

Der Inhalt der zweiten, von Hrn. Spica citirten Abhandlung (Gazz. chim. IX, 397) ist mir, da ich diese italienische Zeitschrift nicht halte, nur aus der Correspondenz des Hrn. Schiff (diese Berichte XII, 2366) und aus einem Auszug im Chem. Centralbl. (1880, 148) bis jetzt bekannt geworden: An beiden Orten ist von einer zweiten Cymolsulfonsäure mit keinem Worte die Rede. Und die dritte Citation (Gazz. chim. IX, 433) bezieht sich nach den Referaten (diese Berichte XII, 2367 und Chem. Centralbl. 1880, 147) auf eine Untersuchung, die nur von Cumolsulfonsäuren und deren Derivaten handelt. Ob Hr. Spica hier seine eigenen Arbeiten, wie es fast scheinen möchte, verwechselt hat, wage ich nicht zu entscheiden: Aber den Vorwurf, „eine Ankündigung von ihm übersehen zu haben“, glaube ich mit den vorstehenden, thatsächlichen Erörterungen auf das vollständigste von mir abgewiesen zu haben.

Natürlich werde ich, der eben besprochenen Sachlage gegenüber, Hrn. Cratz nicht veranlassen, die Untersuchung der neuen Säure, mit der er sich schon seit längerer Zeit beschäftigt, zu sistiren, da der Prioritätsauspruch des Hrn. Spica auf diese Untersuchung vollkommen ungerechtfertigt ist.

Freiburg i./Br., den 5. November 1880.

485. Ad. Claus und P. Himmelmann: Zur Kenntniss des Chinolins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. November.)

Das zu unseren Versuchen benutzte Chinolin haben wir nach der eleganten, synthetischen Methode Skraup's dargestellt, die mit Leichtigkeit gestattet, die reine Base in beliebiger Menge zu erhalten. Da Hr. Skraup dem Einen von uns gegenüber den Wunsch aussprach ihm die Untersuchung des Methylchinolins, namentlich zu Oxydationsversuchen, zu überlassen, so haben wir uns zunächst mit dem Studium der Benzyl-derivate in der schon früher angegebenen Richtung begnügt und sind dabei zu so merkwürdigen Resultaten gelangt, dass eine vorläufige Mittheilung derselben wohl nicht ohne Interesse sein dürfte.

Die Darstellung des Additionsproduktes aus Chinolin und Benzylchlorid wird am besten in verschlossenen Gefässen ausgeführt, da beim Erhitzen an der Luft starkgefärbte (beim Erhitzen mit Alkohol grüne, sonst rothe) schmierige Produkte erhalten werden, aus denen die Isolirung des reinen Präparates nur schwierig gelingt. Beim Erhitzen eines Gemenges gleicher Theile Chinolin und Benzylchlorid im verschlossenen Gefässe dagegen ist bei Wasserbadtemperatur

schon nach 4 Stunden das Ganze in eine feste, rothgefärbte Masse verwandelt, aus der sich leicht die reine Verbindung in grossen, fast farblosen, durchsichtigen, tafelförmigen Krystallen erhalten lässt; dieselben sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, dagegen unlöslich in Aether: sie verwittern an der Luft ziemlich schnell und schmelzen bei 65° C. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_9H_7N \cdot C_7H_7Cl + 3H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	17.7 pCt.	17.4 pCt.
Cl	11.78 -	11.47 -

Die bei 120° C. getrocknete Substanz ergab: 13.93 pCt., während die Formel $C_9H_7N \cdot C_7H_7Cl$ 13.89 pCt. Cl verlangt.

Das Platindoppelsalz fällt beim Mischen der wässrigen Lösungen zum Theil als hellgelbes Pulver aus, während ein anderer, kleinerer Theil nach und nach beim Stehen der Lösung in schönen, dunkelgelben Nadeln auskrystallisirt. Beide Formen enthalten kein Krystallwasser, sind in Wasser sehr schwer löslich und fangen erst bei 246° C. unter gleichzeitiger Zersetzung und Schwärzung an zu schmelzen. Bei der Platinbestimmung wurden gefunden: 22.61 und 23.11 pCt. Pt. (Berechnet: 23.17 pCt. Pt.)

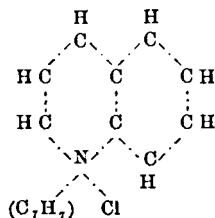
Auch mit Quecksilberchlorid bildet das Chinolinbenzylchlorid leicht eine Doppelverbindung, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, aus heissem Wasser in Form kleiner Kryställchen erhalten werden kann, deren Schmelzpunkt bei 142° C. liegt.

Schon durch Kalilauge in der Kälte, wie durch Ammoniak in der Wärme wird dem Chinolinbenzylchlorid Salzsäure entzogen, und in beiden Fällen scheidet sich eine ölarartige Base ab, die, in Wasser so gut wie unlöslich, von Aether leicht aufgenommen wird. Wir haben diese neue Base, da sie sich am Licht und an der Luft roth färbt und verharzt, noch nicht im reinen Zustande isoliren und zur Analyse bringen können, aber nach ihren Eigenschaften und nach den analytischen Resultaten, die bei der Untersuchung ihrer Verbindungen erhalten wurden, kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass sie ein Benzylchinolin der empirischen Formel $C_9H_6(C_7H_7)N$ ist.

Dieselbe Base nun wird auch durch Silberoxyd aus dem Chinolinbenzylchlorid abgeschieden. Reibt man die wässrige Lösung des letzteren mit feuchtem Silberoxyd zusammen, so ist nach der Abscheidung des Chlorsilbers kaum alkalische Reaction der wässrigen Lösung wahrzunehmen und dieselbe hinterlässt auch nach dem Eindampfen nur geringe Mengen gefärbter Schmiere; dagegen wird beim Behandeln des ganz ölig und schmierig gewordenen Chlorsilberrückstandes mit Aether von diesem ein Oel aufgenommen, welches in allen Eigenschaften mit der durch Kali abgeschie-

denen, basischen Verbindung übereinstimmt. Um die neue Base vor der so leicht erfolgenden Verharzung zu bewahren, verfährt man am besten so, dass man die Chinolinbenzylchloridlösung vor der Zersetzung, sei es durch Kali, Ammoniak oder Silberoxyd, mit Aether überschichtet und nach beendeter Reaktion die abgehobene Aetherlösung nicht erst eindunstet, sondern dieselbe sofort mit Salzsäure ausschüttelt, um die Base in das salzsaure Salz überzuführen. Die salzsaure Lösung dieses Salzes lässt sich nun, ohne dass eine wesentliche Zersetzung oder Verharzung eintritt, leicht zur Krystallisation eindampfen; das so erhaltene, salzsaure Salz aber, und das ist wohl das interessanteste und wichtigste Resultat, ist mit dem ursprünglichen Additionsprodukt von Chinolin und Benzylchlorid identisch! Wir sind eben damit beschäftigt, grössere Mengen dieses Salzes auf dem beschriebenen Wege darzustellen, um namentlich zur krystallographischen Vergleichung geeignete Krystalle¹⁾ zu ziehen. Allein auch so kann nach allen Eigenschaften an der Identität der beiden Verbindungen kein Zweifel aufkommen. Das Salz enthält 3 Mol. Krystallwasser (gefunden: 17.5 pCt. H_2O), verwirrt leicht, schmilzt genau bei $65^{\circ} C.$ und ergab nach dem Trocknen bei $120^{\circ} C.$ 13.75 pCt. Cl. Ebenso bildet es ein Platindoppelsalz (wasserfrei, bei $247^{\circ} C.$ unter Zersetzung schmelzend, mit einem Platingehalt von 23.07 pCt.) und eine Quecksilberchloridverbindung (Schmelzp. $144^{\circ} C.$), welche in allen Eigenschaften mit den entsprechenden Verbindungen des durch direkte Addition gebildeten Produktes vollkommen übereinstimmen.

Diese Thatsachen sind mit der üblichen Auffassung des Chinolins, die andererseits durch die neuentdeckte Synthese dieser Base eine weitere Stütze erhalten zu haben schien, nicht in Einklang zu bringen; denn wenn man mit Zugrundelegung der gewöhnlichen Strukturformel:



für das Chinolinbenzylchlorid auch wohl die Entstehung eines benzylirten Chinolins (dem wieder die analoge Struktur zukäme) durch Wanderung der Gruppe (C_7H_7) an Stelle eines Wasserstoffatoms

¹⁾ Aus salzsaurer Lösung erscheinen die Krystalle des Chinolinbenzylchlorids etwas anders, als wenn sie aus reinem Wasser krystallisiert sind.

ungezwungen ableiten kann, so würde doch wohl andererseits bei der Bildung des salzsauren Salzes dieses Benzylchinolins nicht wohl eine Rückwanderung der Gruppe (C_7H_7) von einem Kohlenstoffatom zum Stickstoffatom angenommen werden können, so dass sich also, da bei den Eigenschaften der neuen benzylierten Base selbstverständlich an ein quaternäres Ammoniumoxyd nicht gedacht werden kann, in so ganz einfacher Weise eine Erklärung für die Identität der beiden beschriebenen Verbindungen nicht finden lassen dürfte. Vor der Hand möchte ich auch, ehe unsere Untersuchungen weitere Anhaltspunkte geliefert haben, jede darauf abzielende Speculation vermeiden. Nur das Eine sei hier erwähnt, dass er mir wünschenswerth schien, vor allem zu prüfen, ob das Chinolin auch für Addition anderer Moleküle, als solcher Alkylhalogenüre, leicht zugänglich sei. In der That ist das für Wasserstoff in statu nascendi in überraschender Weise der Fall. Behandelt man Chinolin in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so verschwindet der Geruch nach Chinolin sehr schnell, die Lösung färbt sich dunkler, und wenn man dann mit Wasser versetzt, so fällt ein schwach gelb gefärbter, fester Körper heraus, der leicht in Aether und Alkohol löslich, unlöslich in Wasser ist, bei 95° C. schmilzt und mit Säuren krystallisirende Salze bildet; und ebenso scheint bei vorsichtiger Leitung der Reaktion auch die Addition von Halogenmolekülen zu gelingen. Endlich habe ich auch die Einwirkung von Aldehyden auf Chinolin, und die von anderen Aminen (zunächst Anilin) auf Chinolinsalze in Angriff nehmen lassen, und da die Angaben über die Halogenalkylverbindungen des aus den Chinabasen dargestellten Cinolins (vergl. N. Handw.b. 2, 553) mit den im Obigen mitgetheilten Erfahrungen in direktem Widerspruch stehen, so sollen natürlich mit der nicht auf synthetischem Wege dargestellten Base Parallelversuche durchgeführt werden.

Freiburg, 4. November 1880.

486. C. Böttinger: Ueber synthetische Pyridintricarbonensäure.

(Eingegangen am 10. November.)

(Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.)

Durch Oxydation der Uvitoninsäure ¹⁾ mit Kaliumpermanganat, oder weniger gut mit einer Mischung von Bichromat und verdünnter

¹⁾ Die Uvitoninsäure schmilzt und zersetzt sich unter Schwärzung bei 282° . Wird sie im Reagensrohr erhitzt, so erhält man ein nach Pyridin riechendes Sublimat, welches baumartig verzweigte Nadeln bildet, sich in Salzsäure leicht löst und sich damit verbindet. Dieses Sublimat ist nicht Uvitoninsäure, sondern wahrscheinlich Picolinmonocarbonensäure. Die Uvitoninsäure scheidet sich bei langsamem Erkalten