

## 258. II. Karl Bedall und Otto Fischer: Oxychinolin aus Chinolinsulfosäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. Akad. der Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 16. Juni.)

Vor einigen Monaten (diese Berichte XIV, 442) theilten wir mit, dass es uns gelungen sei, durch Schmelzen von Lubavin's Chinolinsulfosäure mit Aetznatron ein prachtvoll krystallisirendes Oxyderivat zu erhalten, welches sich in seinen wesentlichen Eigenschaften — nur der Schmelzpunkt wurde etwas höher gefunden — mit dem „Chinophenol“ von Weidel und Cobenzl (Wiener Monatshefte 1880, 862) als identisch erwies.

Wir haben seitdem noch einige Derivate dieses Körpers dargestellt, welche wir hier kurz beschreiben wollen.

Bezüglich der Darstellung des Oxychinolins sei noch folgendes bemerkt. Die Chinolinsulfosäure wird in gepulvertem Zustande allmählig in die zwei bis dreifache Menge Aetznatron, welchem man etwa ein Viertel seines Gewichtes an Wasser zufügt, eingetragen und über freier Flamme unter häufigem Umrühren vorsichtig zum Schmelzen erhitzt. Die Masse färbt sich nach einiger Zeit grünlich gelb, später tritt der Geruch nach Chinolin auf. In diesem Momente muss das Schmelzen unterbrochen werden, da sonst tiefergehende Zersetzung eintritt. Zur Isolirung des gebildeten Oxychinolins wird die Schmelze in Salzsäure gelöst, die schwachsaure Lösung alsdann mit kohlen-saurem Natron versetzt und nun ein kräftiger Dampfstrom eingeleitet. Das Oxychinolin verflüchtigt sich dabei sehr leicht mit den Wasserdämpfen und verdichtet sich in der Vorlage zu schönen, farblosen Nadeln.

Die Ausbeute beträgt leicht 50 pCt. der Theorie. Im Rückstand bleibt eine harzige Masse, die sich in Säuren leicht löst und aus der sauren Lösung mit kohlen-saurem Natron in harzigen Flocken ab-geschieden wird. Diese Substanz wurde noch nicht genauer untersucht.

Die Analyse des Oxychinolins gab gute Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	74.5	74.48 pCt.
H	4.95	4.83 -
N	9.9	9.65 -

Das Oxychinolin löst sich leicht in sehr verdünnter Natron- oder Kalilauge, durch concentrirte Lauge werden die Alkalisalze in kleinen, farblosen Krystallen abgeschieden.

Platinsalz. Versetzt man die salzsaure Lösung des Oxychinolins mit Platinchlorid, so scheidet sich sofort ein dicker Niederschlag von hellgelben, seidenglänzenden Nadeln ab, welche in kaltem Wasser

schwer, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Zur vollständigen Reinigung wurde das Salz mehreremale aus heissem Wasser krystallisirt. Die lufttrockene Substanz verlor beim Erhitzen auf  $110^{\circ}$  5 pCt. Krystallwasser, die Substanz enthielt ferner 26.4 pCt. Platin. Die Zusammensetzung des Platinsalzes ist demgemäss, in vollständiger Uebereinstimmung mit den Angaben über das Platinsalz des Chinophenols,  $(C_9H_7NOHCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$ , für welche sich 4.8 pCt.  $H_2O$  und 26.4 pCt. Pt berechnen.

**Benzyloxychinolin.** Zur Constatirung der Hydroxylgruppe im Oxychinolin wurde noch die Benzoylverbindung dargestellt. Man kocht kurze Zeit 1 Thl. Oxychinolin mit 2 Thln. Benzoylchlorid. Die Masse wird in kaltes Wasser eingetragen und zur Zerstörung des überschüssigen Chlorids längere Zeit damit in Berührung gelassen. Man versetzt nun mit sehr verdünnter Natronlauge, filtrirt und krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol. Die Benzoylverbindung stellt weisse, harte, glänzende Krystalle dar, welche bei  $118-120^{\circ}$  schmelzen, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser sind.

Die Zusammensetzung der Verbindung ist der Analyse gemäss  $C_9H_6NO \dots COC_6H_5$  (gef. C 77 pCt., H 4.38 pCt.; ber. C 77.1 pCt., H 4.4 pCt.).

#### Verhalten gegen Brom.

Versetzt man Oxychinolin in wässriger oder salzsaurer Lösung mit überschüssigem Bromwasser, so scheidet sich sofort ein weisser, flockiger Niederschlag ab, der sich nach einiger Zeit krystallinisch zusammensetzt. Das überschüssige Brom wurde durch schweflige Säure entfernt und der ausgewaschene Niederschlag an der Luft getrocknet. Es empfiehlt sich die Verbindung aus Benzol umzukrystallisiren, woraus schöne, weisse, strahlig gruppirte, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt  $193-195^{\circ}$  erhalten werden, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff; in Wasser, Ligroïn, sowie in verdünnten Säuren jedoch unlöslich. In concentrirter Salz- oder Schwefelsäure ist die Verbindung löslich und wird aus der Lösung beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert abgeschieden. Gegen heisse Natronlauge, sowie concentrirte Schwefelsäure zeigt sich die Substanz sehr beständig. Die reine Bromverbindung lässt sich aus absolutem Alkohol unverändert umkrystallisiren. In nicht ganz reinem Zustande, besonders wenn noch schweflige Säure anhaftet, werden dagegen beim Umkrystallisiren aus Alkohol rothe Zeretzungsprodukte erhalten, wie sie auch Lubavin bei seinem Tribromchinolin beobachtet hat.

Der Analyse gemäss ist der Körper als Dibromoxychinolin zu bezeichnen (gef. Br 52.5 pCt.; ber. für  $C_9H_5Br_2NO = 52.8$  pCt. Br).

Mit Salpetersäure reagirt Oxychinolin sehr heftig. Beim Eintragen in gewöhnliche concentrirte Salpetersäure wurde eine Nitroverbindung erhalten, welche namentlich dadurch charakterisirt ist, dass sie eine in schönen, goldglänzenden Nadeln krystallisirende Natrium-Verbindung bildet, die man leicht durch Lösen der Nitroverbindung in sehr verdünnter Natronlauge oder auch in Sodalösung erhält. Eine Natronbestimmung gab gute Zahlen für Dinitrooxychinolin.

#### Verhalten des Oxychinolins bei der Reduktion.

Bekanntlich haben Wischnegradski (diese Berichte XIII, 2400) sowie W. Koenigs (diese Berichte XIV, 98) die interessante Beobachtung gemacht, dass Chinolin bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4 Atome Wasserstoff fixirt und in ein wohldefiniertes Tetrahydrochinolin, eine secundäre Base, überführbar ist. Das Oxychinolin verhält sich nun genau in derselben Weise. Wird dasselbe mit Zinn und Salzsäure bei Wasserbadtemperatur etwa eine Stunde lang der Reduktion unterworfen und hernach die vom Zinn abgegossene Lösung auf dem Wasserbade concentrirt, so scheiden sich beim Erkalten schöne, irisirende Blättchen der Zinnchlorür-Doppelverbindung ab, leicht löslich in Wasser und daraus in langen, strahlig vereinigten, dicken Prismen krystallisirend. Man entfernt möglichst die Salzsäure durch Abdampfen, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff, concentrirt die abfiltrirte salzsaure Lösung und versetzt mit kohlensaurem Natron, wobei sich die Hydroverbindung in glänzenden, schmalen Blättchen abscheidet. Die mit Aether extrahirte Lösung scheidet beim Verdampfen Nadeln oder Prismen ab, die zur vollständigen Reinigung aus Benzol krystallisirt werden, woraus entweder schmale Blättchen oder zolllange, farblose Prismen anschliessen.

Der Schmelzpunkt wurde bei 121—122<sup>o</sup> gefunden. Der Analyse gemäss muss die Substanz als Oxychinolintetrahydrür,  $C_9H_{11}NO$ , bezeichnet werden.

	Gefunden	Berechnet
C	72.5	72.4 pCt.
H	7.6	7.4 -
N	9.5	9.4 -

Die Hydroverbindung ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und scheidet sich aus der concentrirten Lösung beim Erkalten in farblosen Nadeln ab. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt in Nadeln. Sie ist im reinem Zustande geruchlos. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelrothbraun. Von chromsaurem Kali in verdünnter Schwefelsäurelösung wird das Hydrür lebhaft angegriffen. In Alkohol und Benzol ist die Verbindung leicht, in Ligroïn schwer löslich.

Nitrosooxychinolintetrahydrür. Löst man die Hydroverbindung in verdünnter Schwefelsäure und versetzt die kaltgehaltene Lösung mit salpetrigsaurem Natron, so scheidet sich alsbald ein schwachgelbgefärbter, krystallinischer Niederschlag ab, zuweilen erhält man dabei schöne Blättchen. Der rasch ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird nun aus Petroleumäther krystallisirt, wobei sich die neue Verbindung in schwachgelbgefärbten, meist dreieckig zugespitzten, glänzenden Tafeln abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 67—68°. Die Verbindung giebt in ausgezeichneter Weise mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Reaction. In concentrirter Salz- oder Schwefelsäure löst sie sich unter Entwicklung von salpetriger Säure mit intensiv rother Farbe unter Bildung eines braunrothen Farbstoffs. In Wasser ist die Nitrosoverbindung mit schwachgelber Farbe etwas löslich. In verdünntem ätzenden Alkali löst sie sich sehr leicht. Sie besitzt die Zusammensetzung  $C_9H_{10}N_2O_2$  (gef. C 60.7; H 5.9; ber. C 60.67; H 5.6 pCt).

Wird die Nitrosoverbindung in heisser Eisessiglösung mit Zinkstaub reducirt, so wird glatt das ursprüngliche Oxychinolintetrahydrür zurückgebildet. Man braucht nur die Eisessiglösung mit kohlen-saurem Natron zu neutralisiren, dann mit Aether zu extrahiren, um beim Verdunsten der ätherischen Lösung die Nadeln des Tetrahydrürs vom Schmelzpunkt 121—122° zurückzuerhalten.

Durch diese letztere Reaction ist der Nachweis geliefert, dass die Nitrosogruppe am Stickstoff des Oxychinolinhydrürs sitzt, woraus dann andererseits der Schluss zu ziehen ist, dass die aus Oxychinolin bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entstehende Hydroverbindung eine secundäre Base ist. Die Reduktion des Oxychinolins scheint sich demgemäss nur am Pyridinkern zu vollziehen.

Da nach den vorliegenden Untersuchungen das Oxychinolin aus Chinolinsulfosäure mit „Chinophenol“ von Weidel und Cobenzl als identisch betrachtet werden muss, so folgt, dass die Hydroxylgruppe, sowie auch die Sulfogruppe, im Benzolkern des Chinolins sich befinden, da Weidel und Cobenzl nachgewiesen haben, dass die Oxychinolincarbonsäure, woraus sie Chinophenol erhielten, bei der Oxydation eine Pyridintricarbonsäure liefert.

### 259. Otto Pettersson: Die obere Temperaturgränze des gewöhnlichen Eises.

(Eingegangen am 13. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Angeregt durch die Aufforderung von Hrn. Carnelley im „Nature 1“, dass auch andere Forscher seine merkwürdige Entdeckung über die Erwärmung des Eises im Vacuum einer experimentellen Kritik