

4. August Bernthsen und Wilhelm Hess: Zur Kenntniss der vom Chinolin ableitbaren Ammoniumbasen.

[Mitgetheilt von A. Bernthsen.]

[Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 3. Januar 1885; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

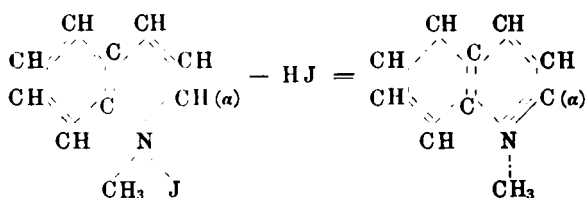
Vor mehreren Monaten habe ich in diesen Berichten¹⁾ ausführlicher die Gründe dargelegt, welche mich bestimmen, den aus Chinolinhalogenalkyladditionsprodukten, z. B. C_9H_7N , CH_3J , durch Alkalien wie durch Silberoxyd entstehenden, leicht veränderlichen, ätherlöslichen Basen, deren genauere Kenntniss man Hrn. Claus verdankt, nicht mit Letzterem als alkylirte Chinoline, z. B. $C_9H_6(CH_3)N$, sondern als wirkliche Ammoniumbasen, z. B. C_9H_7N , $CH_3 \cdot OH$, zu betrachten. Ich habe damals besonders darauf hingewiesen, dass die Ansicht des Hrn. Claus, sie könnten keine Ammoniumbasen sein, weil sie sonst nicht durch Alkali in Freiheit gesetzt werden, nicht in Aether löslich sein könnten u. s. w., durch die Auffindung einer vom Acridin sich ableitenden Ammoniumbase, des Methylphenylacridiniumhydroxyds, $C_{19}H_{13}N$, $CH_3 \cdot OH^2)$ (welches aus seinen Salzen auch durch Alkalien abscheidbar, und in Wasser unlöslich, dagegen in Aether u. s. w. leicht löslich ist, das aber krystallisirt und daher der analytischen Untersuchung zugänglich ist), unhaltbar geworden sei.

Ich habe damals angekündigt, dass ich in eine weitere experimentelle Prüfung der Frage einzutreten gedenke. Diese Prüfung habe ich seitdem gemeinsam mit Hrn. Dr. Wilhelm Hess ausgeführt; sie hat in erwünschter Weise neues Material zu Gunsten meiner Ansicht geliefert.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1947 ff.

²⁾ Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass das Methylphenylacridiniumhydroxyd von einer früheren Darstellung her von Hrn. Dr. F. Bender und von mir neuerdings mehrfach wieder — auch nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther, aus dem es in schönen weissen Täfelchen anschießt — analysirt worden ist. Wir haben dabei wieder ähnliche Zahlen, wie früher, gefunden (z. B. C 84.17, 83.81 pCt.); den Wasserstoffgehalt fanden wir etwas niedriger (z. B. 6.50, 6.51 pCt.), aber doch höher als die Theorie fordert. Obschon dies wahrscheinlich daher rührt, dass man die Base nicht bei höherer Temperatur (z. B. 60 — 70°) trocknen kann, ohne dass sie Spuren von Zersetzung zeigt, werden wir doch den Grund genannter Abweichung weiter aufzuklären bemüht sein.

Die Bildung des »Methylchinolins« aus Chinolinjodmethyl stellt sich Hr. Claus in folgender Art vor:



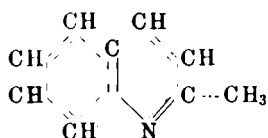
Die Methylgruppe sei demnach an das Stickstoffatom gebunden, welches als fünfwerthig fungire und mit dem α -Kohlenstoffatom durch drei Affinitäten verbunden sei¹⁾.

Hr. Claus verfügt also über das α -Wasserstoffatom des Chinolins, sodass das α -Kohlenstoffatom in der neuen Base keinen Wasserstoff mehr gebunden hält.

Wäre diese Anschauungsweise richtig, so müsste eine analoge Basenbildung bei allen denjenigen Chinolinderivaten unmöglich sein, deren α -Wasserstoffatom durch Alkoholradikale (wie im Chinaldin), Halogene (wie im α -Chlorchinolin) u. s. w ersetzt ist.

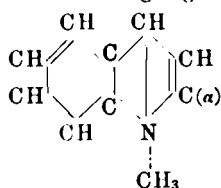
Tritt also dennoch in solchen Fällen die Bildung der betreffenden Basen aus den Halogenalkyladditionsprodukten genannter Chinolinderivate ein, so ist die Claus'sche Annahme auch experimentell als unzutreffend erwiesen.

Die unten beschriebenen Versuche zeigen nun, dass thatsächlich die in Frage stehenden, ätherlöslichen, schon durch Alkali abscheidbaren Basen ebenso wohl aus dem Chinaldin,



als wie aus Chinolin entstehen. Die von Claus gegebenen

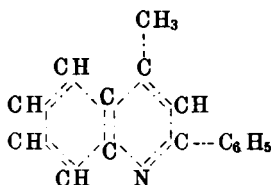
¹⁾ Die von Claus auch in Betracht gezogene Formel:



lasse ich der Kürze wegen hier ausser Betracht, da sie denselben Grundgedanken wie die im Text benutzte Formel ausdrückt.

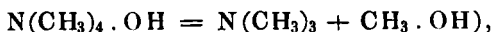
Constitutionsformeln können mithin nicht richtig sein, vielmehr ist die aus Chinaldinjodmethyl, $C_9H_6(CH_3)_\alpha N$, CH_3J , durch Alkali gebildete Base als Methylchinaldiniumhydroxyd, $C_9H_6(CH_3)_\alpha N$, $CH_3.OH$, also als Ammoniumbase zu betrachten.

Ausser dem Verhalten des Chinaldins habe ich mit Hrn. Hess auch das des Flavolins,



also des α -Phenyl- γ -Methylchinolins, gegen Jodmethyl und Alkali untersucht. Die unten mitgetheilten Thatsachen ergeben, dass auch aus dieser Verbindung auf genanntem Weg eine Base von den Eigenschaften der obigen Ammoniumbasen entsteht. Daraus ergibt sich, dass auch das γ -Wasserstoffatom keine Rolle bei der Basenbildung spielt, sowie dass letztere beim Chinaldin nicht etwa auf die grosse Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome einer in der α -Stellung befindlichen Methylgruppe zurückgeführt werden kann. Die ursprüngliche Hoffnung, die erhaltene Ammoniumbase werde krystallisirbar und zur Analyse rein darstellbar sein, hat sich hingegen nicht verwirklicht; auch sie zeigt die leichte Zersetzlichkeit, die dieser ganzen Klasse von Verbindungen eigenthümlich ist.

War somit die Claus'sche Ansicht als widerlegt zu betrachten, so war doch zu versuchen, ob sich nicht auch ein direkter, experimenteller Beweis für die Richtigkeit der meinigen finden lasse. Ein solcher würde z. B. vorliegen, wenn die Chinolinalkylammoniumbasen durch Hitze nach Analogie des Tetramethylammoniumhydroxyds, (welches dabei Trimethylamin zurückbildet, nach der Gleichung:



sich unter Regenerirung des tertiären Chinolins zersetzen würden.

Analoge Spaltungen quaternärer Basen sind neuerdings wiederholt beobachtet worden, z. B. bei der interessanten Bildung des Piperylens und Conylens. Auch das von F. Bender und mir beschriebene Methylphenylacridiniumhydroxyd (s. o.) zerfällt beim Erhitzen unter Rückbildung von Phenylacridin.

Dass aber nun alle Ammoniumbasen eine analoge Zersetzung zeigen müssen, kann man darum noch nicht als feststehend betrachten. Vielmehr wird man eine solche nicht beobachten können, wenn die betreffenden Basen sehr leicht veränderlich sind schon bei Temperaturen, bei denen die genannte Reaction noch nicht erfolgt. Demgemäss hat

A. W. Hofmann beobachtet, dass die Pyridinammoniumbasen (auch er bezeichnet sie als »Ammoniumbasen«) in der Hitze eine complicirtere Zersetzung erleiden, welche partiell zu alkylirten Hydroxyridinen, z. B. zu Methylhydroxyridin, $C_5H_6(CH_3)N$, führt.

Man konnte folglich darauf gefasst sein, dass auch die Ammoniumbasen des Chinolins keine glatte Spaltung unter Rückbildung von Chinolin zeigen würden. In der That geht die Zersetzung leicht einen anderen Weg; so entstehen ja bekanntlich durch Behandeln der Jodide alkylirter Chinolinammoniumbasen mit Alkalien leicht complicirtere Verbindungen von Farbstoffcharakter, wie z. B. das Cyanin. Die aus Chinolinjodmethyl durch Kali abgeschiedene Base ist auch der direkten Destillation schon unterworfen worden; es soll dabei ausser anderen Substanzen eine Base von der Zusammensetzung eines Methylchinolins, $C_9H_6(CH_3)N$, entstehen (s. u.).

Eine Wiederholung dieses Versuches hat ergeben, dass als Produkte der trockenen Destillation des Methylchinoliniumhydroxyds Chinolin (oder ein Methylchinolin), wenn überhaupt, so jedenfalls nur untergeordnet, sich bilden, wohingegen das Auftreten grösserer Mengen von Hydroprodukten (Hydromethylchinolin?) beobachtet wird¹⁾.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass eher als bei den leicht veränderliche Alkoholradikale der Fettreihe enthaltenden Chinoliniumbasen solche die normale Zersetzung der Ammoniumbasen zeigen würden, welche einen grösseren und stabileren Atomcomplex, z. B. Benzyl, C_7H_7 , enthalten, wurde auch das Benzylchinoliniumhydroxyd der trockenen Destillation unterworfen. Obige Erwartung fand sich bestätigt: unter den Destillationsprodukten war Chinolin in nicht unerheblicher Menge nachzuweisen, obschon auch hier die Zersetzung zum Theil in anderer Richtung erfolgt.

Diese Rückbildung von Chinolin aus dem Benzylchinoliniumhydroxyd ist ein direkter Beweis dafür, dass es thatsächlich eine Ammoniumbase ist: ein Grund mehr anzunehmen, dass die ganze Klasse von Verbindungen quaternäre Basen darstellt.

Die experimentellen Details sind im Folgenden enthalten:

Methylchinaldiniumhydroxyd, $C_9H_6(CH_3)_2N$, $CH_3 \cdot OH$.

Das Chinaldinjodmethyl wurde nach den Angaben von O. Döbner und W. v. Miller²⁾ aus Chinaldin und Jodmethyl durch kurzes Er-

¹⁾ Der Versuch mit der Benzylverbindung überhob uns der Mühe, neben den genannten Hydroprodukten etwaiges, in geringer Menge gebildetes Chinolin aufzusuchen.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2468. Ich bin den HHrn. Döbner und v. Miller für ihre bereitwillige Zustimmung zur Ausführung obiger Versuche mit Chinaldinjodmethyl zu bestem Dank verpflichtet.

wärmen auf 100° dargestellt (die Reaktion beginnt schon in der Kälte) und durch Krystallisation aus heissem Alkohol in schönen, gelben, dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 195° erhalten.

Ueberschichtet man die wässrige Lösung des Jodmethylats mit Aether und setzt unter öfterem Schütteln überschüssiges Alkali zu, so entsteht eine sich in Aether leicht mit nur schwach gelblicher Farbe lösende Base. Dieselbe ist der aus Chinolinjodmethyl in analoger Weise entstehenden sehr ähnlich, besitzt stark alkalische Reaktion u. s. w. Verdunstet man eine Probe der ätherischen Lösung, so bleibt die Base als harziger, gelblicher Körper zurück, der schon nach kurzer Berührung mit Luft sich nicht mehr oder nur theilweise wieder in Aether löst¹⁾, also schon theilweise zersetzt ist. Die Base ist überhaupt sehr veränderlich und geneigt zur Bildung von harzigen Produkten wie von Farbstoffen. So färbt sich eine (jodwasserstoffsäure) Lösung des Jodmethylats in Alkohol bei Wasserbadtemperatur bald tief purpurroth.

Es wurde wegen dieser leichten Zersetzlichkeit auf eine Darstellung der Base in möglichst analysenreiner Form verzichtet, vielmehr der Nachweis ihrer Existenz folgendermaassen geführt:

1. Ein Theil der ätherischen Lösung der Base wurde mit Salzsäure ausgeschüttelt, und das gebildete salzsaure Salz durch Zusatz von Platinchlorid in das Platindoppelsalz übergeführt. Dasselbe war in heissem Wasser ziemlich leicht, auch in kaltem nicht unbeträchtlich löslich und krystallisirt daraus in schief abgeschnittenen, anscheinend rhombischen Tafeln. Das mit Alkoholäther gewaschene und bei 100° getrocknete Produkt wurde analysirt.

0.4284 g gaben 0.1158 g Pt.

Berechnet		Gefunden
für $(C_{10}H_9N, CH_3Cl)_2, PtCl_4$		
Pt	26.88	27.03 pCt.

Schüttelt man die wässrige Lösung des Chinaldinjodmethyls mit Chlorsilber und stellt dann durch Zusatz von Platinchlorid zum Filtrat das Platinsalz dar, so erweist dies sich als völlig identisch mit dem auf obigem Wege dargestellten.

2. Die ätherische Lösung der Ammoniumbase, frisch bereitet, wurde mit kleinen Mengen einer mässig concentrirten, farblosen Jodwasserstofflösung durchgeschüttelt, bis die Reaktion schwach sauer blieb. Die dickliche untere Schicht wurde (da direktes Eindampfen

¹⁾ Einige Anzeichen deuten darauf hin, dass sie vielleicht zunächst in eine anhydridartige Verbindung von der Natur des von La Coste beschriebenen Oxyds, $(C_9H_7N \cdot CH_3)_2O$, übergeht; doch wurde auf diesen Punkt kein weiteres Gewicht gelegt.

beträchtliche Farbstoffbildung ergab) mit absolutem Alkoholäther versetzt, der gebildete Niederschlag mit Aether gewaschen, dann in Wasser gelöst. Die verdünnte Lösung liess sich durch Thierkohle schon in der Kälte entfärben; das Filtrat wurde zur Trockne gedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. So wurde ein Salz erhalten, welches dem ursprünglichen Chinaldinjodmethyl in Aussehen, Löslichkeit und Krystallform durchaus gleich und auch denselben Schmelzpunkt (195°) besass. Bei der Analyse (bei $80-90^{\circ}$ getrocknet) zeigte es demgemäss auch den richtigen Jodgehalt:

0.4485 g Substanz gaben 0.3666 g AgJ.

Ber. für $C_{10}H_9N, CH_3J$	Gefunden
J 44.56	44.17 pCt.

Methylflavoliniumhydroxyd, $C_{16}H_{13}N, CH_3OH$.

Das Flavolin, $C_9H_5N(C_6H_5)_\alpha(C_6H_5)_\gamma$, wurde aus dem von O. Fischer und Ch. Rudolph ¹⁾ beschriebenen Flavanilin, $C_{16}H_{14}N_2$, das uns durch die Liebenswürdigkeit der Leiter der Höchster Farbwerke in grösserer Menge zu Gebot stand, nach der von jenen Forschern gegebenen Vorschrift (durch Ueberführung in Flavenol, $C_{16}H_{12}N(OH)$ und Destillation desselben mit Zinkstaub u. s. w., schliesslich Krystallisiren aus Petroläther) dargestellt. Es krystallisirte sehr schön in blendend weissen spitzen Krystallen, und siedete (an einem Geissler'schen unter Druck mit Stickstoff gefüllten Thermometer beobachtet, welches für Thiodiphenylamin den Siedepunkt etwa 371° zeigte) etwa zwischen 373 und 375° .

Als es mit überschüssigem Jodmethyl eingeschmolzen, mehrere Stunden im Wasserbad auf 100° erwärmt worden war, war es in ein grosskrystallinisches einheitliches Produkt verwandelt, welches aus heissem Alkohol in schönen glänzenden, dunkelgelben, schief abgeschnittenen, vierseitigen Prismen von rhombischem Querschnitt erhalten wurde.

Dies Flavolinjodmethyl, $C_{16}H_{13}N, CH_3J$, ist in Alkohol, besonders heissem, ziemlich leicht, auch in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser aber verhältnissmässig schwer löslich (bei schnellem Abkühlen der Lösung scheidet es sich leicht anfangs ölig ab). Es schmilzt bei 185° unter starker Gasentwicklung und Rothfärbung.

Aus diesem Salz wird wieder, wie aus den betreffenden Chinolin- und Chinaldinverbindungen, schon durch Alkali eine Base abgeschieden, welche indessen trotz complexeren Moleküls mindestens eben so veränderlich ist als die vorhin besprochenen Ammoniumbasen. Aus der

¹⁾ Diese Berichte XV, 1500.

wässrigen Lösung des Jodmethylats fällt sie durch Alkali z. B. als braunrother beim Reiben zusammenbackender Niederschlag, der sich (nach dem Auswaschen und Abpressen) in heissem Alkohol mit dunkelgrüner, in Aether, heissem Ligroin und Benzol theilweise mit prächtig purpurrother Farbe löst.¹⁾ Ueberschichtet man die wässrige Lösung des Jodids mit Aether und übersättigt unter Schütteln mit Alkali, so geht, wie oben, die Base fast unverändert in den sich nur schwach gelblich färbenden Aether; eine Probe der ätherischen Lösung hinterliess sie beim Verdunsten in halbweichem Zustand mit schmutzig gelblicher Färbung, die wie oben durch Erwärmen mit Alkohol in eine grüne, mit Ligroin u. s. w. in eine rothe umschlug. Auch hier wurde daher auf eine Darstellung der Base selbst in annähernd reinem Zustand verzichtet, und dieselbe durch Ueberführung in ihr Platinsalz charakterisirt. Aus der ätherischen Lösung durch Salzsäure u. s. w. erhalten, und aus Wasser umkrystallisirt, bildete es derbe, gelbliche Kryställchen, gelegentlich auch längere Nadeln. Es ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Bei 100^o getrocknet, entsprach seine Zusammensetzung der Formel (C₁₆H₁₃N, CH₃Cl)₂, PtCl₄:

	Berechnet	Gefunden
Pt	21.96	22.18 pCt.

Wie zu erwarten, erwies sich als hiermit völlig identisch ein Platinsalz, welches aus dem Flavolinjodmethyl direkt mittelst Chlorsilber und Platinchlorid dargestellt worden war:

	Berechnet	Gefunden
Pt	21.96	22.20 pCt.

Benzylchinoliniumhydroxyd, C₉H₇N, C₇H₇.OH.

Das nach den Angaben von Claus und Himmelmann aus krystallisirtem Chinolinbenzylchlorid dargestellte »Benzylchinolin« — welches nicht mehr analysirt wurde, da man in Anbetracht seiner leichten Veränderlichkeit gar keine besser zur Formel C₉H₇N, C₇H₇.OH stimmenden Analysen als die von Claus selbst mitgetheilten erwarten konnte —, wurde theils nach Abdestilliren des Aethers aus der ätherischen mit Kali getrockneten Lösung im Wasserstoffstrom, theils in der direkt durch Zersetzung des Chlorids mit concentrirtem Kali und Waschen mit etwas Wasser resultirenden weissen zäheartigen

¹⁾ Eigenthümlicher Weise lösten sich selbst diese gefärbten Produkte in Salzsäure fast farblos und ohne Rückstand auf. Wurde diese Lösung erneut mit Aether und Alkali (siehe Text) behandelt, so ging wieder eine kaum gefärbte Base in den Aether, aber wohl nicht mehr die unveränderte Ammoniumbase, da die ätherische Lösung an der Luft sich rasch wieder grün färbte. Das daraus dargestellte Platinsalz färbte sich schnell dunkel.

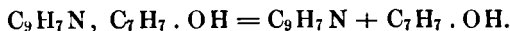
Form in kleinen Fraktionirkölbchen vorsichtig erhitzt. Es ging bei regelmässigem Sieden ein fast ungefärbtes Oel innerhalb ziemlich weiter Temperaturgrenzen, hauptsächlich bis gegen 250°, über, und es hinterblieb alsdann eine braune Schmelze (die bei verstärkter Flamme ebenfalls [über 360°] als dickes Oel zum Theil übergetrieben werden konnte).

Das erwähnte helle, unter 250° übergegangene Oel, spaltete sich bei der Behandlung mit Salzsäure in einen kleineren ungelöst bleibenden Theil (vielleicht Benzylalkohol oder ein Umwandlungsprodukt desselben), und einen grösseren in Lösung gehenden Theil. Die salzsaure Lösung, mit Aether gereinigt und mit Alkali versetzt, schied eine schwach röthlich gefärbte flüssige Base ab, welche nach dem Trocknen ihrer ätherischen Lösung mit Kali u. s. w. beim Rektificiren fast bis zum letzten Tropfen bei 230—232° (uncorr.) farblos übergang und sich als völlig reines Chinolin erwies (das Ausgangsmaterial, synthetisch dargestelltes Chinolin, zeigte unter denselben Bedingungen ganz denselben Siedepunkt). Es bildete in salzsaurer Lösung mit Chlorzink das charakteristische Chlorzinkdoppelsalz des Chinolins und lieferte ein prächtig krystallisirendes Chromat und ein nicht minder schönes Platindoppelsalz, welche Salze ebenfalls von den aus synthetisch gewonnenem Chinolin dargestellten nicht zu unterscheiden waren.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Platinsalzes stimmen zur Formel $(C_9H_7N, HCl)_2, PtCl_4$:

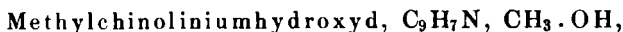
	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Pt	29.14	29.32	29.22 pCt.

Die Zersetzung ist mithin wohl in erster Phase nach der Gleichung verlaufen:



Auf Benzylalkohol wurde indess in den Destillaten nicht geprüft, da derselbe vermuthlich unter Wasserabspaltung und Kohlenwasserstoffbildung weiter zerfallen war (ähnlich wie schon Tetraäthylammoniumhydroxyd keinen Aethylalkohol, sondern Aethylen liefert).

Hingegen wurde noch das



auf sein Verhalten gegen Hitze mit besonderer Rücksichtnahme auf bei der Zersetzung eventuell entstehenden Methylalkohol geprüft. Die betreffende Reaction ist auch schon von anderen Forschern¹⁾ studirt

¹⁾ Beilstein, Organ. Chemie, 1. Aufl., S. 2007. Die Originalabhandlung von Körner (Gaz. chim. 11, 548, 551) war mir z. Z. nicht zugänglich.

worden. Skraup¹⁾ giebt kurz an, dass das aus Jodmethylchinolin und Kali entstehende Oel über 240° zu sieden beginne und hauptsächlich über 300° siedende Fraktionen enthalte; die niedrigst siedende gebe ein Platinsalz, dessen Zusammensetzung der eines Methylchinolins, $C_9H_6(CH_3)N$, entspreche.

Chinolinjodmethyl, wie es durch Vereinigung beider Componenten schon ohne äussere Wärmezufuhr bald unter heftiger Reaktion und starker Erwärmung entsteht (man operirt am besten in Glasröhren, welche vor der Füllung schon oben verengt sind, so dass sie nach demselben schnell zugeschmolzen werden können), wird durch Kali in wässriger Lösung in ein dunkles sich in Aether lösendes Oel (die Löslichkeit ist übrigens keine unbegrenzte) oder auch in eine teigige dunkel gefärbte Masse übergeführt. Erhitzt man dies rohe Methylchinoliniumhydroxyd, z. B. 21 g, im Kölbchen, so beginnt es bald über 230° zu sieden, und der Siedepunkt erhöht sich ständig, anscheinend ohne Neigung, constant zu werden. Bei 300° wurde die Operation unterbrochen, der Rückstand wog etwa 5 g; das Destillat etwa 15 g. Methylalkohol war im letzteren nicht nachweisbar. Zur weiteren Reinigung wurde es mit Wasserdämpfen destillirt, wobei es langsam als helles, schwach gelbliches Oel überging, das mit Aether aufgenommen wurde, bei erneuter Destillation aber wieder zwischen 215—280° ohne bemerkenswerthes Stationärwerden des Siedepunkts überging. Die Fraktionen besaßen eigenthümlichen, wenig an Chinolin erinnernden, mehr stechenden Geruch. Chinolin oder ein Methylchinolin war in ihnen nicht, oder nur in nicht bemerkenswerther Menge, vorhanden. Die um 240° siedenden Fraktionen, farblose Oele, lösten sich in Salzsäure unter Erwärmung; die Lösung wurde durch Platinchlorid dunkelroth, der Niederschlag verharzte beim Kochen. Eisenchlorid färbte die schwefelsäure Lösung des Oels hellroth. Chromsaures Kali und Schwefelsäure wirkten lebhaft ein unter Bildung dunklen Harzes; übersättigte man nach kurzem Kochen mit Natron, so trat lebhafter Geruch nach Chinolinbasen hervor. Salpetrigsaures Natron brachte in der salzsauren Lösung eine Ausscheidung rothen Oels hervor, welches in ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Reaktion zeigt, also eine Nitrosoverbindung ist. Auf Grund dieses Verhaltens kann es als nachgewiesen betrachtet werden, dass bei der trockenen Destillation des Methylchinoliniumhydroxyds Hydrokörper, vielleicht ein Hydro-methylchinolin (Tetrahydromethylchinolin?) entstehen, welchen bekanntlich obige Reaktionen eigenthümlich sind. Die Skraup'sche Angabe dürfte sich daher wohl auf ein solches beziehen. Eine ge-

¹⁾ Wiener Sitzungsberichte 1880, p. 593.

nauere Untersuchung der gebildeten Produkte lag zur Zeit nicht im Programm unserer Untersuchung.¹⁾

Immerhin ist durch dieselbe schon eine grössere Analogie im Verhalten des Methylpyridiniumhydroxyds und Methylchinoliniumhydroxyds constatirt, sowie ein bemerkenswerther Unterschied zwischen letzterem und der Benzylbase.

Bei dieser Gelegenheit sei es gestattet, einer hierhin gehörigen beiläufigen Beobachtung Erwähnung zu thun. Bei einem im Kleinen (mit 10 g Chinolinjodmethyl) ausgeführten Vorversuch der trockenen Destillation der Ammoniumbase erstarrte die relativ beträchtliche zwischen etwa 300 und 360°, wesentlich gegen 334°, siedende Fraktion über Nacht zum Theil krystallinisch; sie wurde auf Thon von anhaftendem Oel befreit und die Substanz schoss alsdann aus warmem Petroläther in prächtigen langen, weissen, seideglänzenden Prismen oder Nadeln an. Sie ist in Säuren löslich, also basischen Charakters, ist in Alkohol und Aether ungemein leicht löslich, und verflüssigt sich, wenn sie mit Wasser übergossen wird, unter vorübergehender lebhafter Molekularbewegung. Ihr Schmelzpunkt lag bei etwa 73°. Das salzsaure Salz krystallisirt beim Erkalten der wässrigen Lösung in prachtvollen weissen, sehr langen, haarfeinen Nadeln, ebenso ist das Platinsalz ausgezeichnet durch seine Krystallisationsfähigkeit aus wenig heissem Wasser, wobei es sich ebenfalls in sehr langen feinen (gelben) Nadeln abscheidet.

Vielleicht liegt hier ein noch unbekanntes

Dimethyldichinolylin, $C_{20}H_{16}N_2$, gleich $C_{18}H_{10}(CH_3)_2N_2$,

vor, wenigstens stimmt eine vorläufige Analyse des Platinsalzes zur Formel $(C_{20}H_{16}N_2, HCl)_2, PtCl_4$ (ber. Pt 19.9 pCt., gef. 19.65 pCt.). Wegen Mangels an Material können indess zur Zeit keine bestimmteren Angaben gemacht werden.

¹⁾ Aus diesem Grunde haben wir auch nicht specieller geprüft, ob, wie Körner (Gaz. chim. it. XI) will, nebenher Dimethylanilin wirklich entsteht. In der niedrigst siedenden Fraktion (215—235°) haben wir es weder durch Chloranil, noch durch Behandlung mit salpetriger Säure, Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid (durch welche Dimethylanilin in Methylenblau übergeht) nachweisen können.