

Versetzen mit Alkali ein Geruch nach Piperidin auf. Wir haben diesen Versuch nun mit etwas grösseren Mengen Material ausgeführt, ohne dabei jedoch mit Sicherheit Piperidin nachweisen zu können, dahingegen war Ammoniak sicher mit Hilfe seiner Platinverbindung nachzuweisen. Bei weitem der grösste Theil Oxypyridin bleibt jedoch selbst nach tagelangem Reduziren mit Zinn und Salzsäure unverändert. Ebensowenig gelang es, mittelst Natrium und Alkohol eine vollständige Reduktion des Oxypyridins zu Oxypiperidin zu erreichen. Es entstehen hierbei basische Substanzen, die intensiv nach Mäusedreck riechen. Immer war jedoch ein erheblicher Theil von Oxypyridin unverändert geblieben.

Wir hoffen, über die Reduktion des Oxypyridins bei neuen Versuchen bessere Resultate zu erhalten.

445. O. Fischer und H. van Loo: Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise des Dichinolyins.

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

(Eingegangen am 13. August.)

Gelegentlich seiner Versuche über Orthochinolinsulfosäure bemerkte der Eine von uns (F.), dass diese Säure bei der trocknen Destillation unter starker Entwicklung von schwefliger Säure ein öliges Destillat liefert, welches rasch krystallinisch erstarrt. Die Untersuchung dieser prächtig krystallisirenden Substanz ergab ihre Identität mit β -Dichinolylin, welches Japp und Graham ¹⁾ bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chinolin, Weidel ²⁾ bei der Destillation von Cinchoninsäure mit Kalk erhalten hatten.

Unsere Darstellungsmethode des Dichinolyins ist eine sehr einfache und liefert reichlich zehn Procent der Chinolinsulfosäure an reiner Base.

Da wir in den Besitz einer grösseren Quantität Orthochinolinsulfosäure durch die Zuvorkommenheit der Höchster Farbwerke gelangt waren, so haben wir Gelegenheit gehabt, erheblichere Mengen von Dichinolylin zu benutzen, als die ersten Entdecker dieser Base.

¹⁾ Chem. soc. 39, 174; diese Berichte XIV, 1287.

²⁾ Monatshefte 2, 501.

Interessant besonders ist der von uns geführte Nachweis, dass bei der Oxydation des β -Dichinolyllins weder Cinchoninsäure, noch Orthochinolin-carbonsäure, sondern die siebente nach den heutigen Anschauungen mögliche Chinolin-carbonsäure erhalten wird, welche wir vorläufig als »Anachinolin-carbonsäure« bezeichnen wollen. Sowohl bei der Destillation der Orthochinolin-sulfosäure als auch Cinchoninsäure tritt also Umlagerung ein. Dasselbe β -Dichinolylin entsteht ferner in kleinen Mengen neben viel Chinolin bei der trocknen Destillation der Meta- und Parachinolin-sulfosäure, scheint daher eine besonders beständige Atomgruppierung zu sein.

Zur Darstellung der Base aus Orthochinolin-sulfosäure wurden je 30—40 g scharfgetrockneter Substanz aus geräumigen Retorten destillirt. Man erhitzt zweckmässig wegen Aufschäumens anfangs langsam; es entweichen alsbald Ströme von schwefliger Säure, dann destilliren dicke Oele und rothgefärbte feste Bestandtheile. Das Destillat wird rasch krystallinisch. In der Retorte bleibt viel Kohle zurück.

Zur Reinigung kocht man das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure aus, filtrirt heiss und überlässt die rothgefärbte Brühe der Krystallisation. Das schwerlösliche schwefelsaure Salz des Dichinolyllins scheidet sich rasch in Form von meist concentrisch gruppirten Nadelchen ab, während das schwefelsaure Chinolin meist in der Mutterlauge bleibt.

Aus der Lösung des schwefelsauren Salzes gewinnt man die Base vermittelst Alkali als gelblich gefärbtes Pulver, welches in Benzol gelöst und mit Thierkohle gekocht wird. Die klare Benzollösung scheidet nun die Base in prächtigen, seideglänzenden Blättchen oder Tafeln ab. Die Benzollösung der noch nicht mit Thierkohle behandelten Substanz besitzt in Folge einer Verunreinigung eine starke grüne Fluorescenz.

Aus einem Kilo Orthochinolin-sulfosäure wurden stark 100 g reiner Base gewonnen.

Gefunden bei 100 ^o getrocknet		Ber. für C ₁₈ H ₁₂ N ₂
C	84.32	84.37 pCt.
H	4.66	4.66 »
N	11.02	10.96 »

Das Dichinolylin ist unlöslich in Wasser, in Benzol, Alkohol und Aether in der Kälte wenig löslich, reichlicher in der Wärme. Die kaltgesättigte ätherische Lösung hinterlässt beim langsamen Verdunsten prächtige, vollkommen farblose Prismen.

Hr. Dr. Grünling hatte die Güte, eine vergleichende krystallographische Untersuchung unserer Base mit dem von Prof. v. Lang gemessenen Dichinolylin von Weidel auszuführen, wodurch ebenfalls die Identität beider Substanzen erwiesen wurde.

Den Schmelzpunkt der Base fanden wir in Uebereinstimmung mit Weidel bei 192—193°.

Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt die Base in prächtigen irisirenden Blättchen.

Der Körper besitzt bedeutend schwächere Basicität als Chinolin; seine Salze erleiden beim starken Verdünnen mit Wasser bereits Zersetzung.

Das charakteristische schwefelsaure Salz besitzt die Zusammensetzung $C_{13}H_{12}N_2 + H_2SO_4$.

Das salzsaure Salz krystallisirt in harten, sternförmig gruppirten Nadeln. Das Pikrat krystallisirt aus Benzol in schwerlöslichen gelben Nadelchen. Das Chromat ist sehr schwerlöslich.

Anachinolin-carbonsäure. β -Dichinolylin wurde in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Chromsäure, die man sehr allmählich zugiebt, längere Zeit gekocht. (Auf 5 g Substanz wurde etwa 15—20 Stunden gekocht.) Verdünnt man die resultirende grüne Lösung stark mit Wasser, so fällt ein flockiger Niederschlag der neuen Säure, der meist noch etwas unverändertes Ausgangsmaterial beigemischt ist. Man zieht die Säure mit Soda aus und krystallisirt sie nach dem Trocknen aus Benzol. Aus diesem Lösungsmittel erhält man sie in schwach gelb gefärbten, concentrisch gruppirten Nadelchen.

Die Säure schmilzt bei 255—257° und erstarrt wieder beim Abkühlen. Einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich theilweise in Kohlensäure und Chinolin. Vollständig tritt letztere Zersetzung ein beim Erhitzen mit Kalk- oder Barythydrat.

Die Säure besitzt nach der Analyse, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $C_{10}H_7NO_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	69.29	69.36 pCt.
H	4.15	4.05 »
N	8.20	8.09 »

Die Säure bildet mit concentrirten Mineralsäuren, wie alle Chinolinmonocarbonsäuren, Salze.

Ihr Platinsalz besitzt die Zusammensetzung $(C_{10}H_7NO_2HCl)_2 + PtCl_4$.

	Gefunden	Berechnet
Pt	26.24	26.0 pCt.

Die Alkalisalze der Säure sind leicht löslich. Das Kupfersalz bildet einen lichtgrünen, amorphen Niederschlag, der auch beim Kochen nicht krystallinisch wird.

Das Kalksalz krystallisirt aus Wasser in schönen, seideglänzenden Nadeln. Durch Bleiacetat und Cadmiumchlorid werden in der Lösung des Ammonsalzes amorphe Niederschläge erzeugt.

Nach allen diesen Eigenschaften ist unsere Chinolincarbonsäure verschieden von allen 6 bisher bekannten Monocarbonsäuren des Chinolins. Da man die der Theorie nach möglichen 3 Carbonsäuren, deren Carboxyle sich im Py. befinden, alle kennt und letztere alle verschieden sind von unserer Säure, so muss aller Wahrscheinlichkeit gemäss unsere Säure die vierte mögliche im B. substituirte Carbonsäure sein, da sie sich von allen 3 von Skraup und Schlosser erhaltenen B-Carbonsäuren unterscheidet. Da man letztere bisher bekannten B-Carbonsäuren als Ortho-, Meta- und Parasäuren bezeichnet hat, obschon die Constitution der Metasäure aus Metamidobenzoësäure und Glycerin noch nicht sicher ist, so wollen wir vorläufig unsere Säure als Anachinolincarbonsäure bezeichnen. Letztere kann entweder B 2- oder B 4-Chinolincarbonsäure sein.

Ueber andere Abkömmlinge des Chinolyllins, welche durch Einwirkung von Brom, durch Reduktionsmittel u. s. w. entstehen, wollen wir später berichten. Bemerken wollen wir nur noch, dass durch Oxydation der Substanz in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure ein von der Anachinolincarbonsäure gänzlich verschiedenes Oxydationsprodukt entsteht.

Auch gedenken wir einige Versuche anzustellen über die bei der Destillation von anderen Sulfosäuren, wie Naphtalinsulfosäuren, Pyridinsulfosäuren u. s. w., entstehenden Produkte.

446. Benno Homolka: Ueber die Einwirkung von Cyan- kalium auf nitrirte Benzaldehyde.

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

(Eingegangen am 13. August.)

Mehrfache, in den letzten Jahren ausgeführte Untersuchungen haben gezeigt, dass der Eintritt einer Nitrogruppe in das Molekül des Benzaldehyds dessen Fähigkeit, sich mit Aceton ¹⁾ Aldehyd ²⁾, Brenztraubensäure ³⁾ und Essigsäureanhydrid ⁴⁾ zu condensiren, in keiner Weise beeinträchtigt.

¹⁾ A. Baeyer und V. Drewsen, diese Berichte XV, 2856. — A. Baeyer und P. Becker, diese Berichte XVI, 1968.

²⁾ A. Baeyer und V. Drewsen, diese Berichte XV, 2861.

³⁾ A. Baeyer und V. Drewsen, diese Berichte XV, 2862.

⁴⁾ Gabriel und Meyer, diese Berichte XIV, 830. — R. Schiff, diese Berichte XI, 1782. — Tiemann u. Oppermann, diese Berichte XIII, 2059.