

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 β -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 α -Sulfosäure etwa das vierfache der an β -Sulfosäure, bei 270° wird jedoch mehr β -Säure gebildet, ebenso wenn man den Anhydridgehalt der Schwefelsäure steigert und bei 120° sulfurirt.

Die β -Chinolinsulfosäure, von der α -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 β -Oxychinolin wurde daraus, wie schon früher beschrieben, gewonnen.

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

Auf diese Eigenschaft des β -Körpers gründet sich eine gute Reinigungsmethode desselben, welche gestattet, das zugleich beim Schmelzen der Sulfosäure mit Alkali entstehende, grüne Harz ebenso wie auch anhaftendes α -Oxychinolin zu entfernen. Beim Auflösen des rohen β -Oxychinolins in heisser Soda bleibt sowohl das Harz wie auch noch etwa beigemengtes α -Derivat zurück.

Die Sodalösung wird nun genau mit Salzsäure neutralisirt, das ausgeschiedene, meist noch etwas graue Pulver aus heissem Holzgeist umkrystallisirt, wobei manchmal gute Thierkohle anzuwenden ist, um die letzten Spuren von Farbstoff zu entfernen. Man erhält so den Körper in langen weichen seidenglänzenden Nadeln von schwachgelblichem Stich.

	Gefunden	Berechnet
C	74.42	74.48 pCt.
H	5.04	4.83 »
N	9.78	9.66 »

Der Körper ist wohl zweifellos identisch mit dem von Hrn. Skraup aus Metanitro- und Metamidophenol erhaltenen Metaoxychinolin, obschon ich einige kleinere Abweichungen von den Skraup'schen Angaben constatirt habe.

Das β -Oxychinolin ist geschmack- und geruchlos, giebt die von Skraup beobachtete Eisenchloridreaktion in alkoholischer Lösung, schmilzt im Capillarrohr erhitzt zwischen 224—228° nachdem es sich bereits bei 200° braun, später fast schwarz gefärbt hat. Skraup giebt den Schmelzpunkt seines Metaoxychinolins bei 235—238° an. Obwohl nun der Schmelzpunkt sehr schwer genau zu bestimmen, da der Körper dabei sich zersetzt, so fand ich ihn bei verschiedenen Versuchen stets innerhalb der oben angegebenen Grade. Dieser Unterschied, so wie auch der weiter unten erwähnte verschiedene Wassergehalt der Platinsalze bleibt jedenfalls bei der sonst völligen Uebereinstimmung beider Körper noch aufzuklären.

Das β -Oxychinolin löst sich sehr leicht in Holzgeist und Alkohol, in der Wärme etwas schwerer in Benzol und in Chloroform, fast gar nicht in Ligroin. In Wasser ist die Substanz in der Kälte sehr wenig löslich, etwas mehr in der Hitze. Auch in Aether ist der Körper schwerlöslich. Verdünnte Säuren, sowie Alkalien lösen das Oxyderivat mit Leichtigkeit unter Gelbfärbung.

Eine saure Lösung mit Kaliumdichromat versetzt, liefert rothgelbe Nadeln des Chromates, das nach der Auflösung durch Kochen wieder prachtvoll auskrystallisirt.

Das salzsaure Salz krystallisirt in schwach gelb gefärbten Nadeln und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das Platindoppelsalz scheidet sich in prachtvoll glänzenden orangegelben Tafeln ab, zuweilen auch in Nadeln.

Die Substanz enthielt 4 Moleküle Krystallwasser, die sie beim Trocknen bei 110° völlig verliert.

	Gefunden		Berechnet
H ₂ O	9.45	9.49	9.33 pCt.
Pt	27.93	—	27.79 »

Skraup fand in seinem Platinsalze nur 2 Moleküle Wasser.

Das β -Methoxychinolin ist schon früher beschrieben worden (diese Berichte XV, 1979).

β -Oxyhydrochinolin. So wie das α -Oxychinolin gelingt es auch aus diesem isomeren Körper durch Zinn und Salzsäure ein Tetrahydroprodukt zu gewinnen. Die stark eingedampfte Lösung scheidet ein Zinndoppelsalz in langen Prismen ab, sehr leicht löslich in Wasser. Man presst oder saugt vom meisten Zinnchlorür ab und leitet in die stark verdünnte Lösung des Zinndoppelsalzes Schwefelwasserstoff ein. Man dampft dann die Lösung des salzsauren Salzes auf dem Wasserbade ein und neutralisirt kalt mit Soda. Die Masse wird nun mit Aether extrahirt. Bei dieser Operation färbt sich nach dem Zusatz von Soda gewöhnlich die Lösung intensiv roth, ohne dass der Grund dieser Färbung erkannt wurde, da sich reines Hydroprodukt nicht leicht färbt.

Der Aether hinterlässt nach dem Verdunsten eine dicke weisse Masse, die alsbald zu strahligen Krystallen erstarrt, die man zur Reinigung in wenig Benzol löst, dann vorsichtig mit Ligroin versetzt, wobei etwas Schmutz entfernt wird und nun langsam verdunsten lässt.

Das Hydroderivat des β -Oxychinolins löst sich leicht in Alkohol, Holzgeist, Aether u. s. w., sehr schwer in Ligroin, in kaltem Benzol ziemlich schwer und krystallisirt daraus in sternförmig gruppirten Nadeln. In kochendem Wasser ist der Körper ziemlich löslich. Der Schmelzpunkt wurde bei 116—117° beobachtet. Das Produkt sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung desselben eine tief dunkelrothe, fast schwarzrothe Färbung.

Gefunden	Ber. für C ₉ H ₁₁ NO
72.64	72.48 pCt.
7.53	7.38 »

Der Körper ist demgemäss als Tetrahydroxychinolin zu betrachten.

Nitrosokörper. Versetzt man eine kalte Lösung des Hydroderivates in verdünnter Schwefelsäure mit Natriumnitrit, so fällt augenblicklich ein braungefärbter Niederschlag, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Holzgeist in schwachgefärbten Täfelchen erhalten werden kann.

	Gefunden	Berechnet
N	15.09	15.73 pCt.

Das Nitrosoderivat zeigt, die Liebermann'sche Reaktion, ist in Wasser und verdünnten Säuren fast unlöslich, leicht dagegen löslich in Alkohol oder in Holzgeist.

β . Oxyhydroäthylchinolin. Zur Darstellung dieses Körpers erwärmt man 1 Molekül Oxyhydrochinolin mit 1 Molekül Jodäthyl auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Jodäthyl verschwunden ist, löst das entstandene, meist etwas rothgefärbte Produkt in warmem Wasser, neutralisirt mit Soda und extrahirt mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers scheidet sich ein gelbes dickes Oel ab, das zur Reinigung direkt in verdünnter Salzsäure gelöst wird.

Das salzsaure Salz scheidet sich alsbald als weisse, in Wasser schwerlösliche Masse ab und wird durch Umkrystallisiren in prächtigen weissen Blättchen oder in Tafeln erhalten.

Dasselbe besitzt einen brennenden, hinterher bitteren Geschmack, und wirkt nach Versuchen von Prof. Filehne ähnlich wie Kairin. Das Salz krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser, welches letztere durch Erhitzen auf 110° vollkommen ausgetrieben werden kann.

	Gefunden	Ber. f. $C_9H_{10}NC_2H_5OHCl + H_2O$
H_2O	8.04	7.78 pCt.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet
Cl	16.65	16.63 pCt.

Aus diesem gereinigten Salze gelingt es nun mit Leichtigkeit, das Oxyhydroäthylchinolin zu gewinnen, indem man die mit Soda neutralisirte Lösung mit Aether extrahirt. Man erhält nach dem Verdunsten strahlige Krystalle, die sich meist etwas röthlich färben.

Der Schmelzpunkt wurde bei 73° beobachtet.

Die Base ist leicht löslich in Holzgeist, Alkohol, Benzol, schwer in Wasser und Ligroin. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung. Salpetrigsaures Natron erzeugt einen intensiv gelbbraunen Farbstoff. Mit Ferrocyankalium erhält man in der salzsauren Lösung einen schwerlöslichen, krystallinischen weissen Niederschlag.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{15}NO$
C	74.79	74.58 pCt.
H	8.70	8.47 »

Sulfosäure des β -Oxychinolins. Versetzt man β -Oxychinolin, ohne die Temperatur zu hoch steigen zu lassen, mit der 8 fachen Menge rauchender Schwefelsäure (die Flüssigkeit nimmt dabei eine bläuliche Fluorescenz an) und lässt 48 Stunden stehen, so erhält man nach dem Verdünnen mit etwa der 4 fachen Menge Wasser eine sehr gute Ausbeute an Sulfosäure. Dieselbe krystallisirt aus wässriger

Lösung in hellgelben, glänzenden Blättchen, welche ihre Farbe auch durch öfteres Umkrystallisiren nicht verlieren. In kochendem Wasser ist sie leicht löslich, schwer in kaltem, schmilzt gegen 270° und verkohlt bei weiterem Erhitzen. Mit Eisenchlorid erzeugt sie eine schwarzgrüne Färbung.

Die Säure enthält im lufttrockenen Zustande ein Molekül Krystallwasser, welches dieselbe erst nach langem Trocknen bei 115° vollständig verliert.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6NO(SO_3H) + H_2O$
H ₂ O	7.34	7.41 pCt.

Die Analyse der wasserfreien Säure ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	48.47	48.00 pCt.
H	3.55	3.11 »

Die Salze der β -Oxychinolinmonosulfosäure sind gelb gefärbt. Kalium- und Natriumsalz sind leicht löslich, das Barytsalz ziemlich schwer.

Beim Schmelzen mit Aetznatron wird eine braune Masse erhalten, die sich jedoch klar in Wasser löst und auf Zusatz von verdünnter Salzsäure gelbe Flocken abscheidet. Aus der sauren Lösung nimmt Aether eine neue Substanz auf, die vielleicht ein Dioxychinolin ist.

β -Amidochinolin.

Erhitzt man 1 Theil β -Oxychinolin 3 Theilen Chlorzinkammoniak in einem Kölbchen, so bemerkt man, dass die Masse gegen 160° erweicht und sich dunkelroth färbt; bei 220° wird die Schmelze dünnflüssig. Jedoch wird bei dieser Temperatur nur sehr wenig Amidokörper gebildet. Erst nach stundenlangem Erhitzen auf 300° ist ein grosser Theil des Oxyderivates umgewandelt. Die Schmelze wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natronlauge übersättigt und nun der Lösung vermittelt Aether das Amidochinolin entzogen. Die stark gelb gefärbte, grünlichblau fluorescirende, ätherische Lösung hinterlässt gelbliche Nadeln beim Verdunsten, die zur Reinigung längere Zeit in ätherischer Lösung mit Thierkohle gekocht wurden. Man erhält in dieser Weise schwach gelb gefärbte Blättchen.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8N_2$
C	75.15	75.00 pCt.
H	5.76	5.56 »
N	19.29	19.44 »

Der Schmelzpunkt wurde bei 109 — 110° beobachtet; höher erhitzt bräunt sich die Substanz, sublimirt jedoch, rasch erhitzt, fast vollkommen unzersetzt.

Das β -Amidochinolin ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in kochendem, scheidet sich daraus meist amorph ab. Alkohol, Aether, Holzgeist lösen leicht, Benzol in der Kälte etwas weniger, Ligroin fast gar nicht.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in langen rothen Nadeln, die sich in Aether fast gar nicht auflösen. Mit Chloroform und Aetzkali giebt die Substanz die Carbylaminreaktion.

Die Diazosalze des β -Amidochinolins erzeugen mit Phenolen und tertiären Basen intensive Azofarbstoffe, so z. B. mit β -Naphtholnatrium einen rothen, mit Dimethylanilin einen gelbbraunen Farbstoff.

146. Leonhard Limpach: Berichtigung.

(Eingegangen am 23. März.)

Das letzte Heft dieser Berichte¹⁾ enthält einen Hinweis von Levinstein auf eine Patentbeschreibung zur Darstellung der Trisulfosäure des β -Naphthols, welchen ich durch den Wortlaut des Deutschen Reichspatentes No. 22038 hiemit berichtige: Ich erhitzte nämlich das Gemenge von Schwefelsäure und β -Naphthol »bis eine Probe des Reaktionsgemisches mit Ammoniak eine Lösung von rein grüner Fluorescenz und mit Diazoxylol erst nach einiger Zeit einen Farbstoff »liefert«.

So lange in dem Reaktionsgemische noch Disulfosäuren enthalten sind, erhält man mit Diazoxylol sofort Farbstoffe. — Der Annahme Levinstein's entgegen entsteht nach meinen Beobachtungen überhaupt nur eine Trisulfosäure des β -Naphthols.

Farbwerke Höchst a. Main, den 21. März 1883.

147. Francis R. Japp und Frederick W. Streatfeild: Erklärung in Betreff der Arbeit „Ueber ein Condensationsprodukt von Phenanthrenchinon und Acetessigäther“.

(Eingegangen am 9. März.)

Wegen des Vorkommens einer Anzahl von Uebersetzungsfehlern in unserer obengenannten Arbeit (diese Berichte XVI, 275), erlauben wir uns auf die englische Originalabhandlung im Januarheft des diesjährigen »Journal of the Chemical society«, S. 27, zu verweisen.

London. Normal School of Science. 6. März 1883.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 462.