

Wässriges Ammoniak scheidet aus der Lösung des salzsauren Salzes die Base in weissen Flocken ab, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt das Amin in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 105° C.

Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so erhält man einen gelben Niederschlag, welcher in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist. Aus der Lösung in kochendem Wasser krystallisirt das Platindoppelsalz in grossen, flachen Nadeln von orangegelber Farbe. Dieselben sintern bei 120° C. unter Wasserabgabe zusammen, werden bei 200° C. dunkelbraun, sind aber selbst bei 340° C. noch ungeschmolzen, anscheinend ohne starke Zersetzung zu erleiden. Die Krystalle sind äusserst hygroskopisch, sowohl wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet worden sind, als auch nach Vertreibung des Krystallwassers durch Erhitzen auf 130—140° C. Die Platinbestimmung des durch Erhitzen auf 140° C. getrockneten Doppelsalzes lieferte:

I.	II.	III.
19.8	19.7	19.8 pCt. Pt.

Die Formel $[(C_6H_5)_3CNH_2HCl]_2PtCl_4$ würde verlangen:

Pt	21.1 pCt.
C	49.1 »
H	3.9 »

Die Verbrennung ergab:

C	45.3 pCt.
H	4.9 »

Also wurde der Platin- und der Kohlenstoffgehalt zu niedrig, der Wasserstoffgehalt zu hoch gefunden für das Platindoppelsalz des Triphenylmethylamins; jedoch stehen Platin und Kohlenstoff im Verhältniss von 1 Atom Platin auf 38 Atome Kohlenstoff, wie dies bei einem Triphenylmethanderivat der Fall sein muss. Die fortgesetzte Untersuchung wird über diese Verbindung Aufklärung geben.

Freiburg i. B., Mai 1883.

250. Ad. Claus und Fr. Tosse: Ueber einige Additionsprodukte des Chinolins mit Halogenalkylen, und die aus denselben entstehenden Basen.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 22. Mai.)

Chinolinäthylbromid, $C_9H_7N \cdot C_2H_5Br + H_2O$. Die Vereinigung der beiden Componenten erfolgt sehr leicht schon in der Kälte; die Verbindung krystallisirt aus Wasser und aus Alkohol in grossen, rhombischen Tafeln, die bei 80° C. schmelzen und bei 100° C.

ihr Wasser abgeben. — Die entwässerte Verbindung löst sich sehr leicht in Chloroform, nicht in Aether¹⁾.

Chinolinäthylchlorid, $C_9H_7N \cdot C_2H_5Cl + H_2O$, aus der vorigen Verbindung durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellt, bildet ebenfalls schöne, grosse rhombische Tafeln, deren Schmelzpunkt bei $92.5^\circ C$. liegt. — Die Krystalle verwittern über Schwefelsäure, ziehen aber nach dem Trocknen mit Begierde wieder Feuchtigkeit an.

Gefunden 8.64 pCt. — Berechnet 8.53 pCt. Krystallwasser.

Das Platindoppelsalz fällt aus der schwach salzsauren Lösung auf Zusatz von Platinchlorid als schön hellgelb gefärbter Niederschlag: derselbe ist in Wasser kaum löslich, ist wasserfrei und schmilzt bei $226^\circ C$. zu einer dunkelgelben Flüssigkeit. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_9H_7N \cdot C_2H_5Cl)_2 \cdot PtCl_4$.

Gefunden 26.81 pCt., berechnet 26.85 pCt. Pt.

Chinolinäthylnitrat, $C_9H_7N \cdot C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2$, wird leicht erhalten, wenn man gleiche Moleküle von Chinolinäthylbromid und Silbersalpeter innig zusammenreibt, und dann mit heissem Wasser auszieht: das Nitrat krystallisirt in grossen, wasserhellen, rhombischen Krystallen, die wasserfrei sind, aber mit Begierde Feuchtigkeit anziehen und zerfliessen, sie schmelzen bei $89^\circ C$. (uncorr.). Die Analyse liess finden:

		Berechnet
C	59.79	60.00 pCt.
H	5.67	5.45 »

Chinolinamylbromid, $C_9H_7N \cdot C_5H_{11}Br + H_2O$. Die Addition des Amylbromids zu Chinolin erfolgt viel schwerer, als die des Aethylbromids. Am besten erhitzt man das Gemisch unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol im geschlossenen Gefäss auf mässige Temperatur. Erhitzt man zu hoch, zu lange, so entsteht ein rother Farbstoff in störender Menge, den man der wässrigen Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform und durch Kochen mit Thierkohle entziehen muss. Aus der Lösung in Alkohol krystallisirt das Bromid in schönen, meist etwas gelblichen Nadeln, die 1 Molekül Wasser enthalten und bei $87^\circ C$. schmelzen, während sie erst bei $67^\circ C$. wieder erstarren. Der Schmelzpunkt des entwässerten Salzes liegt bei $140^\circ C$.

Gefunden wurden 6.18 pCt. H_2O ; 1 Molekül H_2O entspricht 6.04 pCt.

Das Platindoppelsalz des entsprechenden Chlorids haben wir aus der, aus dem Bromid mit Kali abgeschiedenen, Base einerseits,

¹⁾ Die gleichen Löslichkeitsbeziehungen zeigen alle, bis jetzt von uns dargestellten, analogen Chinolinderivate.

aus dem, durch Umsetzung des Bromids mit Chlorsilber erhaltenen, Chlorid andererseits dargestellt: beide Präparate erwiesen sich — wie das für die entsprechenden Benzylverbindungen schon früher nachgewiesen ist — als identisch. Das Platindoppelsalz ist ein röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag, der kein Wasser enthält und bei 220° C. zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmilzt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



	Gefunden		Berechnet
Pt	23.87	23.94	24.08 pCt.

Das Chinolinbenzylchlorid erhält man, wie früher beschrieben, aus Wasser in grossen, tafelförmigen Krystallen, die 3 Moleküle Krystallwasser enthalten, als solche bei 65° C. schmelzen und an der Luft verwittern. Bei diesem Verwittern verlieren sie gerade 1 Molekül Krystallwasser, und diese verwitterten, aber nicht etwa zerfallenen, Krystallmassen, die also noch 2 Moleküle Wasser enthalten, besitzen den constanten Schmelzpunkt 129—130° C. Genau in letzterer Beziehung übereinstimmend krystallisirten uns aus alkoholischer Lösung dicke, rhombische, zu drusenförmigen Massen vereinigte, Krystalle, die den Schmelzpunkt 130° C. und 12.41 resp. 12.38 pCt. Wasser ergaben. Die Formel $C_9H_7N \cdot C_7H_7Cl + 2H_2O$ verlangt 12.32 pCt. Wasser. Uebrigens scheint die Verbindung je nach der Temperatur auch aus wässriger Lösung in der letzten Form mit 2 Molekülen Wasser zu krystallisiren. Das entwässerte Salz schmilzt bei 170° C. zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

Wie schon verschiedentlich hervorgehoben, werden aus diesen Additionsprodukten des Chinolins durch Alkalien, wie durch Silberoxyd dieselben starken Basen abgeschieden, welche in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. gleich leicht löslich, einerseits die Eigenschaften von quaternären Ammoniumoxydbasen, andererseits die von tertiären Basen gewissermassen in sich vereinigen. Ausgezeichnet sind diese Alkylchinolinbasen durch ihre grosse Unbeständigkeit, insofern sie sich sowohl in ihrer wässrigen, wie ätherischen Lösung mit Begierde an der Luft zu rothen Harzen, schliesslich zu unbasischen Körpern oxydiren: nur die frisch bereiteten Lösungen liefern, wenn sie sofort mit Säuren neutralisirt werden, wieder die ursprünglichen Salze. Die frisch bereiteten wässrigen Lösungen reagieren stark alkalisch, so dass selbst bei Verdünnungen von 1:150 rothes Lakmuspapier noch stark gebläut wird, und sie fällen, mit Ausnahme der Alkaliverbindungen, sämtliche Metallsalze, ja sie treiben Ammoniak schon in der Kälte aus seinen Salzen aus. — Eine ganz eigenthümliche Erscheinung ist, dass Kali und Natron

die Alkylchinolinbasen aus ihren wässrigen Lösungen in Form von gelben leichten Oelen ausscheiden, während Salze das Gleiche nicht bewirken!

Während wir für unsere ersten Analysen die Basen im reinen Zustand auf die Weise zu gewinnen suchten, dass die concentrirten Salzlösungen nach dem Ueberschichten mit Aether durch Kali oder Silberoxyd zersetzt wurden, und dass dann die vorsichtig abgehobenen, ätherischen Lösungen getrocknet, und im Exsiccator, event. in einem trocknen Wasserstoffstrom, eingedunstet wurden, haben wir später für die Gewinnung des Analysenmaterials das Abscheiden der ölartigen Basen mit Kali benutzt, und die so erhaltenen Oele mittelst fester Kalistücke, natürlich möglichst unter Abhaltung der Luft, zu entwässern gesucht. Allein ein wirklich wasserfreies Material haben wir unter keinen Umständen erhalten können, vielmehr geht aus Allem hervor, dass die Oele das Wasser ungemein energisch gelöst halten, dass ihnen dasselbe wohl nach und nach durch Kali entzogen wird, dass aber unter den gegebenen Umständen an ein vollständiges Entwässern durch die hinein gestellten Kalistückchen nicht zu denken ist. Dass sich die Sache in der That so verhält, dürften wohl die folgenden Analysenreihen zur Genüge beweisen, in welchen jedesmal für die folgende Analyse ein, um mehrere Tage länger mit Kali in Berührung gebliebenes, Präparat zur Verwendung kam:

Amylchinolin. I. Reihe.

1)	C	73.21 pCt.
	H	8.75 »
2)	C	75.6 »
	H	9.25 »
3)	C	75.69 »
	H	8.77 »
4)	C	78.04 »
	H	8.78 »
5)	C	79.59 »
	H	8.60 »

II. Reihe.

1)	C	77.3 »
	H	8.9 »
2)	C	78.3 »
	H	9.2 »
3)	C	80.3 »
	H	9.09 »

Die zur Verbrennung 3) verwendete Substanz hatte 4 Tage länger, als die für Verbrennung 2) benutzte mit Kalistücken im Exsiccator gestanden.

Für die Amylchinolinbase von der Formel $C_9H_6N \cdot C_5H_{11}$ berechnet sich:

C	84.42 pCt.
H	8.54 »

Für das Ammoniumoxydhydrat, $C_9H_7N \cdot C_5H_{11}OH$, dagegen:

C	77.41 pCt.
H	8.75 »

Wie man sieht, ist der Kohlenstoffgehalt der ersteren Formel allerdings in keiner Analyse erreicht, dagegen ist der der Ammoniumbase verschiedentlich überschritten, und die Annahme eines solchen Ammoniumhydroxydes liesse sich diesen analytischen Daten gegenüber nur noch so halten, dass man auch annähme, demselben sei durch das Kalihydrat ein Theil seines Hydratwassers entzogen.

Benzylchinolin:

1) C	80.10 pCt.
H	7.03 »
2) C	80.70 »
H	6.44 »
3) C	80.98 »
H	6.69 »
4) C	81.45 »
H	6.22 »

Auch hier hatte die zur Verbrennung 4) dienende Substanz zwei weitere Tage mit Kali nach der Verbrennung 3) gestanden.

Die Formel $C_9H_6N \cdot C_7H_7$ verl.	die Formel $C_9H_7N \cdot C_7H_7OH$ verl.
C 87.27 pCt.	C 81.01 pCt.
H 5.9 »	H 6.36 »

Aethylchinolin:

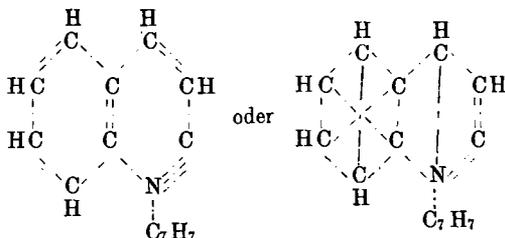
1) C	77.02 pCt.
H	7.29 »
2) C	77.2 »
H	7.49 »

Die für diese Verbrennungen zur Verwendung gebrachte Substanz hatte vor der Verbrennung 1) schon 6 Tage lang mit festen Stücken Kali zusammengestanden.

Die Formel $C_9H_5N \cdot C_2H_5$ verl.		die Formel $C_9H_7N \cdot C_2H_5OH$ verl.	
C	84.07 pCt.	C	75.4 pCt.
H	7.00 »	H	7.4 »

Von ganz besonderem Interesse und von grosser Bedeutung für die Interpretation der Struktur dieser Alkylchinolinbasen ist das Verhalten ihrer kohlen-sauren Salze. So sehr nämlich die grosse Neigung dieser Basen, unter bestimmten Umständen — nämlich in wässriger Lösung, überhaupt bei Gegenwart von Wasser — Kohlensäure aufzunehmen, auf den ersten Blick als ein Argument für ihre Auffassung als quaternäre Ammoniumhydroxyde angesprochen werden könnte, so wenig zeigt sich dies bei genauerer Prüfung der Verhältnisse haltbar. Denn wie uns unsere Versuche auf das Deutlichste gelehrt haben, können sich diese kohlen-sauren Salze nur bei Gegenwart von Wasser bilden, und verlieren auch ihre Kohlensäure sofort, sobald ihnen das Wasser entzogen wird. Wir haben solche kohlen-sauren Salze auf die verschiedenste Weise, in ätherischer (nicht ganz trockener), in alkoholischer u. s. w. und in wässriger Lösung dargestellt, und eine mit Kohlensäure gesättigte wässrige Lösung dieser Basen kann man beispielsweise lange kochen und weit einkochen, ohne dass nachweisbare Mengen der gebundenen Kohlensäure entweichen. Aber sobald man etwas einer solchen Lösung über Schwefelsäure auch bei niederer Temperatur eintrocknen lässt, dann enthält der trockne Rückstand auch keine Spur Kohlensäure mehr; und das ist auch der Fall, wenn das Eindunsten in einer Kohlensäureatmosphäre geschieht. Ja als wir aus einer wasserhaltigen, ätherischen Lösung von Amylchinolin mittelst Durchleiten von einem Kohlensäurestrom das kohlen-saure Salz dieser Base ausgefällt hatten, und diesen, auf Zusatz von Säuren ungemein lebhaft Kohlensäure entwickelnden, Niederschlag in einer Kohlensäureatmosphäre trockneten, da ergab sich der trockene Rückstand auch vollkommen frei von Kohlensäure.

Ist diese eigenthümliche, nur beim Trocknen hervortretende Unbeständigkeit eines sich andererseits mit grosser Vorliebe bildenden kohlen-sauren Salzes der uns für gewöhnlich geläufigen Auffassung der organischen, Stickstoff haltenden Basen gegenüber schwer zu erklären, so stimmt dieselbe in überraschend einfacher Weise mit der Anschauung überein, die ich vor einiger Zeit (diese Berichte XV, 478) als diejenige bezeichnet habe, welche nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse alle Reaktionen dieser Alkylchinolinbasen am umfassendsten zu erklären vermag; und es wird keiner besonderen Ausführung mehr bedürfen, um zu zeigen, dass von einer Base der folgenden Formel:



in welcher das Stickstoffatom fünfwerthig funktionirt und in welcher die Salzbildung unter Lösung einer Stickstoff-Kohlenstoffbindung durch Addition eines Säurehydrates erfolgt, ein kohlen-saures Salz nur dann gebildet werden kann, wenn gleichzeitig Wasser mit in Reaktion tritt.

Freiburg i. B., Mai 1883.

251. Ad. Claus und Fr. Glyckherr: Ueber die Oxydation von Chinolinbenzylchlorid durch übermangansaures Kali.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 22. Mai.)

Nach der Analogie mit der Oxydation des Chinolins durch übermangansaures Kali war zu erwarten, dass bei der gleichen Reaktion aus den alkylirten Chinolinbasen entweder die gleichen Pyridinderivate, oder alkylirte oder vielleicht auch in Folge der Wegoxydation der Alkylreste hydroxyilirte Pyridincarbonsäuren gebildet würden. Wir haben zunächst Versuche in dieser Richtung mit dem benzylirten Chinolin ausgeführt, und zwar konnten wir für diesen Zweck direkt das Additionsprodukt von Benzylchlorid und Chinolin zur Anwendung bringen, da ja frühere Versuche gelehrt haben, dass diese Verbindung mit dem salzsauren Salz des Benzylchinolins identisch ist, und ja während des Verlaufs der Oxydation in alkalischer Lösung das Salz immer unter Abscheidung der freien Base zerlegt wird. Für unsere ersten Versuche hatten wir den Oxydationsvorgang so berechnet, dass einerseits die zur Bildung von Pyridindicarbonsäure und Benzoesäure nöthige Menge übermangansaures Kali, andererseits die zur Bildung einer Benzylpyridindicarbonsäure genügende Menge übermangansaures Kali zur Einwirkung gebracht wurde; das sind im ersten Falle 11 resp. 12, im zweiten Falle 9 Atome Sauerstoff. Zur Ausführung der Oxydation wurde das Chinolinbenzylchlorid in einer reichlichen Menge Wasser (2 Liter auf 10 g) gelöst, und in diese nach dem Anwärmen auf dem Wasserbade nach und nach die ziemlich concentrirte wässerige Lösung der betreffenden