

Krystallform unterscheidet. Ueber Zusammensetzung und Eigenschaften dieses Alkaloids werde ich demnächst berichten.

Aus *Duboisia myoporoides* habe ich nur ein einziges Alkaloid isoliren können, dessen Identität mit Hyoscyamin ich schon früher erwiesen habe¹⁾.

241. Wilhelm Koenigs: Synthesen des Chinolins.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 30. April.)

Die glatte und elegante Ueberführung des Hydrocarbostyrils in Chinolin, welche Baeyer vor einiger Zeit gelungen ist (Diese Berichte XII, 460 u. 1320), hat die bis dahin gänzlich unbekanntes Constitution dieser Base mit einem Schlage aufgeklärt. Andere Darstellungsmethoden können neben dieser nur dann noch in Betracht kommen, wenn sie, von leichter zu beschaffenden Verbindungen ausgehend, in einfacher und ergiebiger Weise Chinolin liefern. Seit der Auffindung meiner ersten Chinolinsynthese aus Allylanilin habe ich mich bemüht diese Methode durch eine bequemere zu ersetzen und ich sehe mich veranlasst die in dieser Richtung erhaltenen Resultate jetzt mitzuthellen, da Herr Skranp in einer der Wiener Akademie (Sitzung vom 8. April) vorgelegten, vorläufigen Mittheilung, für deren Uebersendung ich demselben zu grossem Dank verpflichtet bin, Versuche ähnlicher und zum Theil ganz gleicher Art ankündigt.

Zunächst fand ich, dass man aus Acroleinilin durch trockene Destillation mit Leichtigkeit Chinolin erhält (etwa 7 pCt) ähnlich der Gewinnung des Picolin aus Acroleinammoniak nach Baeyer (Ann. Chem. Pharm. 155, 281). Das Acroleinilin wurde nach der Vorschrift von Schiff dargestellt (Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 343) und die getrocknete, röthlichgelbe, spröde Masse in Portionen von ca. 25g aus kleinen Retorten destillirt; es blieb ziemlich viel Kohle zurück. Das Destillat wurde auf die von Baeyer für die Reinigung des Picolins (l. c.) angegebene Weise durch Behandlung mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium gereinigt. Dem Chinolin ist eine höher siedende Base beigemengt; der Siedepunkt des nach einmaliger Oxydation erhaltenen Produktes schwankte zwischen 215^o und 270^o, und das daraus dargestellte Platinsalz ergab zu viel Kohlenstoff und Wasserstoff und zu wenig Platin. Nach nochmaligem Kochen der Fraktion 215^o—245^o mit dem Oxydationsgemisch wurde das aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdampf übergetriebene Chi-

¹⁾ Diese Berichte XIII. 257.

nolin dem Destillat durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Das daraus dargestellte Platinsalz ergab nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure und Platinchlorid 28,9 pCt statt 29,4 pCt. Pt. Das Platinsalz sowohl, wie das schön krystallisirte, chromsaure Salz glichen vollkommen den entsprechenden Salzen des aus Cinchonin dargestellten Chinolins.

Das Acroleinamin, welches, in schwefelsaurer Lösung mit chromsaurem Kali oxydirt, keine Spur Chinolin liefert, hat nach Schiff die Formel $C_{18}H_{18}N_2$ und sollte demnach unter Verlust von 4 Wasserstoffatomen in 2 Moleküle Chinolin zerfallen. Indessen bleibt die Ausbeute hinter der theoretischen weit zurück; sie lässt sich vielleicht steigern durch Zusatz gewisser Metalloxyde (z. B. Braunstein). —

Durch die schöne Arbeit Graebe's über das Alizarinblau angeregt, versuchte ich ferner die Einwirkung von Nitrobenzol und Schwefelsäure auf Glycerin, welche indessen nur Spuren von Chinolin lieferte.

Eine viel ergiebigere und ebenso bequeme Darstellungsweise bot sich in der Einwirkung¹⁾ von Anilin (1 Theil) und Schwefelsäure ($1\frac{1}{2}$ —2 Theile) auf Glycerin (1 Theil) bei 180—190°. Man darf bei diesem Process, bei welchem lebhaftere Entwicklung von schwefliger Säure stattfindet, wohl die intermediäre Bildung von Acroleinamin annehmen, welches dann durch die Schwefelsäure zu Chinolin oxydirt wird. Die beiden letzteren Bildungsweisen, welche ich vor einigen Monaten auffand und von welchen ich die zweite später weiter ausarbeiten gedachte, kündigt Hr. Skraup in der vorerwähnten Mittheilung gleichfalls an und unterlasse ich daher deren genauere Beschreibung.

Als beste Methode empfiehlt Skraup die Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf ein Gemisch von Nitrobenzol und Anilin, welche über 25 pCt. dieses Gemisches von Chinolin liefern soll. Auch in diesem Falle wird wohl in erster Phase Acroleinamin gebildet, welches durch den Sauerstoff des Nitrobenzols zu Chinolin oxydirt wird, und dann wird der Rest C_6H_5N des seines Sauerstoffs beraubten Nitrobenzols mit dem Acrolein unter Abspaltung von Wasser ein weiteres Molekül Chinolin bilden. Mit dieser so ergiebigen Darstellungsmethode des Chinolins scheint auch eine leichte Gewinnung des Pyridins gesichert durch Oxydation²⁾ des Chinolins zu Pyridin-

¹⁾ Diese Methode soll nach Skraup unter nicht näher angegebenen Bedingungen etwa 10 pCt. des angewandten Anilins an Chinolin ergeben.

²⁾ Königs, diese Berichte XII, 983; Wischnegradsky, ebendas. 1481; Hoogewerff und van Dorp (Steinkohlentheerchinolin), ebendas. 747. — Das Lepidin liefert eine Methylpyridincarbonsäure, welche identisch zu sein scheint mit der von Wischnegradsky ebendas. 1506 durch Oxydation von Collidin erhaltenen Picolindicarbonsäure.

carbonsäure und Destillation derselben mit Kalk — eine Darstellungsweise, welche der von Caro und Graebe (diese Berichte XIII, 99) aufgefundenen Ueberführung von Acridin in Chinolin vollkommen entspricht.

242. C. Liebermann: Ueber die Fluorescenz in der Anthracenreihe.
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Eine der auffallendsten physikalischen Erscheinungen der Anthracenreihe besteht in der lebhaften Fluorescenz, welche die Lösungen vieler ihrer Verbindungen zeigen. Indessen kommt diese Eigenschaft durchaus nicht allen Verbindungen der Reihe gleichmässig zu. Schon Perkin konnte den Umstand, dass Anthrachinonsulfosäurelösungen im Gegensatz zu denen der Dichloranthracensulfosäure nicht fluoresciren, zur Erkennung der Endreaktion bei der technischen Ueberführung der Letzteren in die Erstere benutzen. Einen allgemeinen Schluss zog er aus diesem Verhalten nicht, auch war er dazu wegen des damals in weit geringerer Ausdehnung vorliegenden Materials wohl kaum in der Lage. Mir mussten sich die gleich zu erwähnenden Regelnässigkeiten in Folge der zahlreichen Uebergänge viel deutlicher darbieten, welche ich von Anthracenabkömmlingen: Sulfosäuren, Hydroxyderivaten, Carbonsäuren u. A., zu den entsprechenden Anthrachinonabkömmlingen und umgekehrt, ausgeführt habe.

Die in Folgendem in Betracht gezogenen Fluorescenzerscheinungen beziehen sich im Allgemeinen nur auf solche Fälle, in welchen die betreffenden Verbindungen in indifferenten Lösungsmitteln (Alkohol, Benzol, Aether) oder, soweit sie Säurenatur besitzen, in wässrig alkalischen Lösungen beobachtet werden. Complicirtere Fälle sind schon deshalb ausser Betracht gelassen, weil Nebenumstände oft in noch unbekannter Weise die Fluorescenz beeinflussen. Durch diese allerdings künstliche Einschränkung werden zugleich einige mit der unten entwickelten Regel in Widerspruch stehende Thatsachen, wie die Fluorescenz des Anthrarufins in conc. Schwefelsäure und des Purpurins in alkoholischer Alaunlösung vorläufig von der Betrachtung ausgeschlossen. Die Fluorescenz habe ich stets nur mit blossem Auge beobachtet, da eine weitere Durcharbeitung des Gegenstandes, als sie der Nachweis einer bei diesen Fluorescenzen stattfindenden Regelnässigkeit nach chemischen Merkmalen erfordert, nicht in meiner Absicht lag. Als Regel für die Fluorescenz in der Anthracenreihe lässt sich unter den angegebenen Bedingungen der Satz aufstellen, dass diejenigen Derivate fluoresciren, in denen die, beide