

Cu	=	67.13
Zn	=	32.93
Pb	=	0.01
		100.07.

116. F. Beilstein u. L. Jawein: Behandlung der Bunsen'schen Elemente.

(Eingegangen am 13. März.)

Es ist ein grosser Uebelstand, dass an den in chemischen Laboratorien benutzten Elementen die metallischen Verbindungsstücke, Leitungsdräthe und Klemmschrauben rasch rosten und dann den galvanischen Strom hemmen. Fort und fort ist man genöthigt, durch Anfeilen oder Abreiben frischleitende Oberflächen herzustellen. Wir glauben dem chemischen Publikum durch Mittheilung eines sehr einfachen Mittels, welches den gerügten Uebelstand ganz erheblich vermindert, einen Dienst zu erweisen.

Alle blank geputzten Metalltheile der Batterie reiben wir nämlich mit Oleonaphta ein. Dies ist ein aus kaukasischem Petroleum bereitetes, gut gereinigtes Schmieröl, das von der Fabrik von Ragosin in Nischny-Nowgorod in grossen Mengen und zu niederem Preise in den Handel gebracht wird. Die Verbindungsbleche erhalten sich lange Zeit unverändert. An den Klemmschrauben, welche auf der in Salpetersäure tauchenden Kohle sitzen, ist nicht die geringste Rostbildung wahrzunehmen. Die geringe Menge Oel, welche auf der Oberfläche der Metalltheile haften bleibt, setzt dem Strom keinen merkbaren Widerstand entgegen. Vielleicht mögen empfindliche Widerstandsmessungen eine Differenz ergeben, bei unseren elektrolytischen Versuchen vermochten wir durchaus keinen Unterschied wahrzunehmen.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

117. W. Königs: Ueber Nitrochinolin.

Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 13. März.)

Die nahen Beziehungen, welche ich vor Kurzem¹⁾ zwischen der Cinchoninsäure und der Oxycinchoninsäure einerseits und dem Chinolin andererseits nachgewiesen habe, veranlassten mich geeignete Anhaltspunkte für ein eingehendes Studium des Chinolins zu suchen. Substitutionsprodukte desselben sind im Jahre 1870 von Lubavin²⁾

¹⁾ Diese Berichte XII, 79.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, S. 311.

im Laboratorium von Hrn. Prof. Baeyer untersucht worden und zwar hat derselbe ein Tribromchinolin und eine Chinolinsulfosäure erhalten, welche beide von fast gleicher Beständigkeit sind wie das Chinolin selbst. Von kochender gewöhnlicher Salpetersäure wird nach Lubavin Chinolin nicht zersetzt, auch die rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen dagegen beobachtete er, dass unter Entwicklung rother Dämpfe ein beim Verdünnen mit Wasser ausfallendes Produkt entsteht. Weidel¹⁾ theilt im Jahr 1874 in einer vorläufigen Notiz mit, dass er das Chinolin ebenso wie früher das Nicotin mit rauchender Salpetersäure andauernd gekocht und dadurch eine schön krystallisirte Verbindung erhalten hat, deren Studium er sich vorbehält. Da derselbe aber seit fünf Jahren Nichts über diesen Gegenstand publicirt hat, so habe ich geglaubt, die Einwirkung der Salpetersäure auf Chinolin untersuchen zu dürfen.

Giebt man nach und nach eine Lösung von Chinolin in concentrirter Salpetersäure zu einem Gemisch von 6 Theilen rauchender Salpetersäure und 10 Theilen englischer Schwefelsäure und erwärmt einige Zeit gelinde auf dem Wasserbade, bis eine Probe, mit Natronlauge versetzt, nur noch schwach nach Chinolin riecht, so bleibt die Lösung beim Verdünnen mit Wasser noch vollkommen klar, und erst auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge fallen bräunliche Flocken, deren Abscheidung durch Erwärmen befördert wird. Man bringt dieselben auf das Filter, wäscht mit Wasser aus, trocknet sie auf porösen Tellern, löst sie in Benzol, kocht die Lösung einige Zeit mit Thierkohle und versetzt das Filtrat mit Petroleumäther. Dadurch entsteht sofort eine Trübung und es scheiden sich Oeltröpfchen ab, die nach einiger Zeit, rascher durch Reiben mit einem Glasstabe, zu weissen Krystallen erstarren. Dieselben wurden aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse führte zu Zahlen, welche nahezu in der Mitte liegen zwischen Nitrochinolin und dessen Homologen, dem Nitrolepidin.

	Berechnet für Nitrochinolin, $C_9H_6N_2O_2$,	Gefunden		Berechnet für Nitrolepidin, $C_{10}H_8N_2O_2$,
		I.	II.	
C	62.07 pCt.	62.77 pCt.	—	63.83 pCt.
H	3.45 -	4.05 -	—	4.25 -
N	16.09 -	15.7 -	15.1 pCt.	14.89 -
O	18.39 -			17.03 -
	<hr/> 100.00 pCt.			<hr/> 100.00 pCt.

Zu Analyse I diente ein Nitroprodukt aus Chinolin vom Siedepunkt 215—245°, welches ich aus nahezu reinem Cinchonin darge-

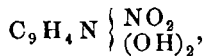
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 173, S. 76.

stellt hatte; Analyse II bezieht sich auf ein Produkt, welches ich aus reinem, aus der Farbenfabrik von Geigy in Basel stammenden Chinolin erhalten hatte, welches sehr reich an Lepidin war und früher zur Fabrikation von Cyaminblau vielfach Verwendung fand; und zwar hatte ich zur Darstellung der Nitroverbindung den durch einmalige Fraktion dieses Chinolins erhaltenen Theil vom Siedepunkt 215—245° benutzt. Nach den Untersuchungen von Greville Williams¹⁾ lassen sich Chinolin und Lepidin durch fractionirte Destillation allein nicht trennen, sondern erst durch Darstellung der Platindoppelsalze. Dafür, dass in dem Nitroprodukt ein Gemenge vorlag, spricht ferner der wenig scharfe Schmelzpunkt. Das zu Analyse I verwandte Produkt fing bei 68° an zu erweichen und war erst gegen 88° vollständig geschmolzen.

Das Nitrochinolin ist noch eine starke Base, die sich in verdünnten Säuren mit Leichtigkeit löst. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Salzsäure und überschüssigem Platinchlorid, so fällt ein hellgelbes Platinsalz, welches aus kochender, verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Platinchlorid umkrystallisirt in schönen, röthlichgelben Nadelchen erhalten wurde. Die Analyse der bei 120° bis zu constantem Gewicht getrockneten Verbindung ergab:

Berechnet für		Gefunden	Berechnet für	
[C ₉ H ₆ N ₂ O ₂ , HCl] ₂ PtCl ₄			[C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂ , HCl] ₂ PtCl ₄	
Pt	26.02 pCt.	25.42 pCt.	Pt	25.09 pCt.

Neben dem Nitrochinolin und namentlich bei längerem Kochen von Chinolin mit rauchender Salpetersäure entsteht eine saure Verbindung, welche sich nach Abdampfen der überschüssigen Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser durch Aether ausschütteln lässt, und welche der ätherischen Lösung durch Natronlauge entzogen wird, wobei eine dunkelrothe Färbung entsteht. Vielleicht ergibt ein genaueres Studium dieser Verbindung die Identität mit der Chinolsäure, welche Weidel²⁾ durch anhaltendes Kochen von Cinchonin mit rauchender Salpetersäure erhalten hat, und welche er als Dioxy-nitrochinolin,



auffasst.

Zur Reduction des Nitrochinolins trägt man eine Lösung desselben in concentrirter Salzsäure nach und nach in kleinen Portionen in ein Reductionsgemisch von Zinn und Salzsäure ein. Nach kurzer Zeit bildet sich eine weisse Abscheidung, wie es scheint, eine Ver-

¹⁾ Journal für prakt. Chemie 66, S. 334.

²⁾ loc. cit.

bindung von salzsaurem Nitrochinolin mit Zinnchlorür. Zur Beendigung der Reduction erwärmt man im Wasserbade und kühlt das Gemisch jedesmal vor Zusatz weiteren Nitrochinolins wieder ab. Bei einer gewissen Concentration scheidet sich nach dem Erkalten eine gelbe, krystallinische Verbindung aus, welche sich beim Erhitzen wieder löst. Man giesst die heisse, hellgelbe Lösung vom Zinn ab, versetzt mit Natronlauge im Ueberschuss und destillirt die alkalische Flüssigkeit, in der weisse Flocken suspendirt sind. Mit den Wasserdämpfen geht ein Oel über, welches schon im Kühler zu schönen, weissen Krystallen erstarrt. Diese Krystalle wurden mit etwas Wasser ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Ihr Schmelzpunkt lag bei 71—74°. Die Analyse ergab Zahlen, welche nahezu auf Amidolepidin stimmen.

	Berechnet für Amido- chinolin, $C_9H_8N_2$,	Gefunden	Berechnet für Amido- lepidin, $C_{10}H_{10}N_2$,
C	75.00 pCt.	75.64 pCt.	75.96 pCt.
H	5.55 -	6.84 -	6.33 -
N	19.41 -	17.46 -	17.75 -
	<u>100.00 pCt.</u>		<u>100.00 pCt.</u>

Zur Darstellung des Amidoproduktes hatte ich das von Geigy bezogene Chinolin (Fraktion 215—245°) verwandt, da mir augenblicklich kein selbst dargestelltes Chinolin mehr zu Gebote stand. Das Amidolepidin löst sich in verdünnten Säuren mit gelber Farbe. In verdünnter Schwefelsäure gelöst, giebt es mit chromsaurem Kali eine dunkelrothe Färbung. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich; die wässrige Lösung trübt sich auf Zusatz von starker Natronlauge. Aus einer reinen, wässrigen Lösung destillirt es viel langsamer ab, als aus einer mit Natronlauge versetzten, und man kann daher aus den zuerst gewonnenen Destillaten durch Zusatz von Natronlauge und nochmalige Destillation weitere Krystalle von Amidolepidin erhalten. Das Platindoppelsalz ist in kalter, verdünnter Salzsäure noch leichter löslich als das des Nitrochinolins.

Das genauere Studium des Amidochinolins, namentlich in Bezug auf das Verhalten gegen salpetrige Säure, bleibt vorbehalten.

München, 10. März 1879.

118. Wilhelm Hankó: Eine neue Modification der Simpson'schen Methode, den Stickstoff zu bestimmen.

(Eingegangen am 18. März.)

Es ist bekannt, dass die so oft verbesserte Dumas-Simpson'sche Methode, den Stickstoff zu bestimmen, so complicirt ist, dass die Umständlichkeit des Vorganges häufig auf Kosten der Genauigkeit