

Das β -Dibromfluorenketon (Schmelzpunkt 197°) geht durch Einwerfen in schmelzendes Kalihydrat von 220° in Dibromphenylbenzoësäure, $C_{12}H_7Br_2 \cdot CO_2H$, über. Diese Säure ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, krystallisirt in weissen Nadeln und schmilzt bei 212° . Das Baryumsalz ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Die Analyse gab Zahlen, die der Formel $(C_{12}H_7Br_2CO_2)_2Ba$ entsprechen.

Die Oxydation des Tribromfluorens liefert dasselbe β -Dibromdiphenylketon vom Schmelzpunkt 197° , wie das Bibromfluoren. In dem Tribromfluoren ersetzt also ein Atom Brom, ein Atom Wasserstoff des Methylens, während die beiden anderen, wie im Dibromfluoren in die Phenylene eingetreten sind.

Trichlorfluoren, $C_{13}H_7Cl_3$, wurde durch längeres Einleiten von Chlor in eine Lösung von Fluoren in Schwefelkohlenstoff erhalten. Es bildet weisse Blättchen, die in Alkohol und Aether schwerlöslich sind. Sie schmelzen bei 147° .

Genf, Universitätslaboratorium.

218. Emil Jacobsen und C. L. Reimer: Zur Kenntniss des Steinkohlentheerchinolins.

(Eingegangen am 27. April.)

In No. 4 dieser Berichte erwähnten wir, dass wir durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Steinkohlentheerchinolin einen gelben Farbstoff erhalten haben. Das von Traub kürzlich¹⁾ beschriebene Chinophtalon glaubten wir wegen der auffälligen Uebereinstimmung der Eigenschaften für identisch mit jenem Farbstoff, den wir der Kürze halber als Chinolingelb bezeichnen, halten zu sollen, und nahmen daher an, dass Traub ebenfalls mit Theerchinolin gearbeitet habe. Traub hat nunmehr im vorigen Hefte dieser Berichte erklärt, dass er mit Chinolin aus Cinchonin gearbeitet habe.

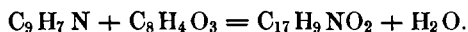
Zur Darstellung des Chinolingelbs erhitzen wir 2 Theile käufliches Steinkohlentheerchinolin vom Siedepunkt $235-240^{\circ}$ mit 1 Theil Phtalsäureanhydrid und 1 Theil Chlorzink 4—5 Stunden auf 200° . Die Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch und enthält ausser dem gebildeten Farbstoff beträchtliche Mengen von Chlorzinkchinolin und unangegriffener Phtalsäure. Um diese zu entfernen, löst man die Masse bei 100° in concentrirter Schwefelsäure und giesst die Lösung in circa das 20fache Volum Wasser. Der Farbstoff scheidet

¹⁾ Diese Berichte XVI, 297.

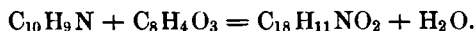
sich dabei in braungelben Flocken aus, welche abfiltrirt und durch Umkrystallisiren, zunächst aus Eisessig, dann aus Alkohol, rein erhalten werden. Aus Alkohol krystallisirt das Chinolingelb in feinen, goldgelben Nadeln, welche bei 234—235° schmelzen, also bei derselben Temperatur, wie Traub's Chinophthalon. Bei höherem Erhitzen sublimirt es ohne Zersetzung, es löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Aether, leichter in kochendem Alkohol und besonders in Eisessig. Verdünnte Lösungen färben Seide und Wolle ohne Beize lebhaft gelb, die Färbung widersteht sowohl dem Lichte, wie der Einwirkung von Säuren und Alkalien. Das Chinolingelb besitzt keine basischen Eigenschaften; es löst sich zwar in concentrirter Schwefelsäure leicht auf, scheidet sich aber beim Eingiessen der Lösung in Wasser vollkommen schwefelsäurefrei wieder ab. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab:

	Gefunden					Berechnet auf	
	I.	II.	III.	IV.	V.	C ₁₇ H ₉ NO ₂	C ₁₈ H ₁₁ NO ₂
C	79.19	79.20	79.27	—	—	78.76	79.12 pCt.
H	4.47	4.17	4.00	—	—	3.47	4.03 »
N	—	—	—	5.42	5.21	5.40	5.13 »

Wäre die Formel C₁₇H₉NO₂ die richtige, so würde der Körper durch Condensation von 1 Molekül Chinolin mit 1 Molekül Phtalsäureanhydrid unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden gedacht werden können:



Die Analysen stimmen aber offenbar besser auf die Formel C₁₈H₁₁NO₂, es lag daher die Vermuthung nahe, dass das Chinolingelb nicht aus dem Chinolin selbst, sondern aus einem demselben beige-gemengten Methylchinolin entstehe nach der Gleichung:



In Uebereinstimmung hiermit steht die Thatsache, dass bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Theerchinolin nur ein relativ kleiner Bruchtheil des letzteren in Reaktion tritt, während der grösste Theil aus der vom Chinolingelb abfiltrirten schwefelsauren Lösung unverändert wiedergewonnen werden kann. Das wiedergewonnene Chinolin gab bei erneuter Behandlung mit Phtalsäure bei 250° C. nur noch sehr geringe Mengen von Farbstoff, und das nach dieser zweiten Behandlung zurückgewonnene Chinolin war überhaupt ohne Einwirkung auf Phtalsäure. Dasselbe siedete nun constant bei 235—236° und verhielt sich ganz wie das nach Skraup's Methode künstlich dargestellte Chinolin. Das Platinsalz hatte lufttrocken die Zusammensetzung:



Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	5.12	5.03	4.94 pCt.
Pt	27.59	27.58	27.74 »

In dem chromsauren Salz wurde das Chrom in Form von Cr₂O₃ durch Glühen bestimmt und dabei erhalten:

Ber. auf (C ₉ H ₇ N) ₂ H ₂ Cr ₂ O ₇		Gefunden		
		I.	II.	III.
Cr ₂ O ₃	32.08	31.97	32.16	32.31 pCt.

Wir bemerken hier beiläufig, dass zur Identificirung kleiner Mengen von Chinolinbasen durch die Analyse die chromsauren Salze sehr geeignet sind, weil dieselben leicht rein zu erhalten sind, beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt werden, wie die Platinsalze, und weil sich das Chrom in ihnen durch einfaches Glühen sehr rasch und genau bestimmen lässt.

Für die Identität des so gereinigten Theerchinolins mit dem synthetisch erhaltenen Chinolin spricht übrigens auch das ebenfalls ganz indifferente Verhalten des letzteren gegen Phtalsäure. Wir haben beide Körper zusammen mit Chlorzink bis auf 300° erhitzt, ohne eine Einwirkung constatiren zu können. Wir stimmen daher der von Hoogewerff und van Dorp, sowie von O. Fischer ausgesprochenen Ansicht über die Identität der gereinigten Chinoline verschiedenen Ursprungs vollkommen bei.

Nachdem somit festgestellt war, dass das Chinolingelb nicht aus dem Theerchinolin an sich, sondern aus einer demselben beigemengten Base entsteht, versuchten wir diese Base zu isoliren, indem wir das Chinolingelb durch Salzsäure zersetzten. Bei mehrstündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 240° spaltet sich der Farbstoff ziemlich glatt in Phtalsäure und in das salzsaure Salz einer flüssigen Base. Aus der alkalisch gemachten Lösung wurde die Base durch Aether extrahirt und nach dem Verdampfen des letzteren destillirt. Sie ging hierbei vollständig bei 240—241° über. Das Destillat besass einen von dem des Chinolins verschiedenen charakteristischen Geruch. Durch Behandeln mit Chromsäure wurde daraus ein in schönen gelben Nadeln krystallisirendes Chromat erhalten, dessen Chromgehalt durch Glühen festgestellt wurde.

Ber. auf (C ₁₀ H ₉ N) ₂ H ₂ Cr ₂ O ₇		Gefunden		
		I.	II.	III.
Cr ₂ O ₃	30.30	30.43	30.39	30.38 pCt.

Es bestätigte sich hierdurch die Vermuthung, dass die dem Chinolingelb zu Grunde liegende Base ein Methylchinolin ist. Unter den bekannten Methylchinolinen siedet nur eins bei 240°, nämlich das von Döbner und von Miller dargestellte Chinaldin.¹⁾ Da auch der

¹⁾ Diese Berichte XV, 3075.

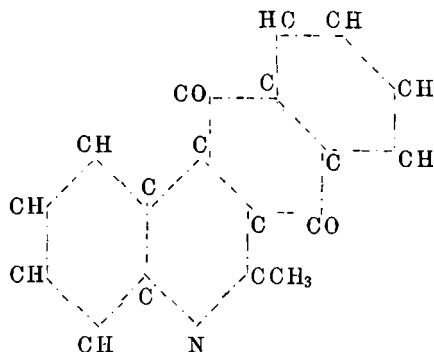
Geruch unserer Base mit dem des Chinaldins übereinstimmte, so war die Identität beider nicht unwahrscheinlich. Wir untersuchten daher die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinaldin und erhielten dabei ein Produkt, welches in Schmelzpunkt, Löslichkeit und Färbvermögen, sowie in seiner Zusammensetzung als identisch mit Chinolingelb erkannt wurde. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	79.12	79.11	79.05 pCt.
H	4.03	4.17	3.98 »

Die Reaktion zwischen äquivalenten Mengen Phtalsäureanhydrid und Chinaldin ist bei Gegenwart von etwas Chlorzink eine sehr glatte, die Ausbeute entspricht nahezu der theoretischen.

Hiermit ist also der Beweis erbracht, dass das Chinaldin einen Bestandtheil des Steinkohlentheers bildet. Bei der geringen Differenz der Siedepunkte von Chinolin und Chinaldin ist es nicht auffallend, dass die Anwesenheit des Chinaldins den früheren Untersuchern des Theerchinolins entgangen ist. Wir haben verschiedene Versuche gemacht, um die Trennung der beiden Basen auf eine einfachere Weise, als die oben beschriebene, zu bewirken, aber bis jetzt ohne Erfolg, da die Salze beider Basen sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen sehr nahe stehen. Aus den Ausbeuten an Chinolingelb, welche wir aus verschiedenen Theerchinolinen des Handels erhielten, lässt sich aber schliessen, dass dieselben durchschnittlich 20—25 pCt. Chinaldin enthalten.

Hinsichtlich der Constitution des Chinolingelb halten wir es für wahrscheinlich, dass dasselbe aufzufassen ist als Chinaldin, in welchem zwei Wasserstoffatome des Pyridinkerns durch das zweiwerthige Radical Phtalyl ersetzt sind. Es würde ihm dann die Formel



zukommen.

Dass die Substitution im Pyridinkern stattfindet, ist deswegen wahrscheinlich, weil Pyridin selbst bei Einwirkung von Phtalsäure-

anhydrid eine dem Chinolingelb sehr ähnliche Verbindung liefert, über die wir später berichten werden. Wäre ferner das Chinolingelb ein im Benzolkern phtalylirtes Chinaldin, so würde es ein Derivat des Anthrachinons sein, und voraussichtlich die für Anthrachinon charakteristische Reaktion mit Zinkstaub und Natronlauge geben, wie das von Gräbe aus Alizarinblau erhaltene Anthrachinolinchinon. Diese Reaktion zeigt aber das Chinolingelb nicht.

Wir haben eine Anzahl von andern künstlich dargestellten methylylirten Chinolinen ebenfalls auf ihr Verhalten gegen Phtalsäureanhydrid geprüft und dabei gefunden, dass die nur im Benzolkern methylylirten Homologen des Chinolins, die nach Skraup's Methode aus Ortho- und Paratoluidin erhalten werden, ebenso wie das Chinolin selbst, ohne Einwirkung auf Phtalsäure sind.

Die im Benzolkern methylylirten Homologen des Chinaldins, welche man nach der Reaktion von Döbner und von Miller aus Toluidin, Xylidin u. s. w. darstellen kann, zeigen dagegen dieselbe Reaktionsfähigkeit wie das Chinaldin und liefern mit Phtalsäure ebenfalls gelbe Farbstoffe. Die ungleich grössere Reaktionsfähigkeit der chinaldinartigen Basen im Vergleich zu den im Pyridinkern nicht methylylirten Chinolinbasen zeigt sich übrigens auch andern sauerstoffhaltigen Körpern gegenüber. Mit Benzaldehyd und Chlorzink auf 200° erhitzt, liefert z. B. das Chinaldin eine farblose, schön krystallisirende Verbindung, während Chinolin unter gleichen Bedingungen unangegriffen bleibt. Die zwischen 250 — 300° siedenden Antheile der Chinolinbasen des Steinkohlentheers geben, wie wir uns überzeugt haben, mit Phtalsäureanhydrid nicht unbeträchtliche Mengen von gelben Farbstoffen. Es ist daher wohl nicht unwahrscheinlich, dass unter diesen Basen Homologe des Chinaldins vorkommen, deren Isolirung vielleicht in derselben Weise gelingen wird, wie die des Chinaldins.

Es erübrigen uns noch einige Bemerkungen über den rothen Farbstoff, welchen der eine von uns schon vor längerer Zeit durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Theerchinolin erhalten hat (s. E. Jacobsen, Darstellung von Farbstoffen aus Benzotrichlorid und Chinolin- oder Pyridinbasen, diese Berichte XVI, 2646). In No. 5 dieser Berichte bemerkt O. Fischer, dass sorgfältig gereinigtes Theerchinolin diesen Farbstoff nicht mehr liefert. Diese Thatsache war uns schon lange bekannt, da Herr Prof. Hofmann, welcher sich seit längerer Zeit mit der Untersuchung dieses Farbstoffs beschäftigt, uns bereits im vorigen Jahr dieselbe mittheilte. Wir haben uns dann ebenfalls überzeugt, dass das durch zweimalige Behandlung mit Phtalsäure oder durch Erhitzen mit überschüssigem Benzaldehyd und $ZnCl_2$ von Chinaldin völlig befreite Theerchinolin kein Chinolinroth mehr liefert. Andererseits giebt das reine Chinaldin mit Benzotrighlorid auch keinen rothen Farbstoff, sondern eine farblose, krystalli-

sirende Verbindung. Da wir ausser Chinolin und Chinaldin keine weiteren Basen in dem bei 235—240° siedenden Theerchinolin nachzuweisen vermochten, so ergab sich der Schluss, dass zur Bildung des Chinolinroths die gleichzeitige Anwesenheit von Chinolin und Chinaldin erforderlich ist. In der That haben wir durch Behandeln eines Gemenges von künstlichem Chinolin und künstlichem Chinaldin mit Benzotrichlorid einen Farbstoff erhalten, der nach seinen Eigenschaften identisch mit dem aus Theerchinolin dargestellten Chinolinroth zu sein scheint. Aehnliche rothe Farbstoffe mit charakteristischer feuergelber Fluorescenz der Lösung erhält man auch, wenn man statt des Chinolins seine im Benzolkern substituirtten Homologen mit Chinaldin und Benzotrichlorid erhitzt.¹⁾ Die Darstellung dieser Farbstoffe gelingt jedoch nur dann gut, wenn die betreffenden Basen im völlig reinen Zustande angewandt werden. Namentlich muss das künstliche Chinaldin, welchem gewisse Verunreinigungen hartnäckig anhaften, von diesen durch gründliche Reinigung, am besten durch Ueberführung in das chromsaure Salz, befreit werden, bevor es zur Bildung von Chinolinroth geeignet ist. Wir gehen auf diese Farbstoffe hier nicht weiter ein, weil Herr Prof. A. W. Hofmann die Resultate seiner Untersuchung voraussichtlich bald mittheilen wird.

Berlin, April 1883.

219. Lothar Meyer: Ueber Luftbäder.

(Eingegangen am 15. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in den Laboratorien allgemein benutzten Luftbäder der verschiedensten Formen leiden fast ausnahmslos an den Fehlern, dass

- 1) ihre Temperatur oben und unten verschieden,
- 2) mit der Zeit veränderlich,
- 3) nur bis zu einer mässigen Höhe zu steigern ist, und
- 4) zur Unterhaltung einen unverhältnissmässig hohen Aufwand von Gas erfordert.

Diesen Uebelständen lässt sich durch einige kleine Kunstgriffe leicht abhelfen, die zwar nicht neu, noch auch unbekannt, jedoch durchaus nicht allgemein beachtet sind, weshalb ich glaube, keine Eulen nach Athen zu tragen, wenn ich sie mit einigen Worten den Fachgenossen empfehle.

Gleichförmigkeit der Temperatur im ganzen, selbst ziemlich grossen, Raume ist dadurch zu erzielen, dass man nie

¹⁾ Auch reines Benzalchlorid liefert, wie wir gefunden haben, mit Chinolin und Chinaldin erhitzt einen ähnlichen Farbstoff.