

455. G. Schultz: Zur Kenntniss der Chinaldinbildung.

(Eingegangen am 14. August.)

In ihrer letzten Mittheilung über Chinaldinbasen sprachen O. Döbner und W. v. Miller¹⁾ die Vermuthung aus, dass die aus Aldehyd, resp. Paraldehyd und salzsaurem Anilin entstehenden festen Basen wahrscheinlich als Zwischenprodukt bei der Chinaldinbildung nach dem von ihnen entdeckten Verfahren (Kochen von Aldehyd mit Anilin und Salzsäure) aufzufassen sind.

Ich gestatte mir mitzuthellen, dass diese Vermuthung mit den Thatsachen im Widerspruch steht. Da ein Molekül sich unmöglich im Entstehungsmoment anders als späterhin gegen chemische Agentien verhalten kann, so müssten diese festen Basen beim Kochen mit concentrirter Salzsäure in Chinaldin übergehen. Wie ich jedoch bereits früher²⁾ angegeben habe, ist dieses nicht der Fall.

Dass die Reaktionen bei den von O. Döbner und v. Miller einerseits und mir andererseits entdeckten Verfahren der Chinaldindarstellung in verschiedener Weise verlaufen, geht übrigens auch aus denjenigen Produkten hervor, welche neben Chinaldin erhalten werden. Das beim Kochen von Aldehyd, Anilin und Salzsäure gebildete rohe Chinaldin enthält wesentliche Mengen des bereits von Döbner und v. Miller erwähnten Monoäthylanilins. Dagegen ist das durch Schmelzen der festen Basen mit Chlorzink erzeugte Rohprodukt frei von Monoäthylanilin, enthält aber neben Chinaldin Hydrochinaldin und hoch siedende Chinaldinbasen, ausserdem noch neutrale Körper, auf welche ich später zurückkommen werde.

456. J. Zimmermann und Albert Müller: Ueber pyrogene Bildung von Dichinolin.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die grosse Beständigkeit des Chinolinmoleküls veranlasste uns die Frage näher zu prüfen, ob und in welcher Weise beim Durchleiten von Chinolin durch glühende Röhren das Molekül gespalten werde und ob vielleicht die Bildung eines Dichinolins dabei sich vollziehe? Leitet man nach der Skraup'schen Methode gewonnenes, synthetisches Chinolin durch eine bis zur schwachen Rothgluth erhitzte eiserne Röhre, so sammelt sich in der Vorlage eine dunkelbraune bis schwarze

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1698.²⁾ Diese Berichte XVI, 2600.

ölige Flüssigkeit von schwacher Fluorescenz, welche charakteristisch nach Blausäure riecht und zwar um so intensiver je höher die Temperatur war; vortheilhaft ist es noch eine zweite, gekühlte Vorlage anzubringen und das Chinolin nur langsam (etwa in 3 Sekunden einen Tropfen) durch die Röhre zu leiten. — Das ölige Liquidum wurde der fraktionirten Destillation unterworfen; dabei ging unterhalb 100° nur eine verhältnissmässig geringe Quantität einer Flüssigkeit über, welche bei nochmaliger Destillation zwischen $80-90^{\circ}$ siedete und als Benzol erkannt wurde. Oberhalb 100° steigt das Thermometer schnell bis zum Siedepunkt des Chinolins, welches den bei weitem grössten Theil des gewonnenen Produktes ausmacht. Weit oberhalb 360° — bis dahin geht wahrscheinlich nur noch etwas Chinolin über — destillirt ein roth gefärbtes Oel, welches bald krystallinisch erstarrt und durch Waschen der Masse mit Alkohol von einem noch beigemengten nicht erstarrenden Oele getrennt wird; auf diese Weise erhält man farblose glänzende Schuppen, während die alkoholische Lösung starke grüne Fluorescenz zeigt. Erstere lösen sich nicht in Wasser, dagegen in Aether, Benzol, Chloroform, wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol und krystallisiren daraus in silberglänzenden Blättchen oder in büschelförmig gruppirten platten Nadeln, welche bei 191° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	84.09	84.37 pCt.
H	4.96	4.96 »
N	10.40	10.93 »

Die berechneten Werthe entsprechen einem Dichinolin von der Formel $C_{18}H_{12}N_2$. Dieses Dichinolin ist identisch mit der von Japp und Graham¹⁾ als Dichinolylin bezeichneten Base. Das salzsaure Salz krystallisirt, ebenso wie das Sulfat, in gelbgefärbten, langen Nadeln, welche durch Wasser bereits zersetzt werden; ersteres ist in Salzsäure leicht löslich und liefert mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz. Wir beabsichtigen die Arbeit fortzusetzen und besonders das Verhalten des gewonnenen Dichinolins oxydirenden und reducirenden Agentien gegenüber zu prüfen.

¹⁾ Chem. Soc. 1881, I, 174.