

Eine genauere Untersuchung wird entscheiden, ob hier das gesuchte Furfuranderivat vorliegt.

Ebenso sind Versuche in Angriff genommen, dasselbe Furfuranderivat aus dem Diacetylbernsteinsäureester durch Wasserabspaltung direkt zu gewinnen.

### 396. O. Fischer und E. Renouf: Ueber einige Abkömmlinge des Orthooxychinolins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Die in dieser Mittheilung beschriebenen Derivate des Orthooxychinolins (B—1—Oxychinolins)<sup>1)</sup> sind im Princip nach demselben Verfahren gewonnen worden, welches von den Hrn. Nietzki, Liebermann und Jacobson (Liebig's Annalen 211, S. 51) zur Darstellung der entsprechenden Naphtalinkörper eingeschlagen worden ist. Wir stellten uns zunächst aus Diazobenzolsulfosäure und Oxychinolin den entsprechenden Azofarbstoff her, welchen wir durch Reduction in Amidooxychinolin überführten. Aus letzterem gelang es leicht sowohl ein Dioxychinolin als auch das entsprechende Chinon des Chinolins zu gewinnen.

Zur Darstellung des erwähnten Azokörpers verfährt man genau so wie bei der entsprechenden Naphtalinverbindung, dem  $\alpha$ -Naphtolorange.

1 Molekül Orthooxychinolin und 1 Molekül Natriumhydroxyd werden in Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 1 Molekül Sulfanilsäure und 2 Molekülen Salzsäure vermischt. In die mit Eis gekühlte Lösung wird hierauf eine 20procentige Lösung von 1 Molekül Natriumnitrit unter fortwährendem Umrühren eingetragen. Man rührt etwa eine halbe Stunde, lässt darauf zwölf Stunden stehen und colirt. Der hierbei gebildete Azofarbstoff ist lebhaft orangefarben, bildet prächtig krystallisirende Alkalisalze, namentlich ist das Kalisalz sehr hübsch. Der aus verdünntem Alkohol in Form kleiner Nadelchen erhaltene Körper gab nach dem Trocknen bei 100° gemäss einer von Hrn. E. Sapper ausgeführten Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{11}N_3SO_4$
C	54.13	54.71 pCt.
H	3.65	3.34 »

<sup>1)</sup> Vergl. A. Baeyer: Zur chemischen Nomenclatur; diese Berichte XVII, 960.

Amidooxychinolin (B—1—4 Oxyamidochinol'n). Wird der feuchte Farbstoff mit trockenem Zinnchlorür im Ueberschuss gemischt mit concentrirter Salzsäure erwärmt, so tritt sofort Reduktion ein und man erhält eine gelbe Lösung, woraus sich beim Erkalten das in concentrirter Salzsäure sehr schwer lösliche Zinndoppelsalz der neuen Verbindung in gelben Krystallen abscheidet. Das Salz wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in prächtigen gelben Nadeln erhalten. Das Salz schliesst jedoch leicht etwas Sulfanilsäure ein, von der es nicht so bequem getrennt werden kann. Dasselbe wird daher in stark verdünnter wässriger Lösung direct mit Schwefelwasserstoff entzint und die saure Lösung im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft. Beim Erkalten der mässig concentrirten Lösung scheidet sich etwa vorhandene Sulfanilsäure ab, während das leicht lösliche salzsaure Amidooxychinolin zurückbleibt.

Aus dieser Lösung des salzsauren Amidokörpers kann man nun mit Leichtigkeit und glatt ein Dioxychinolin gewinnen, wie unten beschrieben wird.

Will man jedoch das Amidooxychinolin isoliren, so übersättigt man die concentrirte Lösung des salzsauren Salzes mit trockner Soda und schüttelt möglichst rasch mit reinem Aether aus. Der Aetherauszug scheidet nach dem Abdampfen des Lösungsmittels die Base in gelblich krystallinischen Massen ab, die an der Luft sich rasch zersetzen und grau werden. Aus Benzol kann man bei raschem Arbeiten die Base umkrystallisiren.

Die Substanz ist ziemlich leicht zersetzlich, besonders in nicht völlig reinem Zustande, so genügt bereits einiges Erwärmen mit Wasser oder Alkohol, um den Körper in unerquickliche Zersetzungsprodukte zu verwandeln.

Die Salze der Base sind dagegen beständig. Namentlich ist das Sulfat ein leicht rein darzustellender Körper in Folge seiner schweren Löslichkeit in Wasser. Handelt es sich daher nicht darum die Base zu gewinnen, so kann man die oben erwähnte entzintete Lösung des salzsauren Salzes nach der Neutralisation mit Soda mit verdünnter Schwefelsäure versetzen, wobei man sicher ist, dass nach einigem Stehen beinahe alles Sulfat des Amidooxychinolins in weichen, seidenglänzenden, gelblichweissen Nadelchen abgeschieden wird.

Das schwefelsaure Salz besitzt die Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden
SO <sub>4</sub>	37.1	36.8 pCt.

Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, wird jedoch beim Stehen der concentrirten Lösung über Aetzkalk in Form von gelbbraunen Nadeln erhalten.

Dasselbe besitzt die Zusammensetzung:  $C_9H_8N_2O$ ,  $2HCl$ .

	Gefunden	Berechnet
Cl	30.29	30.47 pCt.

Chinolinochinon (B—1—4). Zur Darstellung des Chinons wird das Sulfat des Amidoxychinolins mit etwa 100 Theilen kalten Wassers angerührt, dann verdünnte Schwefelsäure zugegeben und nun mit einem Ueberschuss von concentrirter Kaliumdichromatlösung versetzt. Die Oxydation geht rasch von statten, indem sich das Sulfat auflöst. Man schüttelt nun die saure Lösung sofort mit Chloroform aus. Beim Abdampfen des Lösungsmittels bleibt das Chinon in Form von grünlichgelben Krusten zurück. Aus Benzol oder besser aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man es in schönen, weichen, flachen Nadeln mit eigenthümlichem grünen Schimmer. Beim Erhitzen zersetzt sich das Chinon bei etwa  $110-120^\circ$ .

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8NO_2$
C	68.01	67.93 pCt.
H	3.4	3.14 »

Das Chinon besitzt nur schwach basische Eigenschaften. Die Salze mit Mineralsäuren werden durch Wasser zersetzt, so dass man die Substanz aus verdünnter salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung mit Aether ausschütteln kann.

Das salzsaure Salz wird durch Auflösen des Chinons in 25procentiger Salzsäure nach einigem Stehen als krystallinisches gelbes Pulver gewonnen. Dasselbe kann aus etwa 10procentiger Salzsäure umkrystallisirt werden und bildet so schön hellgelbe Büschel.

Sehr unbeständig ist das Chinolinochinon Alkalien gegenüber. Natronlauge, Barytwasser, selbst Sodalösung oder kohlenaurer Baryt zersetzen die Substanz rasch in zum Theil braune amorphe Körper.

Anilid des Chinolinochinons. Diese schöne Substanz, welche die grösste Aehnlichkeit mit der von Zincke (diese Berichte XII, 1644) dargestellten Anilinverbindung des  $\alpha$ -Naphthochinons zeigt, wird erhalten durch kurzes Kochen einer alkoholischen Lösung des Chinons mit überschüssigem Anilin. Man versetzt darauf mit verdünnter Essigsäure, um das überschüssige Anilin zu lösen und fällt die Substanz mit Wasser aus. Aus verdünntem Alkohol werden kleine kupferrothe Blättchen mit grünem Oberflächenschimmer erhalten. Die Substanz färbt dunkelkupferroth. Sie löst sich in kalten verdünnten Mineralsäuren mit violetter Farbe. Ihr Schmelzpunkt lässt sich wegen der tiefdunklen Farbe schwer genau bestimmen, er liegt, wie es scheint, etwas über  $190^\circ$ .

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_2$
C	71.2	72.0 pCt.
H	4.5	4.0 »

Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure wird die Substanz rasch gespalten, indem das schwer lösliche salzsaure Dioxychinolin (Chinolinhydrochinon) sich alsbald in gelben Nadeln abscheidet. Umgekehrt geht das Dioxychinolin beim Stehen mit Anilin in alkoholischer Lösung an der Luft langsam in das Chinonanilid über.

Chinolinhydrochinon (B—1—4 Dioxychinolin). Wie gewöhnliches Chinon durch schweflige Säure in Hydrochinon übergeht, so wird auch das Chinolinchinon in alkoholischer Lösung durch schweflige Säure rasch in das entsprechende Chinolinhydrochinon übergeführt, welches sich in Form des schwerlöslichen Sulfats als gelbe krystallinische Masse abscheidet. Durch Neutralisiren der wässerigen Auflösung des schwefelsauren Salzes mit Soda und Extraktion mit Aether wird das Hydrochinon des Chinolins als farblose Nadeln erhalten.

Es ist jedoch keineswegs nöthig, zur Erlangung dieser Substanz das Chinon des Chinolins zu isoliren. Viel zweckmässiger gewinnt man diesen Körper direkt aus Amidooxychinolin. Versetzt man eine verdünnte salzsaure Lösung des Amidooxychinolins mit Kaliumdichromatlösung im Ueberschuss, giebt dann sofort schweflige Säure zu, so lässt sich durch Concentriren der Lösung beinahe quantitativ das gebildete Chinolinhydrochinon als Sulfat gewinnen.

Das Chinolinhydrochinon wird zweckmässig durch Umkrystallisiren aus Benzol, worin dasselbe in der Kälte ziemlich wenig löslich ist, gereinigt. Man erhält dasselbe so in Form von schönen, dünnen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
C	66.7	67.08 pCt.
H	4.7	4.35 »

Das Chinolinhydrochinon löst sich ziemlich leicht in Wasser, jedoch wird diese Lösung namentlich beim Erwärmen rasch unter Abscheidung brauner, amorpher Körper zersetzt. Die Salze des Chinolinhydrochinons sind dagegen beständig. Das Sulfat krystallisirt in weichen, orangegelben Nadeln, ist in Wasser schwer löslich. Beim Erhitzen für sich zersetzt es sich erst gegen 220°. Das salzsaure Salz bildet orangefarbene Nadeln und ist in Wasser leichter löslich als das Sulfat.

Das Hydrochinon des Chinolins wird in concentrirter alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid schon in der Kälte in das Chinon übergeführt.

#### Constitution der beschriebenen Körper.

Beim Chinolin ist eine grosse Mannigfaltigkeit bezüglich der Chinonabkömmlinge zu erwarten; so können allein im Benzolkern nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse 3 isomere Chinone erwartet

werden, da dem analogen  $\beta$ -Naphthochinon im Chinolin zwei verschiedene Stellungen entsprechen.

Wir haben bei den oben besprochenen Abkömmlingen des Orthooxychinolins lediglich wegen der Analogie mit den entsprechenden Derivaten des Naphtols angenommen, dass diese Substanzen auch die dem  $\alpha$ -Naphthochinon entsprechende Stellung im Molekül des Chinolins einnehmen, so dass das Amidooxychinolin als B-1-4-Derivat angenommen wurde. Einen sicheren experimentellen Beweis für diese Annahme haben wir bisher noch nicht gefunden.

Dahingegen liess sich nachweisen, dass diese Substanzen durch Substitution nur im Benzolkern des Chinolins entstanden sind, da das Amidooxychinolin durch Oxydation mit Permanganatlösung sich ganz glatt in Pyridindicarbonsäure überführen liess. Zu letzterem Zweck wurde das schwefelsaure Salz des Amidooxychinolins mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in verdünnter alkalischer Lösung oxydirt. Die Reaktion verläuft anfangs in der Kälte, später wird sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Die Isolirung der Pyridindicarbonsäure geschah in bekannter Weise.

So wie das Orthooxychinolin sind auch seine Isomeren im Stande, mit Diazosalzen Farbstoffe zu bilden. Sehr schön ist der Azofarbstoff aus Diazosulfanilsäure und Paraoxychinolin, welcher leicht in prächtigen orangegelben Prismen erhalten wird. Der entsprechende Azofarbstoff des Metaoxychinolins ist ebenfalls orangefarben. Wir beabsichtigen, die aus letzteren Farbstoffen erhältlichen Amidooxychinoline darzustellen und namentlich bezüglich ihrer Fähigkeit, Chinone zu bilden, zu untersuchen.

### 397. H. von Pechmann und W. Welsh: II. Ueber einige neue Cumarine.

[Mitth. aus dem Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns in diesen Berichten XVII, 929 eine Reaktion beschrieben, durch welche die direkte Ueberführung von Phenolen in Cumarine ermöglicht worden ist. Dieselbe beruht auf der combinirten Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Phenolen auf Aepfelsäure und kann durch die Annahme erklärt werden, dass der in der ersten Phase der Reaktion durch Abspaltung von Ameisensäure aus der Aepfelsäure entstehende Halbaldehyd der Malonsäure sich in einer zweiten Phase mit dem Phenol nach Art der