

dieser Erklärung nicht zufrieden und habe die Reaktion mit *p*-Nitrotoluol wieder aufgenommen; da dieses Gebiet mir gänzlich angehört, werden die Herren Weselsky und Benedikt auch wohl so freundlich sein, es mir zu überlassen.

Lausanne, im Februar 1885.

118. E. Ostermayer: Ueber die Chlormethylate des Pyridins und der Chinolinbasen.

(Eingegangen am 2. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Umstand, dass die Jodalkyle im Allgemeinen leichter zugänglich sind, als die entsprechenden Chloralkyle, mag es wohl zunächst veranlasst haben, dass die Chlormethylate dieser Basen noch so gut wie gar nicht dargestellt oder beschrieben worden sind.

Vor einigen Jahren erhielt ich durch Erhitzen von Chinolinchlorhydrat mit Methylalkohol unter Druck auf 180° einen Körper, welcher sich durch äusserst leichte Krystallisation auszeichnete und der mir deshalb den Anlass gab, eine grössere Anzahl dieser den Jodmethylaten analogen Verbindungen verschiedener Basen dieser Reihe darzustellen und näher zu untersuchen. Wenn diese Präparate auch kein bedeutendes wissenschaftliches Interesse bieten, so sind sie doch besonders wegen ihrer schönen Doppelverbindungen mit Chlorjod werth, weiter bekannt zu werden.

Pyridinchlormethylat, $C_5H_5NCH_3Cl + ?H_2O$.

50 g ganz reines Pyridin von constantem Siedepunkt wurden mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und mit 30 g Methylalkohol im Rohr auf 180° während 10 Stunden erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren war fast kein Druck bemerkbar. Es wurde nun nochmals 10 Stunden lang auf 230° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Röhreninhalt immer noch flüssig und fast farblos, dagegen zeigten die Röhren jetzt sehr starken Druck. Der überschüssige Methylalkohol wurde rasch verdampft, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst ergab jedoch keine Krystalle, sondern einen dicken Syrup, der erst nach 10 tägigem Stehen über Phosphorsäureanhydrid schöne, weisse, nadelförmige Krystalle abschied, die aber schon bei der geringsten Berührung mit einem Glasstab wieder zerflossen. Auch gegen andere Lösungsmittel verhielt sich die Verbindung nicht günstiger. Es war daher nicht

möglich, das Chlormethylat als solches zu analysiren, dagegen gelang dies mit den Doppelverbindungen. Das

Pyridinchlormethylat-Platinchlorid wird leicht erhalten durch Zusammengiessen heisser Lösungen beider Salze. Es krystallisirt beim Erkalten in schönen, grossen, orangeröthen Prismen und schmilzt bei 186—188° ohne Zersetzung.

Für die Formel: $(C_5H_5NCH_3Cl)_2PtCl_4$

	Berechnet	Gefunden
Pt	32.65	32.46 pCt.

Das Goldsalz, $C_5H_5NCH_3ClAuCl_3$, wird aus stark salzsäurehaltigen, wässerigen Lösungen in kleinen, nadelförmigen Krystallen erhalten. Schmelzpunkt 252—253°

	Berechnet	Gefunden
Au	45.39	45.42 pCt.

Neutrale wässerige Lösungen scheiden beim Kochen reducirtes Gold ab.

Pyridinmethyloxytrinitrat, $C_5H_5NCH_3OC_6H_2(NO_2)_3 + \frac{1}{2}H_2O$.

Diese prachtvolle, in zolllangen, dicken Nadeln von grünlichgelber Farbe krystallisirende Verbindung wird erhalten durch Mischen einer heissen Pikrinsäurelösung mit dem betreffenden Chlormethylat. Sie schmilzt schon bei 34°. An die Luft gelegt verlieren die Krystalle rasch ihr Krystallwasser. Leider war es unmöglich, den Körper zu analysiren, da die Verbrennungsröhren bei wiederholtem Versuch jedesmal trotz vorsichtigen Erhitzens unter heftiger Detonation zertrümmert wurden.

Die Verbindung dürfte jedoch, analog den anderen nachher zu beschreibenden Präparaten, zweifellos als obiger Formel entsprechend anzusehen sein. Eine Wasserbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	2.37	2.28 pCt.

Pyridinchlormethylatchlorjod, $C_5H_5N \begin{matrix} C H_3 \\ \diagdown \\ Cl \end{matrix} J Cl$.

Dieser Körper bildet sich, wenn man zu einer wässerigen Lösung des Pyridinchlormethylats eine salzsaure Chlorjodlösung zufügt, welche letztere erhalten wird durch Einleiten von Chlor in Jod, das in Wasser suspendirt ist¹⁾. Es entsteht sofort ein krystallinischer, gelber Niederschlag, der nach dem Abfiltriren in heissem, salzsäurehaltigem

¹⁾ Ostermayer und Dittmar über Chlorjodverbindungen des Chinolins und der Alkaloide. Siehe: »Mittheilungen aus der Amtlichen Lebensmittelunterstützungsanstalt und Chemischen Versuchsstation zu Wiesbaden«. Commissionsverlag von R. Friedländer & Sohn.

Wasser gelöst wird, woraus beim Erkalten sehr schöne, citronengelbe, grosse Blätter auskrystallisiren. Schmelzpunkt 81—82°. Eine Bestimmung der beiden Halogene bestätigte obige Formel.

Für $C_3H_5N \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ Cl \end{array} \right. JCl$:

	Berechnet	Gefunden
Cl ₂	23.97	23.93 pCt.
J	43.49	43.26 »
	67.46	67.19 pCt.

Chinolinchlormethylat, $C_9H_7NCH_3Cl + H_2O$.

Werden 2 Theile wasserfreies Chinolinchlorhydrat mit 1 Theil Methylalkohol auf 180° 5—6 Stunden lang erhitzt, so setzen sich des andern Tags feste, derbe, röthlichbraun gefärbte Krystalle ab. Das Rohr zeigt beim Oeffnen sehr starken Druck und es entweicht ein mit grünesäuerter Flamme brennendes Gas. Wird zu hoch oder zu lange erhitzt, so besteht das Reaktionsprodukt aus einer dunkelrothbraungefärbten, schmierigen Masse, die, in Wasser gegossen, ein braunrothes Pulver fallen lässt, das nicht weiter untersucht wurde und welches vermuthlich aus Kondensationsprodukten besteht, die ihre Entstehung einer vorausgehenden Bildung von Dichinolin verdanken.

Weitere Versuche ergaben, dass bei Anwendung von 2 Theilen Chinolin, 1 Theil Methylalkohol und 2 Theilen concentrirter Salzsäure bei nur 160° und 10stündigem Erhitzen eine noch bessere Ausbeute erzielt wurde. Schon nach einmaligem Kochen des Rohproduktes in Alkohol mit Thierkohle wurden vollständig weisse Krystalle erhalten, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen. Sie enthalten ein 1 Molekül Wasser, das sie erst bei 140° vollständig abgeben, indem sie sich dabei rosaroth färben. An der Luft ziehen sie rasch Feuchtigkeit an. Schmelzpunkt 126°.

Gegen Alkalien verhält sich die Verbindung ganz wie das Jodmethylat, das bereits von La Coste beschrieben wurde. Es entsteht ebenso wie dort zunächst ein weisser, dann röthlicher, flockiger Niederschlag von harziger Natur. Auch ist die daraus abgeschiedene Base mit Wasserdämpfen unter heftigem Geruch flüchtig. Die Analyse der bei 140° getrockneten Substanz ergab die Formel: $C_9H_7NCH_3Cl$.

	Berechnet	Gefunden
C	66.85	66.46 pCt.
H	5.56	6.02 »
Cl	19.78	19.65 »

Eine Wasserbestimmung der im Exsiccator getrockneten Krystalle stimmt auf 1 Molekül Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	9.1	8.84 pCt.

Mit Platinchlorid in wässriger Lösung erhält man das Chinolinchloromethylatplatinchlorid $(C_9H_7NCH_3Cl)_2PtCl_4$, welches in prächtigen, gelben Blättchen auskrystallisirt, die bei 230° unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzen.

Für obige Formel

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.2	27.90 pCt.

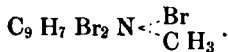
Das Goldsalz: $C_9H_7NCH_3ClAuCl_3$, krystallisirt sehr schön, ist schwer löslich und schmilzt bei 205° .

	Berechnet	Gefunden
Au	40.68	40.75 pCt.

Gegen Pikrinsäure verhält sich das Chlormethylat ebenso wie das Jodmethylat. Man erhält das von La Coste dargestellte Chinolinmethylpikrat von 164° Schmelzpunkt. Durch Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Jodmethyl entsteht das bei 72° schmelzende bekannte Chinolinjodmethylat. Giebt man zu der alkoholischen Lösung langsam Brom, so scheiden sich sofort prächtige, orangerothe Blättchen ab, die bei 123° schmelzen und folgender Zusammensetzung entsprechen: $C_{10}H_{10}NBr_3$.

	Berechnet	Gefunden
C	31.25	31.2 pCt.
H	2.60	3.02 »
Br	62.5	61.88 »

Mit Pikrinsäure in wässriger Lösung erwärmt, giebt diese Verbindung alles Brom ab und es krystallisirt daraus das schon oben erwähnte Pikrat. Es hatte sich somit unter Austritt von Chlor aus dem Chlormethylat erst ein Brommethylat gebildet, das noch 2 Atome Brom addirte. Die Bromverbindung ist deshalb zweifelsohne als ein Additionsprodukt aufzufassen und dürfte folgender Zusammensetzung entsprechen:



Chinolinchloromethylatchlorjod, $C_9H_7NCH_3ClJCl$.

Man erhält diesen in prächtigen, grossen, citronengelben Blättern krystallisirenden Körper durch Zusammengiessen der entsprechenden wässrigen Lösungen. Die Verbindung hält sich an Luft und Licht vollkommen unverändert, beim Kochen mit Wasser giebt sie dagegen freies Jod ab. Schmelzpunkt 112° .

Wird das Chinolinchloromethylat mit Chlorzink längere Zeit auf 180° erhitzt, die alkalisch gemachte Lösung mit Aether ausgezogen und nach Verflüchtigung des Aethers der Rückstand destillirt, so geht über 360° ein beinahe ganz farbloses Destillat über, welches bald fest

wird und aus heissem Aether beim Erkalten in sehr schönen, glänzenden, grossen, rhombischen Säulen, die bei 72—75° schmelzen, herauskrystallisirt.

Es ist eine Base, die nach der Analyse auf die empirische Formel: $C_{20}H_{20}N_2O$ passt.

	Berechnet	Gefunden
C	78.9	78.35 pCt.
H	6.3	6.60 »

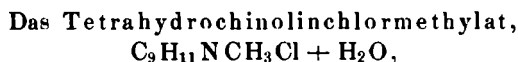
Die Verbindung ist nicht identisch, aber wahrscheinlich isomer mit dem von La Coste entdeckten Chinolinmethyloxyd, da sie einen höheren Schmelzpunkt besitzt, sehr schön krystallisirt und an der Luft unverändert bleibt. Das salzsaure Salz der Base erhält man leicht in sehr feinen zarten farblosen Nadeln von 112° Schmelzpunkt.

Das Platindoppelsalz ist fast unlöslich in heissem Wasser und schmilzt bei 190°.

Das Goldsalz, ebenfalls schwer löslich, entspricht obiger Zusammensetzung der Base



	Berechnet	Gefunden
Au	30.58	30.26 pCt.



wird auf gleiche Weise erhalten durch Erhitzen der salzsauren Base mit Methylalkohol. Es ist ganz besonders ausgezeichnet durch seine wunderschöne Krystallform.

Aus absolutem Alkohol oder Chloroform krystallisirt es in wohl ausgebildeten, farblosen, grossen Tetraëdern mit sehr scharfen Kanten, die in dem Lösungsmittel prächtig funkeln. Auch diese Verbindung ist sehr hygroskopisch, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Aether.

Schmelzpunkt 244°.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz entspricht obiger Formel.

	Berechnet	Gefunden
für $C_9H_{11}NCH_3Cl + H_2O$		
C	59.55	60.0 pCt.
H	7.93	8.20 »
Cl	17.64	17.90 »

Mit Alkalien in wässriger Lösung versetzt, entsteht nur eine sehr schwache Trübung. Der Auszug mit Aether hinterlässt nach dem Verdunsten ein hellgelb gefärbtes Oel, das einen die Gehirnnerven fürchterlich reizenden Geruch besitzt und mit Wasserdämpfen flüchtig

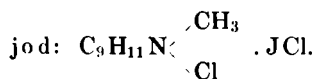
ist. Durch Behandlung des Chlormethylats mit heisser Pikrinsäurelösung erhält man nach dem Erkalten ein sehr schönes Methylpikrat in langen, gelben Nadeln. Schmelzpunkt 125°.

Das Platindoppelsalz krystallisirt ebenfalls sehr schön aus heissem Wasser. Es entspricht der Formel:



	Berechnet	Gefunden
Pt	27.59	27.60 pCt.

Bringt man die vorher stark mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Chlormethylats zu einer Chlorjodlösung, so scheidet sich sofort ein gelbes krystallinisches Pulver aus, das aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser in grossen, gelben Nadeln krystallisirt, die bei 86° schmelzen. Es ist das Tetrahydrochinolinchlormethylatchlor-



Dimethylparaamidochinolinchlormethylat,
 $C_9H_6N(CH_3)_2NCH_3Cl + H_2O.$

Diese prächtige Verbindung wird leicht erhalten durch Erhitzen des aus Dimethylparaphenylendiamin synthetisch erhaltenen Dimethylamidochinolins (56—58° Schmelzp.) mit Methylalkohol und Salzsäure auf 180°.

Aus heissem, absolutem Alkohol schiessen nach dem Erkalten prachtvolle, lange, scharlachrothe Nadeln an, die bei 244° schmelzen und an der Luft sehr rasch Feuchtigkeit anziehen. Sie besitzen einen an Safran erinnernden Geruch und lösen sich in Wasser mit schöner gelber Farbe auf. Unter den Chlormethylaten, welche bis jetzt von mir dargestellt sind, ist dies die einzige gefärbte Verbindung.

Eine Chlorbestimmung der im Exsiccator getrockneten Substanz entspricht der Formel: $C_9H_6N(CH_3)_2NCH_3Cl + H_2O.$

	Berechnet	Gefunden
Cl	14.6	15.07 pCt.
H ₂ O	7.48	7.09 »

An der Luft zieht der Körper sofort Feuchtigkeit an. Wegen Mangel an Substanz konnten die Chlorjod und Platindoppelsalze nicht dargestellt werden.

Dimethylamidohydrochinolinchlormethylat,
 $C_9H_{10}N(CH_3)_2NCH_3Cl + ?H_2O.$

Das Chlorhydrat der dieser Verbindung zu Grunde liegenden Base, die meines Wissens noch nicht bekannt ist, erhielt ich aus dem Dimethylamidochinolin durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure. Nach

dem Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff blieb ein schwach gelb gefärbtes Salz zurück, aus dem jedoch durch Versetzen mit Alkali, Ausziehen mit Aether usw. die freie Hydrobase nicht isolirt werden konnte, da sie bei der Destillation sich zersetzte, ausserdem besitzt sie so unangenehme Eigenschaften, dass kaum damit zu arbeiten ist, denn nur die geringste Spur der ätherischen Lösung, auf die Haut gebracht, bewirkt sehr schmerzhaftes, lange anhaltendes Brennen. Die freie Base ist wahrscheinlich flüssig.

Das bei 130° vorher getrocknete Chlorhydrat wurde nun wie sonst mit Methylalkohol im Rohr erhitzt und das gebildete Chlormethylat umkrystallisirt. Aus absolutem Alkohol wird es in feinen, nahezu farblosen Nadeln erhalten, die bei 220° schmelzen.

Eine damit vorgenommene Chlorbestimmung fiel etwas zu niedrig aus, was wohl in den sehr hygroskopischen Eigenschaften bedingt ist.

Die bereits oben erwähnten Umstände bestimmten mich, den Beweis für die aufgestellte Formel nicht weiter zu führen. Der Analogie halber dürfte jedoch an der Richtigkeit derselben nicht zu zweifeln sein.

Das Chlorjoddoppelsalz, $C_9H_{10}N(CH_3)_2NCH_3ClJCl$, wird aus heissem Wasser, stark mit Salzsäure versetzt, erhalten und bildet kleine gelbe, anscheinend rhombische Krystalle, die bei 127° schmelzen.

Dichinolylinchloromethylat, $C_{18}H_{12}N_2(CH_2Cl)_2 + 6H_2O$.

Erhitzt man 15g Dichinolylin aus Benzidin mit 20g Methylalkohol und 12g Salzsäure 8—10 Stunden auf 170—180°, so besteht nach dem Erkalten der Röhreninhalt aus einem dicken Brei von röthlichgelben kleinen Krystallen, welche durch Behandlung mit Thierkohle aus wässriger Lösung in büschelförmigen, weissen, feinen Nadeln erhalten werden.

Das Chlormethylat giebt an der Luft oder über Schwefelsäure gestellt einen Theil seines Krystallwassers ab und verliert dadurch seinen Glanz unter Gelbfärbung.

Bei 260° zersetzt es sich, ohne zu schmelzen. Alkalien färben die wässrige Lösung blutroth. In heissem Alkohol (96 pCt.) löst es sich leicht, aus verdünntem Alkohol kann es in zolllangen, weissen Nadeln erhalten werden.

Obige Formel wurde durch die Analyse bestätigt:



	Berechnet	Gefunden
C	51.61	51.46 pCt.
H	5.05	6.04 »
Cl	19.80	19.52 »

bei 140° getrockneter Substanz.

Die lufttrockene Verbindung ergab:

Ber. für 6 Molek. Wasser		Gefunden
H ₂ O	23,40	23.58 pCt.
Cl	15.20	15.03 »

Die letzten 2 Moleküle Wasser gehen erst bei 140° weg.

Mit Chlorjodlösung erhält man sofort einen citronengelben Niederschlag, der äusserst schwer in salzsäurehaltigem Wasser löslich ist und daraus in sehr feinen schwachgelb gefärbten Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkt 238°.

Sie besitzen die Zusammensetzung:

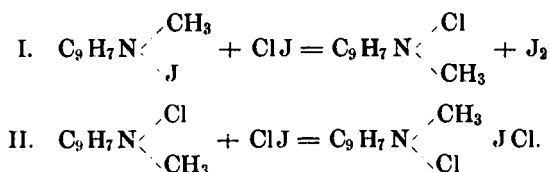


	Berechnet	Gefunden
Cl	20.8	58 pCt.
J	37.2	
	} = 58 pCt.	

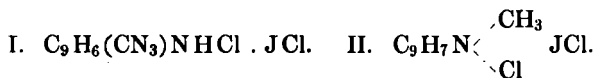
Wie im Allgemeinen aus diesen Versuchen ersichtlich, ist eine gewisse Uebereinstimmung in den physikalisch-chemischen Eigenschaften der beschriebenen Chlormethylate nicht zu verkennen.

Sie krystallisiren fast ohne Ansnahme leicht und sehr schön, enthalten mindestens ein Molekül Krystallwasser, das sie erst bei höherer Temperatur abgeben, sind fast alle farblos und besitzen einen bitteren, chininähnlichen Geschmack. Besonders scharf charakterisirt sind ihre Doppelsalze vermöge der schönen Krystallform und ihrer verhältnissmässigen Beständigkeit.

Von den Jodmethylaten dieser Basen unterscheiden sie sich einestheils dadurch, dass jene meist gefärbt sind und kein Krystallwasser enthalten, besonders aber dadurch, dass die Jodmethylate mit Chlorjodsäure versetzt, keine Chlorjoddoppelverbindungen geben, sondern unter Abscheidung von Jod die Chlormethylate entstehen lassen. Löst man daher Chinolinjodmethylat in Wasser, setzt die berechnete Menge einer Chlorjodlösung zu (1 Molekül) so scheidet sich sofort Jod ab, das Filtrat ist nahezu farblos und enthält nur das Chlormethylat. Bei Zusatz eines weiteren gleichen Quantum der Chlorjodlösung zum Filtrat fällt jetzt ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, der in heissem, salzsäurehaltigem Wasser sich löst und nach dem Erkalten scheiden sich schöne, citronengelbe Blätter ab, welche genau bei 112° schmelzen und die das erwähnte Chinolinchlormethylatchlorjod darstellen.



Was nun die Constitution dieser interessanten Verbindungen betrifft, so giebt uns selbstverständlich die Analyse hierüber noch keinen Anhaltspunkt, da sie der empirischen Zusammensetzung nach ebenso gut als die salzsauren Salze methylirter Basen aufgefasst werden könnten, wie als einfache Doppelsalze von Chlormethylaten mit Chlorjod, demnach



Nachfolgende Ausführungen dürften jedoch diese Frage zu Gunsten der Annahme II entscheiden. Da nämlich das Chinolinchlormethylat in alkoholischer Lösung mit Brom die bereits näher beschriebene Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NBr}_3$ liefert, die als Additionsprodukt betrachtet werden muss und da als sicher angenommen wird, dass die Methylhalogene immer am Stickstoff sich befinden, so können die beiden anderen Bromatome doch nur zwei unter sich doppelgebundenen Kohlenstoffatomen addirt sein, indem schon durch Erhitzen dieser Bromverbindung mit wässriger Pikrinsäurelösung sämtliches Brom als solches austritt und das Methyl-Pikrat entsteht.

Auch das Pyridinchlormethylat gibt mit Brom eine in schönen Blättchen krystallisirende Verbindung, die bei 48° schmilzt und äusserlich von dem analogen Chinolinderivat kaum zu unterscheiden ist. Da dieser Körper schon beim Trocknen an der Luft Spuren von Brom abgibt, so ergab die Analyse 1.5 pCt. zu wenig Brom, jedoch ist daraus immerhin ersichtlich, dass sie auch 3 Atome Brom enthält, wie jene. Erwärmt man nun diese Verbindung ebenfalls mit Pikrinsäure in wässriger Lösung, so wird sämtliches Brom eliminiert und es krystallisirt das oben schon beschriebene Pyridinmethylpikrat von 34° Schmelzpunkt aus.

Ebenso verhalten sich nun auch die Chlorjodchlormethylate gegen wässrige Lösungen von Pikrinsäure, so giebt z. B. das Chinolinchlormethylatchlorjod das bei 164° schmelzende Pikrat unter Abspaltung von freiem Jod.

Ferner erhält man durch Versetzen des Chinolinchlormethylatchlorjods mit Kalilauge das bekannte Chinolinmethoxyd.

Das gleiche Verhalten der Pyridin- wie Chinolin-Verbindungen dieser Art gegen Pikrinsäure macht es schon sehr wahrscheinlich, dass bei den Chlorjod-Verbindungen der Clormethylate der Chinolinbasen sowohl das Chlorjod, als auch die Chlormethylgruppe in dem Pyridinkern sich befinden, ferner, dass das Chlorjod bei seinem Eintritt in das Molekül nicht etwa die Methylgruppe am Stickstoff verdrängt, sondern entweder als Addition analog den Hydro-Verbindungen oder aber einfach als molekular angelagert zu betrachten ist, wofür

ausser der leichten Entfernung des Jods noch folgende Thatsache spricht.

Wenn man nämlich die Chlorjodchlormethylate oder auch die Chlorjod-Verbindungen allein mit Platinchlorid versetzt, so tritt an Stelle des Chlorjods das Platinchlorid und es entstehen die einfachen Platindoppelsalze, was wohl schwerlich der Fall wäre, wenn das Chlorjod in festerer Bindung sich befände.

Aber auch bei den Chlorjod-Verbindungen der ursprünglichen nicht chlormethylirten Basen der Chinolinreihe befindet sich das Chlorjod nicht am Stickstoff, wie früher von Dittmar und mir¹⁾ angenommen wurde, sondern es nimmt, wie es scheint, dieselbe Stelle ein, wie bei den Chlormethylaten.

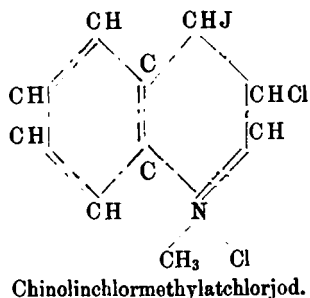
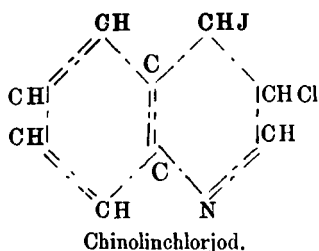
Wenn nämlich das Chinolinchlorjod beim Erwärmen seiner Lösung in Chloroform, worin es sich unverändert kochen lässt, mit Jodmethyl noch diese Gruppe zu addiren vermag, so müsste dieses so erhaltene Jodmethylat durch eine äquivalente Menge Chlorjodsalzsäure, wie ich oben schon gezeigt habe, unter Abscheidung von Jod in das bekannte Chlorjodchlormethylat übergeführt werden können. Dies ist in der That der Fall.

Einige Gramm Chinolinchlorjod wurden in heissem Chloroform gelöst und filtrirt, das Filtrat mit überschüssigem Jodmethyl einige Stunden erwärmt. Noch heiss filtrirt scheiden sich nach dem Erkalten prachtvolle, zollange, dicke Nadeln von dunkelbrauner Farbe ab. Die Krystalle schmelzen bei 102°.

Dieses so erhaltene Chinolinjodmethylatchlorjod wurde nun mit einer Chlorjodlösung versetzt und unter Zusatz von viel Salzsäure erwärmt. Sofort erfolgte eine starke Abscheidung von Jod, das durch Kochen verjagt wurde. Das gelbgefärbte Filtrat ergab nach dem Erkalten sehr schöne, citronengelbe Blätter, die bei 112° schmolzen. Auch alle übrigen Eigenschaften stimmen genau mit dem Chinolinchlormethylatchlorjod überein.

Da es demnach gelang, nach zwei entgegengesetzten Methoden zu ein und demselben Körper zu gelangen, so beweist dieser Versuch deutlich, dass das Chlorjod bei allen derartigen Verbindungen nicht an dem Stickstoff angelagert ist, sondern entweder an den miteinander durch doppelte Bindung vereinigten Kohlenstoffatomen des Pyridinkerns, wie dies durch nebenstehende Formel ausgedrückt wird oder aber, dass diese Art von Körpern einfach als sogenannte Molekularverbindungen zu betrachten sind:

¹⁾ Siehe »Mittheilungen u. s. w.«



Auch die Bildung von Farbstoffen aus den bis jetzt beschriebenen Chlorjoddoppelverbindungen beim Zusammenschmelzen derselben mit tertiären und primären Aminbasen der aromatischen Reihe, deren nähere Untersuchung ich weiterzuführen gedenke, beruht, wie es scheint, einfach darauf, dass das Chlorjod wegen seiner losen Anlagerung nur als Oxydationsmittel wirkt, ohne dass das Chinolinmolekül mit in Reaction gezogen wird.

Vorstehende Arbeit wurde unter Mitwirkung der HHrn. Dr. W. Henrichsen und Siegfried Pollak ausgeführt.

Wiesbaden, 25. Februar 1885. Organische Abtheilung des chemischen Laboratoriums von Dr. C. Schmitt.

119. F. Hoppe-Seyler: Ueber Zersetzungsprodukte der Blutfarbstoffe.

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 14. Hefte des XVI. Bandes der Berichte Seite 2267 sind von Nencki und Sieber unter dem Titel »Untersuchungen über den Blutfarbstoff« Mittheilungen gemacht, die für mich von besonderem Interesse sind, weil sie ausgehend von einer neuen Modification des älteren Verfahrens zur Darstellung der Häminkrystalle Wege verfolgen, die sämmtlich von mir zuerst, auch bis jetzt fast allein zur Untersuchung benutzt waren. Es werden deshalb auch vielfach sowohl die von mir erhaltenen analytischen Werthe und sonstigen Angaben in diesen obigen Mittheilungen kritisirt und mit den Ergebnissen der Untersuchungen von Nencki und Sieber verglichen.

Durch andere dringende Arbeiten längere Zeit in Anspruch genommen und zugleich dem Wunsche folgend, die verheissene ausführ-