirt, durch Versetzen mit essigsaurem Calcium von etwas Oxalsäure befreit und nach dem Concentriren durch eine Bleiacetatlösung gefällt. Dadurch erhält man eine voluminöse weisse Masse, welche nach dem Abfiltriren und längerem Nachwaschen in Wasser vertheilt und in der Siedehitze durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Das Filtrat vom Schwefelblei zeigt eine weingelbe Farbe und scheidet beim Eindampfen gelblichbraun gefärbte Kryställchen aus. Nach öfterem Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Verbindung in völlig farblosen, schwach glänzenden, kurzen Krystallnadeln, die zu Krusten vereint sind. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $\text{C}_5\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OH} \cdot (\text{COOH})_2$ stimmten.

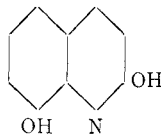
0·1725 g Substanz gaben 0·039 g Wasser und 0·28935 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_2N(OH)(COOH)_2$
C	49·74	49·90
H	2·50	2·73

Schon die äusseren Eigenschaften dieser Säure, wie die Löslichkeitsverhältnisse und die intensiv rothe Eisenchloridreaction wiesen auf die Identität mit der von Koenigs und Koerner¹ zuerst dargestellten α' -Oxychinolinsäure hin. Um jeden Zweifel zu beseitigen, habe ich einen Theil dieser Säure in eisessigsaurer Lösung im Rohr auf 250° erhitzt. Entgegen den Angaben von Koenigs und Geigy² findet bei dieser Temperatur Abspaltung eines Moleküls Kohlensäure statt und es bildet sich die bei 300—301° C. schmelzende, in Wasser schwer lösliche α' -Oxynicotinsäure, welche entsprechend den Angaben der Verfasser keine Eisenchloridreaction mehr zeigt. Das Silbersalz dieser α' -Oxynicotinsäure lieferte bei der trockenen Destillation in vorzüglicher Ausbeute das α -Oxypyridin, welches nach entsprechender Reinigung den Schmelzpunkt 104—106° (Koenigs und Koerner geben denselben bei 105° an) zeigte und auch die charakteristische gelbrothe Eisenchloridreaction gab.

Nach diesen Beobachtungen ist es sicher festgestellt, dass das Oxydationsproduct meines Dioxychinolins die α -Oxychinolinsäure ist. Da diese Säure dabei in vorzüglicher Ausbeute entsteht (30 g Dioxychinolin gaben 20 g Säure), so ist mit Bestimmtheit anzunehmen, dass in meinem Dioxychinolin die zweite Hydroxylgruppe im Pyridinring und zwar in der α -Stelle enthalten ist, und dass dasselbe demnach die Constitution



besitzt.

¹ Berl. Ber. XVI, 2158.

² Berl. Ber. XVII, 589.

Die vorzügliche Ausbeute an α -Oxychinolinsäure lässt sich wohl nur dadurch erklären, dass die Beständigkeit des Benzolringes durch die in Orthostellung befindliche Hydroxylgruppe wesentlich vermindert ist, denn die bisher bekannt gewordenen Oxydationsversuche von α -Oxychinolinderivaten führten immer zu einer theilweisen oder vollständigen Zerstörung des Pyridinringes.

Trioxychinolin.

Das eben beschriebene B_1P_α -Dioxychinolin beansprucht ein besonderes Interesse, zumal sich diese Verbindung durch schmelzendes Ätznatron weiter hydroxyliren lässt und man so zu einem neuen Trioxychinolin gelangen kann.

Zur Darstellung des letzteren aus dem Dioxychinolin verfährt man in folgender Weise: Ein Theil reines Dioxychinolin wird mit der zehnfachen Menge Ätznatrons und etwas Wasser vermengt und in der Silberschale allmählig auf 380° erhitzt. Schon bei ungefähr 360° tritt lebhaftes, von Wasserstoffentwicklung begleitetes Aufschäumen ein, das sich nach einiger Zeit mässigt. Wird nach dem Erkalten die Schmelze in verdünnte Salzsäure eingetragen und die Lösung rasch abfiltrirt, so scheiden sich beim Erkalten gelblichweisse Kryställchen, welche zu Krusten vereinigt sind, aus. Nach mehrstündigem Stehen werden die Krystalle abgesaugt.

Die Reinigung dieses Körpers, welcher, wie ich gleich hier bemerken will, unreines Trioxychinolin ist, kann entweder durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Entfärben aus siedendem Wasser, oder vortheilhafter durch Überführung in das salzsaure Salz bewerkstelligt werden. Letzteres geschieht in der Weise, dass man die Verbindung in mässig concentrirter Salzsäure auflöst und diese Lösung entfärbt. Beim Erkalten scheiden sich aus der Flüssigkeit feine verfilzte Krystallnadeln der salzsauren Verbindung ab, welche nach dem Absaugen durch Diggeriren mit Wasser in das freie Trioxychinolin übergeführt werden. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man dasselbe in langen, farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln, die von den gebräuchlichen Solventien kaum aufgenommen werden und sich beim Liegen an feuchter Luft allmählig braun

färben. Leicht löslich ist das Trioxychinolin nur in einer wässrigen Boraxlösung, ferner in Alkalien, gegen welche es ein ähnliches Verhalten zeigt, wie das Dioxychinolin.

Die Verbindung zeichnet sich durch einen intensiv süßen Geschmack aus. Die wässrige Lösung gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine schmutziggüne Färbung, die durch Natriumcarbonat in eine gelbbraune übergeht. Auf 310° erhitzt, schmilzt der Körper unter starkem Schäumen und vorhergehender Zersetzung.

Die Analysen lieferten Zahlen, aus welchen die Formel $C_9H_7NO_3$ gerechnet wurde.

- I. 0·225 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·084 g Wasser und 0·5034 g Kohlensäure.
 II. 0·188 g Substanz lieferten bei $T = 18\cdot5^\circ$ und $B = 751 \text{ mm}$ 12 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_7NO_3$
	I.	II.	
C	61·02	—	61·01
H	3·69	—	3·95
N	—	8·23	7·91

Zur näheren Charakterisirung des Trioxychinolins habe ich einige Verbindungen desselben dargestellt.

Salzsäure Verbindung. Wie schon früher bemerkt, bildet dieselbe feine, verfilzte Krystallnadelchen, die sich aus der heißen Lösung des Trioxychinolins in Salzsäure ausscheiden. Die Substanz ist leicht zersetzlich, wird durch Wasser in ihre Componenten zerlegt und muss daher nach dem Absaugen rasch auf einer porösen Platte getrocknet werden. Auch diese Verbindung besitzt einen süßen Geschmack.

Die Chlorbestimmung zeigte, dass die Substanz nach der Formel $C_9H_7NO_3 \cdot HCl + 2H_2O$ zusammengesetzt ist. Dafür spricht auch ein bei 150° ausgeführter Trockenversuch, den ich mit der lufttrockenen Substanz ausgeführt habe.

0·4515 g Substanz gaben 0·255 g Silberchlorid.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_9H_7NO_3 \cdot HCl + 2H_2O$
Cl	13·93	14·24

0·585 g Substanz zeigten beim Trocknen eine Abnahme von 0·269 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7NO_3 \cdot HCl + 2H_2O$
HCl+2H ₂ O	28·82	29·05

Acetylverbindung. Dieselbe entsteht bei anhaltender Einwirkung von Essigsäureanhydrid für sich, oder bei Gegenwart von geschmolzenem essigsäuren Natron auf Trioxychinolin. Nach entsprechender Reinigung des Rohproductes durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Xylol erhält man ein Haufwerk von feinen, wolligen, glanzlosen Krystallnadeln, welche den Schmelzpunkt 225—228° (uncorr.) besitzen.

Die Analysen ergaben Zahlen, welche zeigen, dass bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein Eintritt von nur zwei Acetylresten stattfindet; eine Thatsache, die von vorneherein zu erwarten war, da das dem Trioxychinolin zu Grunde liegende Dioxychinolin bereits eine nichtacetylibare Hydroxylgruppe besitzt¹.

0·217 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·47775 g Kohlensäure und 0·0902 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5NO \cdot (O \cdot COCH_3)_2$
C	60·04	59·77
H	4·11	4·21

0·393 g Substanz gaben bei der directen Acetylbestimmung 0·1758 g Essigsäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5NO \cdot (O \cdot COCH_3)_2$
CH ₃ CO	32·02	32·95

Versuche, um die Stellung des dritten Hydroxyls im Trioxychinolin festzustellen, haben vorläufig ein negatives

¹ Wie schon bemerkt, ist das α -Hydroxyl nicht acetyliert worden. Es sei darauf hingewiesen, dass überhaupt kein Fall bekannt ist, wo das α -Hydroxyl acetyliert worden wäre.

Resultat ergeben, da ich kein Oxydationsmittel finden konnte, welches die Substanz in glatter Weise verändert. Wird zur Oxydation eine Kaliumpermanganatlösung in alkalischer oder saurer Lösung verwendet, so entsteht neben viel Oxalsäure eine kleine Menge einer syrupösen, amorph eintrocknenden sauren Substanz, welche allen Reinigungsversuchen widerstand. Durch Chromsäurelösung bei Gegenwart von Schwefelsäure wird die Substanz total verbrannt und ebenso erfolglos verläuft die Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte der Eintritt der dritten Hydroxylgruppe ebenfalls im Pyridinring erfolgt sein, da sonst bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat α -Oxychinolinsäure entstanden wäre.

Während beim Dioxychinolin schon die Oxydation zu α -Oxychinolinsäure den Beweis lieferte, dass eine Condensation der Chinolinreste, entsprechend der Bildung von Diphenolen bei der Einwirkung schmelzenden Ätznatrons nicht erfolgt war, habe ich mich beim Trioxychinolin durch eine Zinkstaubdestillation, welche Chinolin lieferte, überzeugt, dass eine derartige Condensation auch beim Übergang des Dioxychinolins in Trioxychinolin nicht stattfand.

Die Darstellung des eben beschriebenen B_1P_α -Dioxyoxychinolins kann auch direct aus dem *o*-Oxychinolin durch Einwirkung von schmelzendem Ätznatron ausgeführt werden. Wie ich eingangs erwähnt habe, findet beim Verschmelzen des *o*-Oxychinolins mit Ätznatron bei ungefähr 380° eine lebhafte Reaction statt. Dieselbe mässigt sich nach kurzer Zeit und wird nun längere Zeit die Temperatur auf ungefähr $390-400^\circ$ gehalten, so tritt abermals lebhaftes, mit Wasserstoffentwicklung begleitetes Aufschäumen ein und es beginnt der Eintritt der dritten Hydroxylgruppe in das vorgebildete Dioxychinolin. Das weitere Verfahren zur Abscheidung und Reinigung des Trioxychinolins geschieht in der schon beschriebenen Weise. Auch bei dieser Operation beträgt die Menge des gewonnenen Rohproductes ungefähr 70% des angewandten *o*-Oxychinolins.

Bei einiger Übung kann man das Schmelzen so regeln, dass man nach Belieben nur Dioxy-, oder nur Trioxychinolin erhält.

Die Hydroxylierung durch schmelzendes Ätznatron findet nicht allein beim *o*-Oxychinolin, sondern, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, auch beim *para*- und *ana* Oxychinolin statt. Dabei werden auch Dioxy- und Trioxychinoline in guter Ausbeute gebildet, so zwar, dass diese Methode von allgemeiner Anwendbarkeit ist, um höher hydroxylierte Chinoline darzustellen. Über Versuche in dieser Richtung soll in nächster Zeit berichtet werden.

Herrn Prof. Weidel, mit dessen Unterstützung ich vorliegende Arbeit ausgeführt habe, spreche ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.
