

dampf destillirt wurde, aus 100 g angewandten Anilins mehr als 70 g unverändert wiedergewannen; ausserdem war in sehr geringer Menge ein nach Chinolin riechender Körper gebildet, vielleicht das mit Skatol isomere Dihydrochinolin.

Die angedeutete Reaktion zwischen Anilin und Glycerin dürfte wohl sich verallgemeinern lassen, namentlich wäre es wohl von Interesse, ob man aus Chlorzinkanilin und Glycol zu einer guten Synthese des Indols gelangen kann.

Wir gedenken diese und ähnliche Versuche im nächsten Semester anzustellen.

#### 144. Otto Fischer: Ueber Oxychinolinderivate.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. März.)

Die Fortsetzung meiner Untersuchungen über die aus den Chinolinsulfosäuren entstehenden Oxykörper hat zu einer Reihe von Derivaten des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxychinolins geführt, die wegen ihrer Einwirkungen auf den Organismus ein hervorragendes Interesse beanspruchen.

Es sind dies Abkömmlinge der Oxyhydrochinoline, von denen in dieser Abhandlung diejenigen des  $\alpha$ -Oxyhydrochinolins, in der folgenden von Hrn. C. Riemerschmied die des  $\beta$ -Derivates beschrieben sind.

Ich hatte anfangs die Absicht, die Arbeiten über die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chinolinsulfosäuren, bei deren Ausführung ich mich der eifrigsten Unterstützung zweier jüngeren Fachgenossen, der HHrn. Dr. C. Bedall und C. Riemerschmied, zu erfreuen hatte, im Zusammenhang an anderer Stelle mitzuthemen.

Nachdem nun aber von Hrn. Skraup (*Wiener Monatshefte* 1882) eine ausführliche Beschreibung der nach seiner Methode entstehenden Oxychinoline, von denen das Ortho- und Metaderivat mit den beiden von mir untersuchten Körpern identisch sind, erschienen ist, kann ich mich darauf beschränken, die bisher noch nicht beschriebenen Abkömmlinge der Oxychinoline der Gesellschaft mitzuthemen.

Ich möchte jedoch zuvor noch einige im allgemeinen sehr geringfügige Abweichungen in den Resultaten von Skraup und mir einer kurzen Discussion unterziehen.

Zunächst findet Skraup den Schmelzpunkt des  $\alpha$ -Oxychinolins um 2 Grade niedriger als Bedall und ich. Skraup findet 73—74°, während wir 75—76° angegeben haben. Obschon diese Differenz sehr gering ist, knüpft Hr. Skraup daran eine Bemerkung, als ob unser

Oxychinolin nicht rein gewesen. Ich habe in Folge dessen den Schmelzpunkt nach sorgfältigster Reinigung noch mehrfach bestimmt und muss den von uns früher angegebenen 75—76° entschieden aufrecht erhalten. Reines  $\alpha$ -Oxychinolin färbt sich auch nicht röthlich, wie Skraup angiebt, sondern bleibt vollkommen weiss.

Ferner findet Skraup, dass das Bibromoxychinolin, nachdem Skraup unsere Resultate bezüglich dieses Körpers bestätigt gefunden, auf weiteren Zusatz von Brom sich in ein gelbes körniges Pulver wandelt, welches letzteres er, ohne Analyse, für ein Bromadditionsprodukt erklärt. Hr. Skraup fügt hier die Bemerkung an: »Merkwürdigerweise haben Bedall und Fischer die Bildung dieses Körpers übersehen, obzwar sie, wie ausdrücklich angegeben ist, mit überschüssigem Brom gearbeitet haben.«

Obschon es nun keineswegs merkwürdig und neu ist, dass Chinolinkörper Brom addiren, sondern längst bekannte Thatsache, so scheint doch Hr. Skraup, wie aus der obigen Bemerkung hervorgeht, auf diese Entdeckung einiges Gewicht zu legen. Ich möchte daher Hrn. Skraup auffordern, unsere Beschreibung der Einwirkung von Brom auf Chinolin genauer zu lesen. Wir führen nämlich ausdrücklich an, dass wir das Reaktionsprodukt mit schwefliger Säure behandelt haben, Skraup sagt nun selber, dass sein sogenanntes Additionsprodukt durch schweflige Säure in das von uns entdeckte Bibromoxychinolin übergeht. Bei unseren Versuchen kam es darauf an, die Hauptregel der Bildung der Substitutionsprodukte zu finden und wir erkannten, dass das  $\alpha$ -Oxychinolin mit Vorliebe Disubstitutionsprodukte bildet.

#### $\alpha$ -Oxychinolintetrahydrür.

Die Darstellung dieses Körpers ist bereits früher ausführlich beschrieben, ebenso sein salzsaures Salz und Nitrosoprodukt.

Das Zinndoppelsalz ist in Salzsäure schwer löslich, leicht löslich in Wasser, woraus schöne irisirende Blättchen sich abscheiden, die sich an der Luft schwach gelb färben; bei sehr langsamem Verdunsten werden zolllange dicke Prismen von gelblicher Farbe erhalten.

Das Zinkdoppelsalz ist ebenfalls in concentrirter Salzsäure ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in hellglänzenden meist sechseckigen flachen Tafeln, die sich am Licht schwach rosa färben.

Das salzsaure  $\alpha$ -Oxyhydrochinolin wird beim langsamen Verdunsten seiner Lösung über Kalk manchmal in wohl ausgebildeten, dicken Krystallen erhalten.

Ferrocyankalium erzeugt nur in der concentrirten sauren Lösung einen weissen krystallinischen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit grünlichblau färbt.

Kocht man  $\alpha$ -Oxyhydrochinolin mit Essigsäureanhydrid, so nimmt die Lösung eine intensivrothe Färbung an.

$\alpha$ -Oxyhydromethylchinolin. Das Oxyhydroprodukt kann als secundäre Base durch Methyliren, Aethyliren, Benzyliren u. s. w. in wohl charakterisirte tertiäre Basen übergeführt werden.

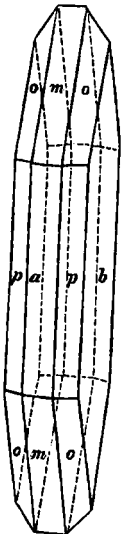
Zur Darstellung der Methylverbindung verfährt man in folgender Weise:

1 Molekül Oxyhydrochinolin wird vorsichtig mit 1 Molekül Jodmethyl gemischt. Die Reaction tritt alsbald ein und verläuft bei grösseren Quantitäten sehr stürmisch. Man erhitzt schliesslich am Rückflusskühler gelinde so lange, bis der Geruch nach Jodmethyl verschwunden ist, zieht dann die Masse mit Wasser aus und versetzt mit Sodalösung. Die abgeschiedene Methylbase wird entweder rasch abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, oder mit Benzol oder Aether extrahirt. Die Mutterlauge enthält etwas Ammoniumverbindung, welche man aus der angesäuerten Lösung mit Ferrocyankalium als sehr schwer lösliches krystallinisches Pulver niederschlagen kann.

Die Methylbase wird zur Reinigung aus wenig heissem Aether umkrystallisirt, worin sie viel schwerer löslich ist, als das Oxyhydrochinolin.

Dieses nun so erhaltene  $\alpha$ -Oxyhydromethylchinolin ist eine starke Basis, löst sich mit Leichtigkeit in ätzenden Alkalien, ist in Wasser schwer löslich, leicht in Benzol, warmem Alkohol und Holzgeist und krystallisirt aus Aether in farblosen meist tafelförmig ausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems. Aus Alkohol erhält man in der Regel prismatische Krystalle.

Die Krystalle wurden im Laboratorium des Hrn. Professor Haushofer gemessen und verdanke ich demselben die folgenden Angaben:



Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.6309 : 1 : 1.5383.$$

Farblose Krystalle der Combination:

$$b = \infty P \infty$$

$$a = \infty P \infty$$

$$p = \infty P$$

$$m = P \infty$$

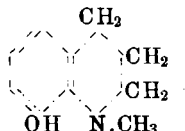
$$o = P.$$

Gemessen	Berechnet
$b : p = *122^{\circ} 15'$	—
$p : a = 147^{\circ} 35'$	$147^{\circ} 45'$
$o : b = *124^{\circ} 32'$	—
$o : o = 110^{\circ} 23'$	—

Der Schmelzpunkt wurde bei 114° beobachtet.

	Gefunden	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N O
C	73.5	73.6 pCt.
H	8.1	7.97 »
N	8.4	8.59 »

Der Bildungsweise gemäss besitzt die Substanz folgende Formel:



Die Substanz kann, wie vorauszusehen, auch vermittelt Brommethyl oder Chlormethyl dargestellt werden.

Wendet man Brommethyl an, so ist es zweckmässig, unter Druck auf 100—110° zu erhitzen. Im Uebrigen ist die weitere Reinigung der Substanz dieselbe, wie oben angegeben. Auch durch mehrstündiges Behandeln des salzsauren Oxyhydrochinolins mit der berechneten Menge Holzgeist bei 160—180° konnte ich die Methylverbindung gewinnen. Ebenso wird man wahrscheinlich auch vermittelt Methylnitrat denselben Körper gewinnen können.

Das  $\alpha$ -Oxyhydromethylchinolin ist durch die folgenden Reaktionen ausgezeichnet.

Die verdünnte schwefelsaure Lösung giebt mit Natriumnitrit einen intensiven schönrothgelben Farbstoff, kohlen-saures Natron fällt aus der gelben Lösung einen gelbbraunen, flockigen Niederschlag (wahrscheinlich ein Nitrosoprodukt wie das Nitrosodimethylanilin).

Ein Tropfen Eisenchlorid erzeugt in der kalten alkoholischen Lösung des Oxyhydromethylchinolins eine tiefbraune Färbung, dann trübt sich die Flüssigkeit und scheidet dunkelbraune Flocken ab, ein Ueberschuss von Eisenchlorid färbt die Lösung dunkelschwarzbraun; Eisenvitriol bringt in der alkoholischen Lösung der Methylbase eine dunkelrothe vergängliche Färbung hervor, in concentrirter Lösung entsteht ein schmutziger Niederschlag; Ferrocyan-kalium erzeugt selbst in sehr verdünnter saurer Lösung der Methylbase einen fast farblosen, voluminösen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst und daraus in kleinen, bläulichgrünen Nadelchen krystallisirt.

#### Salzsaures Oxyhydromethylchinolin. ( $\rightarrow$ Kairin. $\leftarrow$ )

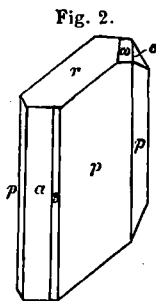
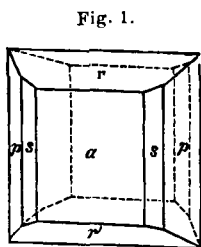
Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und wird beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in wohlausgebildeten farblosen, glänzenden Krystallen des monoklinen Systems erhalten. Die grösseren Krystallindividuen färben sich leicht schwach violett. Das Salz verliert bei 110° ein Molekül Krystallwasser.

Gefunden Ber. für  $C_{10}H_{13}NO, HCl + H_2O$   
 $H_2O$  8.2 8.27 pCt.

Das wasserfreie Salz ergab

Cl = 18 pCt., während sich 17.8 pCt. für Cl berechnen.

Hrn. Prof. Haushofer verdanke ich die folgenden krystallographischen Angaben und die beigelegten Figuren.



Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 0.7180 : 1 : 0.3858$$

$$\beta = 80^\circ 17'$$

$$r = -P \infty$$

$$r' = P \infty$$

$$a = \infty P \infty$$

$$p = \infty P_2$$

$$s = \infty P$$

$$o = P_2$$

$$\omega = -P.$$

Die Flächen s, schwach ausgebildet, fehlen oft auch ganz. Es wurden an einem Krystalle auch Pyramidenflächen beobachtet.

Spaltbar nach der Fläche  $r'$ .

Gemessen	Berechnet
$a : r = *125^\circ 37'$	—
$a' : r' = *110^\circ 30'$	—
$a : p = *124^\circ 51'$	—
$r : r' = 124^\circ 22'$	$123^\circ 53'$
$r : p = 109^\circ 23'$	$109^\circ 26'$
$r : s = 118^\circ 15'$	$118^\circ 14'$
$a : s = 144^\circ 2'$	$144^\circ 19'$
$s : p = 161^\circ 0'$	$160^\circ 49'$
$p : p = 109^\circ 53'$	$110^\circ 18'$ (seitlich)
$p : p = —$	$69^\circ 42'$ (vorn).

Auf  $r'$  steht eine der optischen Axen nahezu senkrecht:

$\omega : p = 124^\circ 33'$	$124^\circ 16'$
$o : r' = 143^\circ 30'$	$144^\circ 9'$

Die neutrale Lösung des Kairins wird durch schwache Oxydationsmittel, wie Chloranil in alkoholischer Lösung, bläulich roth gefärbt.

Schwefelsaures Salz. Dasselbe bildet sehr leicht lösliche, glänzende, flache Prismen und wird leicht erhalten, wenn man die Lösung der Methylbase in verdünnter Schwefelsäure über Kalk verdunsten lässt.

Das Pikrat krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol (20 bis 30 pCt.) in hübschen, in Wasser schwer löslichen, grünlich gelben, glänzenden Täfelchen. Es scheidet sich aus den Lösungen zuweilen auch ölig ab und erstarrt dann nur langsam.

$\alpha$ -Oxyhydroäthylchinolin. Dasselbe wird in gleicher Weise, wie die Methylverbindung dargestellt. Man erhitzt das Oxyhydrochinolin entweder mit der berechneten Menge Jodäthyl auf, 50—60° oder besser mit 1 Molekül Bromäthyl im Rohre auf 120°. Nach dem Erkalten ist in den Röhren eine krystallinische Masse abgeschieden, die sich vollkommen klar in Wasser löst. Auf Zusatz von Soda zur kalten Lösung scheidet sich die Aethylbase in meist etwas röthlich gefärbten Blättchen ab. Man filtrirt rasch ab, wäscht mit Wasser und krystallisirt aus Aether oder Ligroïn. Man erhält so blendend weisse Tafeln oder Blättchen, die nach vorherigem Erweichen bei 76° schmelzen.

Die Base ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Holzgeist und Aether, sehr schwer in Wasser, ziemlich schwer auch in Ligroïn. Im Uebrigen ist das Verhalten der Aethylbase durchaus analog dem der Methylverbindung.

Zur Reindarstellung des Aethylkörpers kann man sich mit Vortheil auch des salzsauren Salzes bedienen, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit in Salzsäure leicht rein erhalten werden kann.

Salzsaures  $\alpha$ -Oxyhydroäthylchinolin (Kairin A.). Dieses Salz krystallisirt in prächtigen blendend weissen Prismen und ist in Wasser leicht löslich. Platinchlorid oxydirt beim Kochen die Lösung unter Rothfärbung. Das aus Salzsäure krystallisirte Salz besitzt die Formel  $C_9H_{10}(NO(C_2H_5)HCl)$ , ist also wasserfrei:

	Gefunden	Berechnet
Cl	17.0	16.6 pCt.

In analoger Weise lässt sich das  $\alpha$ -Oxyhydrochinolin propyliren, butyliren und amyliiren. Das Benzylderivat krystallisirt sehr hübsch, besitzt jedoch nur schwach basische Eigenschaften. Diese Körper werden demnächst genauer untersucht.

#### Derivate des $\alpha$ -Aethoxychinolins.

1 Mol. Oxychinolin wird in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Aetzkali versetzt und nun mit der berechneten Menge Bromäthyl eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Natronlauge versetzt, mit Aether extrahirt und das Extrakt rektificirt. Zwischen 285—287° (718 mm Ba.) destillirt die neue Substanz als dickes helles Oel, welches in der Winterkälte zu prächtigen, meist blätterigen Krystallen erstarrt. Ich erhielt aus

100 g Oxyhydrochinolin circa 80 g reines Aethoxychinolin. Nebenbei entsteht etwas Harz, welches die Reaktionsflüssigkeit roth färbt.

Salpetrige Säure erzeugt in der verdünnten sauren Lösung eine intensiv gelbe Farblösung, ein Ueberschuss der salpetrigen Säure scheidet ein gelbes Harz ab.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}NO$
C	76.6	76.3 pCt.
H	6.4	6.3 »

Das Aethoxyhydrochinolin lässt sich leicht mit Zinn und Salzsäure gewinnen und wird aus der alkalischen Lösung mit Aether extrahirt. Dasselbe siedet bei 275—276° (716 mm Ba.), also etwa 10° niedriger als das Aethoxychinolin. Der Körper scheint flüssig zu sein.

Nitrosoderivat. Die verdünnte Lösung des Hydrokörpers in Schwefelsäure wird auf Zusatz von Natriumnitritlösung vorübergehend roth gefärbt, scheidet dann nach einigen Sekunden gelbe Kryställchen ab, die man rasch abfiltrirt und auswäscht. Aus heissem Holzgeist gelang es die Substanz in prächtigen kurzen Prismen von schwachgelber Farbe zu gewinnen.

Sie zeigt in prächtiger Weise die Liebermann'sche Reaction. Concentrirte Salzsäure löst den Nitrosokörper mit dunkelochrother Farbe. Auf Zusatz von Natronlauge zur rothen Lösung entsteht eine milchige schmutzig gelbe Lösung, die nach einigem Stehen Flocken abscheidet:

	Gefunden	Berechnet
N	13.7	13.8 pCt.

$\alpha$ -Aethoxyhydromethylchinolin vermittelt Jodmethyl bei 50—60° aus der Hydrobase erhalten, bildet ein hellgelbes, wie es scheint, nicht erstarrendes Oel. Dasselbe wurde zur Trennung von etwas beigemengter Hydrobase mit Essigsäureanhydrid gekocht und nachher rectificirt. Der Siedepunkt war nun constant zwischen 269—270° (716 mm Ba.).

Die Salze der Hydromethylbase sind sehr leicht lösliche krystallinische, meist zerfliessliche Substanzen.

Das saure schwefelsaure Salz bildet farblose büschelförmig gruppirte Prismen. Seine Darstellung geschieht durch Auflösen der Base in absolutem Alkohol und Versetzen mit der berechneten Menge reiner concentrirter Schwefelsäure. Die Lösung scheidet dann in der Kälte das Salz ab. Ein Zusatz von Aether befördert die Ausscheidung.

#### $\alpha$ -Oxyhydrochinolin und Monochloressigsäure.

Erhitzt man 2 Mol. Hydrobase mit 1 Mol. Chloressigsäure in wässriger Lösung etwa 1 Stunde unter Druck auf 100—110°, so findet

man nach dem Erkalten in der Röhre eine schwach röthlichgelbe strahlig erstarrte Masse abgeschieden, während die Lösung salzsaures Oxyhydrochinolin enthält. Die feste Substanz enthält einen neuen Körper  $C_{11}H_{11}NO_2$ , den ich der Kürze wegen als »Kairocoll« bezeichnen will. Zur Isolirung desselben wird die getrocknete und fein gepulverte Reaktionsmasse mit heissem Ligroin ausgezogen. Die rasch filtrirte Ligroinlösung scheidet in der Kälte schneeweisse lange feine Nadeln ab, die bei  $66^\circ$  schmelzen.

Die Bildung des Körpers geht nach folgender Gleichung von Statten:



	Gefunden	Berechnet
C	69.3	69.47 pCt.
H	6.4	5.8    r

Das Kairocoll löst sich nur schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Es ist auffallend, dass bei der Reaktion von Monochloressigsäure und Oxyhydrochinolin selbst wenn man ziemlich viel Wasser zugeibt, ein Anhydrid entsteht.

### Wirkungen der Oxychinolinderivate auf den Organismus.

Zur Zeit als ich meine Arbeiten über die Oxychinoline begann (Anfangs 1881), wurden bekanntlich Versuche gemacht, die Salze des Chinolins in den Arzneischatz aufzunehmen.

Es schien mir daher von Interesse auch meine Oxychinolinpräparate bezüglich ihrer Wirkung auf den Organismus kennen zu lernen. Ich habe mich in Folge dessen mit Hrn. Prof. Filehne in Erlangen, der mit umfassenden Versuchen über die Wirkungsweise von Pyridin- und Chinolinderivaten in therapeutischer Richtung beschäftigt war, vereinigt, um eine systematische Untersuchung der Oxychinolinabkömmlinge nach der angedeuteten Richtung hin zu ermöglichen.

Nachdem Hr. Prof. Filehne gefunden, dass sowohl  $\alpha$ -Oxychinolin wie auch Methoxychinolin resp. deren Salze giftige Eigenschaften besitzen, wurde zur Untersuchung der Hydroderivate dieser Körper geschritten. Das salzsaure  $\alpha$ -Oxyhydrochinolin, sowie das salzsaure Methoxyhydrochinolin zeigen nun bereits eine Wirkung nach der Richtung des Chinins, veranlassen jedoch unangenehme Nebenwirkungen, wie locale Zersetzung des Eiweiss u. s. w.

Da nun die chemische Untersuchung der Hydrobasen ergab, dass die Reaktionsfähigkeit und Zersetzlichkeit derselben hauptsächlich be-



dingt ist durch das mit dem Stickstoff verbundene, bewegliche Wasserstoffatom, wurde, um ein beständigeres Molekül zu erzielen, dieser Wasserstoff durch Methyl oder Aethyl ersetzt. Das salzsaure Oxyhydromethylchinolin zeigte nun, wie Hr. Prof. Filehne fand, eine überraschende fiebertreibende Wirkung, ohne die unangenehmen localen Nebenwirkungen der Hydrobasen. Dieser Körper, der unter dem Namen »Kairin« seitdem in weiteren Kreisen bekannt geworden (die Entdeckung des »Kairins« wurde bereits Ende 1881 gemacht) ist seitdem mehrfach von verschiedener Seite mit Erfolg als Fieber vertreibendes Mittel angewandt worden, wie dies in den Abhandlungen von Prof. Filehne (Berl. klin. Wochenschrift 1882, No. 45 und 1883, No. 6) ausführlich beschrieben ist.

Die Entdeckung des »Kairins« war die Veranlassung, dass auch andere ähnlich constituirte Substanzen, wie das Tetrahydromethylchinolin (»Kairolin«), ferner das  $\beta$ -Oxyhydroäthylchinolin, sowie das  $\alpha$ -Aethoxyhydromethylchinolin untersucht wurden. Alle diese Körper zeigen eine Chininwirkung, unterscheiden sich jedoch in Bezug auf die Dauer der Wirkung; am längsten von den bisher untersuchten Substanzen hält die Wirkungsdauer des sauren schwefelsauren Aethoxyhydromethylchinolins (15 — 16 Stunden) an.

Wie aus obiger Schilderung hervorgeht, sind die bisher gewonnenen Resultate im Wesentlichen einem systematischen Durchprobiren zahlreicher Chinolinderivate, d. h. auf empirischem Wege erreicht worden, ich will jedoch hier nicht unterlassen zu bemerken, dass W. Königs schon früher (diese Berichte XIV) aus theoretischen Gründen die Vermuthung ausgesprochen hat, dass im Chinin- resp. Cinchoninmolekül wahrscheinlich ein Methylchinolinhydrürrest enthalten sei — eine Ansicht, die zwar noch des experimentellen Beweises bedarf, jedenfalls aber durch die Eigenschaften der oben erwähnten, analog constituirten Körper, eine willkommene Unterstützung findet.

Zum Schlusse dieser Abhandlung sei mir eine Bemerkung gestattet über die Darstellung des  $\alpha$ -Oxychinolins. Ich hatte im Verlauf der Arbeit wiederholt Gelegenheit, Theerchinolin in Bezug auf seine Brauchbarkeit zur Herstellung des Oxychinolins zu untersuchen. Ob schon bereits durch die interessanten Resultate der Versuche von Hoogewerff und van Dorp über die Oxydation der verschiedenen Chinoline eine Identität derselben höchst wahrscheinlich gemacht wurde, so zeigte sich als weiterer Beweis hierfür, dass das aus Theerchinolin erhaltliche Oxyderivat ebenfalls vollkommen identisch ist mit dem aus synthetischen Chinolin erhaltenen. Das Theerchinolin wurde zunächst

sorgfältig fraktionirt und dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren seiner Chlorzinkverbindung gereinigt.

Wenn man gegen die Identität der verschiedenen Chinoline die Cyaninbildung angeführt hat, so ist dabei doch zu bedenken, dass man die Constitution des Cyanins noch nicht kennt, es wäre nicht unmöglich, dass bei seiner Bildung die anderen neben Chinolin aus Cinchonin entstehenden Basen, wie z. B. die Lepidine eine Rolle spielen.

Aehnlich verhält es sich wohl auch mit der schönen von E. Jakobsen entdeckten Benzalchloridreaktion des Theerchinolins, da mein sorgfältig, wie oben angegebenes, gereinigtes Steinkohlenchinolin (wovon ich eine Probe Hrn. Dr. Greiff verdanke) die Jakobsen'sche Reaktion nicht mehr zeigt.

#### 145. Carl Riemerschmied: Ueber das $\beta$ -Oxychinolin.

[Mittheilung aus d. chem. Institut d. Akad. d. Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 23. März.)

Wie schon vor längerer Zeit (diese Berichte XV, 1979) mitgetheilt, lässt sich aus Chinolin durch Sulfuriren und Schmelzen mit Alkali ein zweites Oxyderivat erhalten, welches ich auf Veranlassung von O. Fischer näher untersucht habe.

Das Verhältniss, in welchem die beiden Sulfosäuren des Chinolins entstehen, ist abhängig von der Temperatur, sowie vom Anhydridgehalt der Schwefelsäure.

Erhitzt man mit der vierfachen Menge von Nordhäuser Schwefelsäure auf 100°, 150° oder 200°, so beträgt die Ausbeute an  $\alpha$ -Sulfosäure etwa das vierfache der an  $\beta$ -Sulfosäure, bei 270° wird jedoch mehr  $\beta$ -Säure gebildet, ebenso wenn man den Anhydridgehalt der Schwefelsäure steigert und bei 120° sulfurirt.

Die  $\beta$ -Chinolinsulfosäure, von der  $\alpha$ -Säure durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser, sowie auch durch leichtere Löslichkeit des Kalksalzes unterschieden, krystallisirt bei langsamen Verdunsten in grossen, wohlausgebildeten Krystallen des monosymmetrischen Systems.

Das  $\beta$ -Oxychinolin wurde daraus, wie schon früher beschrieben, gewonnen.

Dasselbe unterscheidet sich vom  $\alpha$ -Oxychinolin durch seine Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen, sowie auch durch seine Löslichkeit in kohlensaurem Natron. Das  $\beta$ -Oxychinolin löst sich namentlich in der Wärme sehr leicht in Soda, kann jedoch dieser Lösung durch Aether wieder entzogen werden.