

Es ist wohl nicht gestattet, anzunehmen, dass in einer Flamme, in der schweflige Säure zu Schwefel und Schwefelwasserstoff reducirt wird, active Sauerstoffatome vorhanden sind. Die Wasserstoffflamme an sich hat immer reducirende Eigenschaften. Nur an ihrem äussersten Saume, wo ihre Verbrennung vollendet ist, kann sie oxydirend wirken, aber nur mittelbar dadurch, dass sie eine Temperatur erzeugt, welche die Verbrennung vieler Körper herbeiführt.

**376. W. v. Miller und Fr. Kinkelin: Ueber die
 α (Py)- m (B)-Dichinolyline.**

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die über das Chinin bis heute vorliegenden Untersuchungen geben der Vermuthung Raum, dass diesem Alkaloid als Muttersubstanz ein hydrirtes Dichinolylin zu Grunde liege. Unter Dichinolylin versteht man jetzt wohl allgemein einen Complex von zwei Chinolinmolekülen, die unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen zusammengetreten sind.

Der Name Dichinolin muss den wirklich polymeren Chinolinen reservirt bleiben, deren Formel, wie das Dichinolin von Williams¹⁾ und Claus²⁾ ein Vielfaches des Chinolins ohne Austritt von Wasserstoff repräsentirt.

Von den vielen denkbaren Isomeren des Dichinolylins sind bisher drei dargestellt worden, aber nur eines ist seiner Constitution nach bekannt; es ist dies das Dichinolylin, wie es von W. Roser³⁾, von E. Ostermayer und W. Henrichsen⁴⁾, von O. W. Fischer⁵⁾ aus Benzidin und von A. Claus⁶⁾ aus Azobenzol mittelst der Skraup'schen Reaction dargestellt worden ist. Hier sind zwei Chinoline in ihren Benzolkernen mit einander verkettet und zwar so, dass die Bindestelle zu dem Pyridin-Stickstoff sich in der Parastellung befindet:

¹⁾ Chem. News 37, 85.

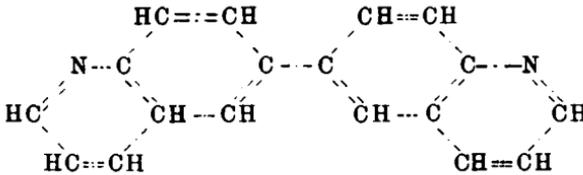
²⁾ Diese Berichte XV, 1940.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1817 u. 2757.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 2444.

⁵⁾ Wien. Mon. 5, 417.

⁶⁾ Diese Berichte XVII, 2380.



Man kann dieses Dichinolylin mit dem Namen *para*-(B)*para*-(B)-Dichinolylin bezeichnen.

Ausser diesem seiner Constitution nach bekannten Dichinolylin sind noch zwei weitere, α - und β -Dichinolylin bezeichnete Verbindungen dargestellt worden, über deren Constitution man noch im Unklaren ist.

Das α -Dichinolylin wurde von H. Weidel¹⁾ aus Chinolin und Natrium dargestellt, das β -Dichinolylin von Japp und Graham²⁾ beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Chinolin, von W. Königs³⁾ und H. Weidel⁴⁾ beim Destilliren von Cinchoninsäure mit Aetzkalk, von O. Fischer und H. van Loo⁵⁾ beim Destilliren von Orthochinolinsulfosäure, von J. Zimmermann und A. Müller⁶⁾ beim Durchleiten von Chinolin durch glühende Röhren und, wie baldigst des Näheren berichtet werden wird, im hiesigen Laboratorium von J. Spady beim Destilliren der β -Isopropylchinolin- α -carbonsäure über Aetzkalk.

Bei dem α -Dichinolylin könnte möglicherweise die Verkettung im Pyridinkerne stattgefunden haben, weil dessen Bildung eine analoge ist wie die des Dipyridins aus Pyridin und Natrium. Es ist dies aber nur eine Vermuthung, denn die von H. Weidel ausgeführte Oxydation der Basis hat noch zu keinem aufklärenden Resultate geführt.

Das β -Dichinolylin möchte man auf Grund der Synthese von J. Zimmermann und A. Müller als ein Diphenylderivat ansprechen, da es, wie das Diphenyl aus Benzol, aus Chinolin beim Durchleiten dieser Verbindung durch glühende Röhren entsteht. Damit lässt sich aber wieder die Synthese aus den Chinolin(py)carbonsäuren wenig in Einklang bringen.

Es ist demnach bisher noch kein Dichinolylin dargestellt worden, bei dem sicher angenommen werden könnte, dass die Bindung der beiden Chinolinreste entweder beiderseits oder einseitig im Pyridinkerne stattgefunden hätte.

1) Wien. Mon. 2, 491.

2) Chem. soc. 39, 174.

3) Diese Berichte XII, 97.

4) Wien. Mon. 2, 501.

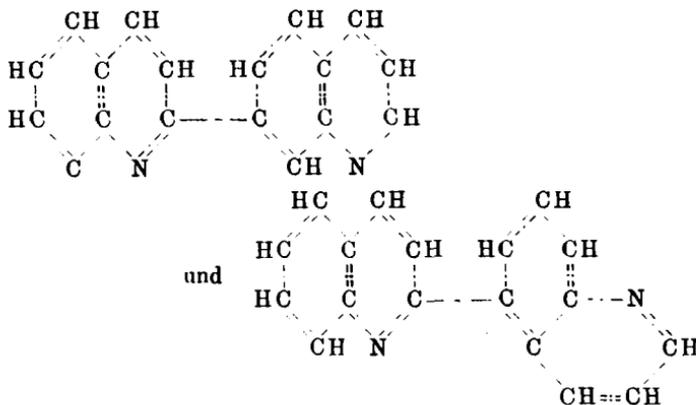
5) Diese Berichte XVII, 1899.

6) Diese Berichte XVII, 1965.

Die Synthese eines Dichinolylins, bei dem ein Pyridinkern an der Bindung sich beteiligt, schien uns nun auf folgende Weise möglich:

Durch Einwirkung von *Meta*-Nitrozimtaldehyd auf Anilin bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure sollte nach der Methode von O. Döbner und W. v. Miller zunächst ein *m*-Nitrophenylchinolin dargestellt werden, das wir durch Reduction in eine Amidoverbindung überzuführen hofften.

Aus diesem Amidophenylchinolin konnten durch Glycerin und Schwefelsäure bei Gegenwart eines Oxydationsmittels nach der Skraup'schen Synthese der Theorie nach zwei isomere α (Py)-*m*(B)-Dichinolylyne entstehen, je nachdem die Schliessung des Pyridinringes in der *Para*- oder *Ortho*-Stellung zum Stickstoff in der Weise erfolgte, wie es folgende Formeln versinnlichen:



Da jedoch Skraup unseres Wissens in diesen Fällen immer nur eine Verbindung erhalten konnte, so haben auch wir nur ein α (Py)-*m*(B)-Dichinolylin erwartet, desto grösser war aber unsere Ueber-
raschung, beide hier mögliche Isomere zu bekommen.

Die so gewonnenen Verbindungen sind aber weder mit dem α - noch mit dem β -Dichinolylin identisch, sondern neue Isomere dieser Klasse von Körpern.

Wir gingen zur Gewinnung unserer Basen vom Metanitrozimtaldehyd aus, weil wir uns diesen (nach einer, diese Ber. XVIII, p. 483, näher beschriebenen Methode) in grösserer Menge beschafft hatten.

m-Nitrophenylchinolin.

Wird ein Gemisch von 50 g *m*-Nitrozimtaldehyd, 30 g Anilin und 100 g concentrirter Salzsäure in einem Kolben im Schwefelsäurebade gegen 3 Stunden erhitzt, bis die Temperatur allmählich auf 140° gestiegen ist, so verwandelt sich das in erster Linie entstandene, in hellgelben Nadeln krystallisirende, salzsaure Anilid des *m*-Nitrozim-

aldehyds in eine dunkelbraune Schmelze, die neben vielem Harz salzsaures *m*-Nitrophenylchinolin einschliesst. Um letzteres zu isoliren, wurde die Schmelze wiederholt mit grösseren Mengen stark salzsauren Alkohols ausgekocht. Die erschöpfte, bröcklige Harzmasse haben wir nicht näher untersucht.

Die alkoholischen Lösungen hingegen wurden auf $\frac{1}{3}$ Volum eingengt, von dem nach dem Erkalten abgeschiedenen Harze abgegossen und nun mit demselben Volumen Wasser verdünnt. Es scheidet sich Harz aus, dessen Abscheidung durch kräftiges Schütteln beschleunigt wird. Man giesst ab, entfernt, wenn nöthig, durch neuen Wasserzusatz noch vorhandene Harzmassen, stumpft den grössten Theil der Salzsäure mit Ammoniak ab und versetzt die noch klare Lösung mit essigsaurem Natron. Es scheidet sich dann beim Stehen neben mit niedrigeren, amorphen Massen das *m*-Nitrophenylchinolin in Nadeln ab. Es ist vortheilhaft, die verschiedenen ausgefällten Harze noch einmal mit salzsaurem Alkohol auszukochen und, wie eben beschrieben, zu behandeln. Das *m*-Nitrophenylchinolin wird abgesaugt, gewaschen und nach dem Trocknen an der Luft durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, der die Verunreinigungen nach dem Erkalten in Lösung hält, gereinigt. Die Ausbeute aus 100 g *m*-Nitrozimtaldehyd auf diesem zeitraubenden Wege beträgt nur 20—23 g rohes *m*-Nitrophenylchinolin.

Um dasselbe vollständig zu reinigen, muss es mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. Die reine Basis krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 124° schmelzen. In kaltem Alkohol und Aether ist sie schwer löslich, in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich.

Eine Analyse gab folgende Zahlen:

0.2380 g Substanz gaben 0.6300 g Kohlensäure und 0.0910 g Wasser.

0.2295 g Substanz gaben 24 ccm Stickstoff bei 719 mm Barometerdruck und 22° C.

| Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_2$ | Gefunden |
|-------------------------------|------------|
| C 72.00 | 72.19 pCt. |
| H 4.00 | 4.25 » |
| N 11.20 | 11.25 » |

Das *m*-Nitrophenylchinolin ist eine schwache Base. Sie verbindet sich nur mit starken Säuren zu Salzen, die schon durch Wasser zersetzt werden.

Salzsaures Salz. Scheidet sich aus einer heissen, salzsauren Lösung in wässrigem Alkohol als Gallerte ab, die sich erst bei längerem Stehen in warzenförmige Krystalle verwandelt. Diese verlieren die Salzsäure an der Luft und werden von Wasser zersetzt.

Platindoppelsalz. Wird die salzsaure Lösung der Base in wässrigem Alkohol mit Platinchlorid versetzt, so fällt das Doppelsalz sofort in Form von Täfelchen aus. Dieselben sind schwer löslich in heisser, salzsaurer Lösung.

0.6165 g Substanz gaben 0.1315 g Platin.

| Berechnet für | | Gefunden |
|-----------------------------------|-------|------------|
| $(C_{15}H_{10}N_2O_2HCl)_2PtCl_4$ | | |
| Pt | 21.38 | 21.33 pCt. |

Pikrinsaures Salz. Aus einer alkoholischen Lösung der Base fällt auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung das Salz sofort in Täfelchen aus, die beim Waschen mit Alkohol anscheinend zersetzt werden.

m-Amidophenylchinolin.

Das *m*-Nitrophenylchinolin wird in Portionen von 25 g bei Zusatz von Alkohol sehr leicht durch Zinn und concentrirte Salzsäure bei Wasserbadwärme reducirt. Es scheidet sich beim Erkalten ein sehr schwer lösliches Zinnchlorürdoppelsalz aus, das sich beim Verdünnen mit heissem Wasser wieder auflöst. Nach dem Entzinnen der Lösung mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen des Filtrates krystallisirt das salzsaure Salz des *m*-Amidophenylchinolins in langen, fadenförmigen Krystallen aus. Um die freie Base zu isoliren, wird dieselbe durch Ammoniak abgeschieden. Sie fällt als Oel nieder, das beim Stehen krystallinisch erstarrt. Um die Substanz zu reinigen, wird sie am besten in das schwer lösliche, gut krystallisirende, schwefelsaure Salz verwandelt, dieses mit Ammoniak zersetzt und die Base aus heissem, wässrigem Alkohol umkrystallisirt.

Das reine *m*-Amidophenylchinolin krystallisirt in centimeterlangen, glänzenden Nadeln, die bei 120° schmelzen. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, krystallisirt die Base aus heissem Wasser in dünnen Nadelchen. Leicht löslich ist sie in Aether, Benzol und Methylalkohol, schwer löslich in Ligroin. Bei hoher Temperatur scheint sie unzerstört flüchtig zu sein.

0.2410 g Substanz gaben 0.7230 g Kohlensäure und 0.1235 g Wasser.

0.2095 g Substanz gaben 25 ccm Stickstoff bei 712 mm Barometerdruck und 22° C.

| Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$ | | Gefunden |
|----------------------------|-------|------------|
| C | 81.82 | 81.82 pCt. |
| H | 5.45 | 5.69 » |
| N | 12.73 | 12.70 » |

Die Base bildet zwei Reihen von Salzen. Die neutralen Salze sind farblos, die basischen intensiv gelb gefärbt, jedoch ohne Färbevermögen. Letztere bilden sich leicht aus ersteren durch Zusatz

von essigsäurem Natron oder durch theilweise Neutralisation mit Ammoniak.

Neutrales salzsaures Salz. Krystallisirt, wie erwähnt, in farblosen, asbestähnlichen, fadenförmigen Nadeln, die in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich sind.

Neutrales schwefelsaures Salz. Ist schwer löslich in kalter, verdünnter Schwefelsäure, leicht löslich in heisser und krystallisirt beim Erkalten in dicken, farblosen Prismen. Dieselben lösen sich in Wasser unter theilweiser Zersetzung in basisches Salz mit gelber Farbe, sind unlöslich in Alkohol und schmecken scharf wie Pfeffer. Das Krystallwasser entweicht bei 100°, wobei das Salz eine hochrothe Farbe annimmt, die bei Aufnahme von Wasser wieder verschwindet.

0.7730 g Substanz gaben 0.5170 g Baryumsulfat.

0.8875 g Substanz verloren bei 100° 0.0870 g Wasser.

| | Berechnet für | Gefunden |
|--------------------------------|------------------------------------|------------|
| | $(C_{15}H_{12}N_2)H_2SO_4 + 2H_2O$ | |
| H ₂ SO ₄ | 27.68 | 28.17 pCt. |
| H ₂ O | 10.17 | 9.80 „ |

Platindoppelsalz. Wird eine heisse, salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, so scheidet sich ein harziger Niederschlag ab, der sich bei weiterem Erhitzen in ein dunkelgelbes, krystallinisches Pulver verwandelt. Dasselbe wurde mit Salzsäure gewaschen und bei 100° getrocknet.

0.6185 g Substanz gaben 0.1920 g Platin.

| | Berechnet für | Gefunden |
|----|--------------------------------|------------|
| | $C_{15}H_{12}N_2(HCl)_2PtCl_4$ | |
| Pt | 30.89 | 31.04 pCt. |

Wird eine kalte, salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, so scheidet sich ein Doppelsalz in langen, feinen Nadeln aus. Dasselbe gab, mit Salzsäure gewaschen, bei mehrmaliger Darstellung einen Platingehalt, der auf keine einfache Formel bezogen werden konnte. Am nächsten lagen die Platinwerthe der Formel $(C_{15}H_{12}N_2HCl)_2PtCl_4$ (berechnet 22.89 pCt. Platin, gefunden 23.96 und 23.93 pCt.). Beim Erhitzen der Lösung geht dieses Salz in das oben beschriebene Doppelsalz über.

m-Nitrophenylhydrochinolin.

Die bei der Reinigung des *m*-Nitrophenylchinolins abfallenden, schwer löslichen, braunen Schmierer wurden in Alkohol gelöst und stehen gelassen. Bei monatelangem Stehen krystallisirte in geringer Menge (etwa 4 g) eine Substanz in Täfelchen aus, die sich bei näherer Untersuchung als nicht identisch mit *m*-Nitrophenylchinolin erwies. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, aus dem

der Körper in hellgelben Täfelchen ausfällt, zeigt derselbe den constanten Schmelzpunkt 100—101°.

Die Analyse ergab:

0.2770 g Substanz gaben 0.7200 g Kohlensäure und 0.1425 g Wasser.

0.2250 g Substanz gaben 23.2 ccm Stickstoff bei 725 mm Barometerdruck und 24° C.

| Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_2$ | Gefunden |
|-------------------------------|------------|
| C 70.87 | 70.96 pCt. |
| H 5.52 | 5.72 » |
| N 11.02 | 11.09 » |

Die Substanz ist, wie diese Zahlen und die spätere Untersuchung ergaben, Nitrophenylhydrochinolin. Das salzsaure Salz krystallisirt aus heissem, verdünnten Alkohol in seideglänzenden Nadeln.

Wird die salzsaure, alkoholische Lösung mit Natriumnitrit versetzt, so fällt eine Nitrosoverbindung in Oeltröpfchen nieder, die beim Stehen krystallinisch erstarren. Aus heissem, verdünnten Alkohol scheidet sich die Verbindung beim Erkalten in farblosen Nadelchen ab, die bei 71° schmelzen und in ausgezeichnete Weise die Liebermann'sche Nitrosoreaction geben.

Das Auftreten dieses Nitrophenylhydrochinolins neben *m*-Nitrophenylchinolin ist nach den Erfahrungen von O. Doebner und W. v. Miller leicht verständlich, da der bei dieser Synthese frei werdende Wasserstoff bisher immer einen Theil der resultirenden Chinaldinbase reducirt hat. So entsteht neben Chinaldin Hydrochinaldin (siehe O. Doebner und W. v. Miller)¹⁾. Immerhin ist es aber in diesem Falle besonders bemerkenswerth, wie leicht der Wasserstoff die α -substituirten Chinoline zu hydriren vermag, dass sogar die Nitrogruppe intact geblieben ist, während der Pyridinkern hydriert wurde. Bei der Skraup'schen Synthese sehen wir ein ganz anderes Verhalten; man muss eine Nitroverbindung zusetzen, wenn die Synthese gelingen soll, so wenig wird der Wasserstoff von den hierbei entstehenden Basen aufgenommen.

Wird dieses Nitrophenylhydrochinolin mit Zinn und concentrirter Salzsäure reducirt, so geht die Nitrogruppe in die Amidogruppe über. Das Zinn wurde mit Schwefelwasserstoff entfernt, aus dem eingeengten Filtrat die Base mit kohlensaurem Natron gefällt und mit Aether ausgeschüttelt. Es hinterbleibt nach dem Abdestilliren desselben ein dicker Syrup, der in seinen Eigenschaften, sowie in der Krystallform des salzsauren Salzes mit dem *m*-Amidophenylhydrochinolin übereinstimmt, das wir, wie gleich gezeigt werden soll, auf anderem Wege, nämlich durch Reduction des *m*-Amidophenylchinolins, erhalten haben.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1698 und 1712.

m-Amidophenylhydrochinolin.

Wird *m*-Amidophenylchinolin mit Zinn und concentrirter Salzsäure unter Zusatz von Alkohol am aufsteigenden Kühler 2—3 Stunden erhitzt, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und das Filtrat vom Schwefelzinn bis zur Krystallhaut eingedampft, so scheidet sich beim Erkalten ein salzsaures Salz aus, das sich vom salzsauren *m*-Amidophenylchinolin wesentlich unterscheidet. Dasselbe ist schwer löslich in kalter Salzsäure, leicht löslich in heisser und krystallisirt in röthlich gefärbten, monoklinen Täfelchen. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich.

0.5225 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0.5045 g Chlorsilber.

| Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2(HCl)_2$ | | Gefunden |
|--|-------|------------|
| HCl | 24.58 | 24.56 pCt. |

Platinchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung einen rothen, amorphen Niederschlag; Kaliumbichromat zersetzt die Verbindung sofort unter Abscheidung amorpher, brauner Massen. Essigsäures Natron erzeugt keine Gelbfärbung des basischen Salzes, dasselbe ist farblos.

Wird aus dem reinen, salzsauren Salze die Basis mit kohlen-saurem Natron freigemacht und mit Aether aufgenommen, so hinterbleibt nach dem Abdestilliren desselben ein fadenziehender Syrup, der über Schwefelsäure gestellt, nicht krystallisirt. Die Base ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, bei 100° wird sie dünnflüssig und entwickelt einen unangenehmen Geruch.

0.3250 g Substanz gaben 0.9505 g Kohlensäure und 0.2160 g Wasser.

0.2530 g Substanz gaben 30 ccm Stickstoff bei 715 mm b und 25° t.

| Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2$ | | Gefunden |
|---------------------------------|-------|------------|
| C | 80.35 | 79.76 pCt. |
| H | 7.15 | 7.38 » |
| N | 12.50 | 12.52 » |

Gegen Oxydationsmittel ist diese Verbindung sehr empfindlich. Sie giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel, reducirt jedoch Fehling'sche Lösung nicht.

Das salpetersaure Salz der Basis ist in überschüssiger Säure ebenfalls schwer löslich; es reducirt salpetersaures Silber.

Wird die abgekühlte, wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit einer äquivalenten Menge Natriumnitrit versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und kohlen-saures Natron fällt einen rothgelben, amorphen Nitrosokörper, der sich in starken Säuren mit fuchsinrother Farbe löst und die Liebermann'sche Nitrosoreaction zeigt.

m-Hydroxyphenylchinolin.

Das *m*-Amidophenylchinolin wird in Portionen von 5 g in warmer, verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit einem halben Liter Wasser verdünnt und nach dem Abkühlen auf 0° mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Die rothbraune Lösung wird schnell zum Kochen erhitzt, wobei sich unter Stickstoffentwicklung amorphe Massen abscheiden und die Flüssigkeit sich hellroth färbt.

Nach dem Filtriren der erkalteten Lösung fällt kohlenensaures Natron das Phenol als harzige Masse, die beim Stehen sehr bald krystallinisch erstarrt. Um das Phenol zu reinigen, wird es am besten einige Male aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die reine Base krystallisirt in langen Nadeln, die bei 156° schmelzen und leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

0.2965 g Substanz gaben 0.8815 g Kohlensäure und 0.1355 g Wasser.

0.2630 g gaben 15.5 cem Stickstoff bei 718 mm b und 21° t.

| Berechnet für C ₁₅ H ₁₀ NOH | | Gefunden |
|---|-------|------------|
| C | 81.45 | 81.08 pCt. |
| H | 4.98 | 5.07 » |
| N | 6.33 | 6.36 » |

Das Phenol wird von Säuren und fixen Alkalien mit gelber Farbe gelöst.

Das schwefelsaure und salzsaure Salz sind bei Gegenwart von freier Säure sehr schwer löslich und krystallisiren in gelben Nadelchen.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus heisser, salzsaurer Lösung in schiefen Täfelchen.

Das Natronsalz ist in Natronlauge in der Kälte sehr schwer löslich und krystallisirt aus heisser in glänzenden, gelben Blättchen.

α-Phenylchinolin.

Es war zwar mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass das *m*-Nitrophenylchinolin das Nitrophenylradical an der *α*-Stellung im Pyridinkerne angelagert enthalte, wie das nach gleicher Synthese dargestellte *α*-Phenylchinolin, gleichwohl haben wir es nicht für überflüssig gehalten, diese Annahme experimentell zu beweisen, indem wir das *m*-Hydroxyphenylchinolin durch die Destillation mit Zinkstaub in das zu Grunde liegende Phenylchinolin überführten.

Das *m*-Hydroxyphenylchinolin wurde in Portionen von 3 g, mit der 10fachen Menge Zinkstaub innig gemischt, in Verbrennungsröhren, deren offenes Ende nach abwärts gebogen war, allmählig bis zur Rothgluth erhitzt. Es destillirte so ein Oel, das in dem abwärts gebogenen Theil der Röhre krystallinisch erstarrte. Die Ausbeute ist mangelhaft.

Um die Masse zu reinigen, wurde sie in Salzsäure aufgenommen, das Unlösliche mit Aether entfernt, die Base durch einen Ueberschuss von Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dessen Abdestilliren hinterblieb ein bald krystallinisch erstarrendes Oel. Um die Substanz zu reinigen, wurde sie zwischen Papier gepresst und aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie krystallisirte in Prismen, die bei 83° schmolzen.

0.2395 g Substanz gaben 0.7690 g Kohlensäure und 0.1195 g Wasser.

0.1750 g Substanz gaben 11.5 ccm Stickstoff bei 719 mm b und 21° t.

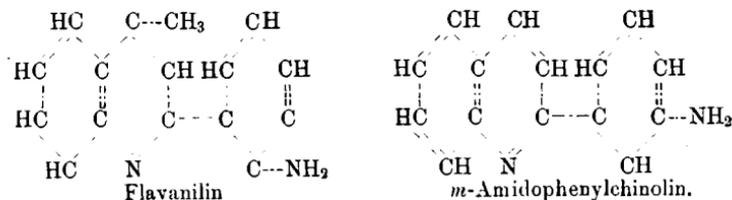
| | Berechnet für C ₁₅ H ₁₁ N | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 87.80 | 87.57 pCt. |
| H | 5.37 | 5.54 » |
| N | 6.83 | 7.10 » |

Das Platindoppelsalz krystallisirte in concentrisch verwachsenen, kurzen Prismen; das chromsaure Salz schied sich aus concentrirter Lösung als Harz ab, aus verdünnter krystallisirte es in rothen Prismen.

Die erhaltene Base zeigt sich somit in ihren Eigenschaften vollkommen übereinstimmend mit dem α -Phenylchinolin, welches O. Doebner und W. v. Miller¹⁾, sowie O. Friedländer und C. F. Göhring²⁾ beschrieben haben.

Das *m*-Amidophenylchinolin und seine Umwandlungsproducte stehen ihrer Zusammensetzung nach in nicht sehr ferner Beziehung zu dem vor einigen Jahren von O. Fischer und Ch. Rudolph³⁾ beschriebenen Flavanilin, das diese Forscher aus Acetanilid beim Erhitzen mit Chlorzink erhalten haben.

Das Flavanilin ist amidophenylirtes Lepidin, unsere Base amidophenylirtes Chinolin. Die Amidogruppe nimmt beim Flavanilin die Orthostellung ein, bei unserer Base die Metastellung:



Die Eigenschaften sind indess bei diesen in der Constitution so ähnlichen Körpern ausserordentlich verschieden; insbesondere zeigen

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1664.

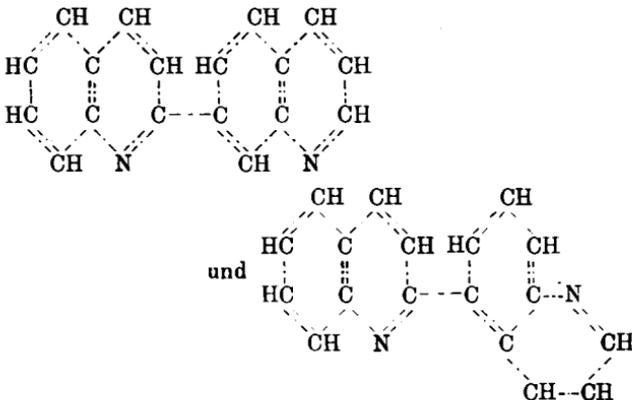
²⁾ Diese Berichte XVI, 1835.

³⁾ Diese Berichte XV, 1500.

die Salze unserer Base, so wie der entsprechenden Hydroxyverbindung keinerlei Färbemögen; die Reduction mit Zinn und Salzsäure, welche beim Flavanilin nicht gelungen ist, geht bei unserer Basis äusserst leicht von Statten; nicht allein, dass das *m*-Amidophenylchinolin leicht in die hydrirte Basis übergeführt wird, zeigt das Auftreten des Nitrophenylhydrochinolins, dass sich der Wasserstoff unter Umständen sogar leichter auf den Pyridinkern als auf die Nitrogruppe wirft. O. Fischer und Ch. Rudolph erklären die Nichtreducirbarkeit des Flavanilins in der Weise, dass sie annehmen, die Reduction des Pyridinringes beginne an dem Kohlenstoffatom, wo beim Flavanilin der Amidophenylrest sitzt und der letztere verhindere die Reduction. Da in unserem Falle der Amidophenylrest ebenfalls die α -Stellung im Pyridinringe einnimmt, die Reduction aber gleichwohl leicht stattfindet, so trifft obige Erklärung nicht zu. Wir sind daran die Verbindung darzustellen, deren Homologes das Flavanilin ist, indem wir vom Orthonitrozimmtaldehyd. ausgehen wollen. Wir erwarten bei dieser Verbindung Eigenschaften, welche denen des Flavanilins ähnlicher sind, als die des *m*-Amidophenylchinolins, wozu namentlich auch das Färbemögen zu zählen sein wird.

α (Py)*m*(B)-Dichinolyline.

Wie bereits erwähnt, konnten aus dem *m*-Amidophenylchinolin durch die Skraup'sche Chinolinsynthese der Theorie nach sich zwei isomere Dichinolyline ergeben:



Es ist aber bis jetzt bei allen Metaverbindungen die Condensation nur nach einer Richtung hin beobachtet worden, bei der Behandlung unseres *m*-Amidophenylchinolins mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz einer Nitroverbindung sind jedoch merkwürdiger Weise beide Isomere aufgetreten. Wir haben bis jetzt diese zwei

Dichinolyline nicht oxydirt, können daher noch nicht sagen, welche Constitution jedem einzelnen zukommt, immerhin hat indess das uns zur Verfügung stehende Material ausgereicht, eine Reihe von Eigenschaften beider Verbindungen festzustellen und ihre Verschiedenheit zweifellos zu constatiren.

α (Py) m (B)-Dichinolylin vom Schmelzpunkt 159°.

20 g *m*-Amidophenylchinolin, 70 g Glycerin und 60 g concentrirte Schwefelsäure wurden unter Zusatz von 15 g *o*-Nitrophenol auf dem Sandbade am aufsteigenden Kühler erhitzt. Es tritt alsbald eine stürmische Reaction ein, nach deren Beendigung noch zwei Stunden lang erwärmt wurde. Die Reactionsmasse wurde mit zwei Liter Wasser verdünnt und stehen gelassen, wobei sich amorphe, humusartige Massen absetzten. Nach dem Filtriren wurde auf $\frac{1}{3}$ Volum eingedampft, mit Natronlauge übersättigt und die Lösung mit dem harzigen Niederschlage wieder zwölf Stunden stehen gelassen. Es schieden sich Krystalle aus und die anfangs weiche Harzmasse wurde fest, so dass sie zerkleinert und ausgewaschen werden konnte. Dieselbe hat einen chinolinartigen Geruch. Sie wurde an der Luft getrocknet, dann fein zerrieben und 3—4 mal mit Benzol ausgekocht. Die Lösungen hinterliessen nach dem Abdestilliren des Benzols ein dunkelbraunes Oel, das beim Stehen zum Theil erstarrte. Um die Krystalle zu reinigen wurde das Ganze in Benzol aufgenommen und mit dem gleichen Volum Aether versetzt. Es fielen amorphe Verunreinigungen aus, die abfiltrirt wurden. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Benzols hinterblieb eine von dunkelbraunem Oel durchtränkte Krystallmasse. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit wenig Alkohol gedeckt. So hinterblieb das Dichinolylin vom Schmelzpunkt 159° wenig gefärbt und nahezu rein. Die Ausbeute betrug 7g. Das nebenbei entstehende, chinolinartig riechende Oel repräsentirt das zweite rohe Dichinolylin, welches bei weiterer Reinigung ebenfalls krystallisirt erhalten wird, und von dem weiter unten die Rede sein soll.

Das Dichinolylin krystallisirt aus heissem Alkohol nach den Messungen des Hrn. Prof. K. Haushofer in »kleinen Täfelchen von lebhaftem Fettglanz und rechteckigen oder quadratischen Umrissen, welche dem monoklinen System angehören und die Combination $\infty P \cdot oP \cdot \infty P \infty$. — $P \infty$ repräsentiren, tafelförmig durch Vorwalten der Fläche $\infty P \infty$. Auf dieser Fläche steht eine optische Axe annähernd senkrecht; im polarisirten Lichtkegel kommt ihr Interferenzbild zur Erscheinung«.

Die Base schmilzt bei 159°, ist schwer löslich in Aether, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol und ist nicht unzersetzt destillirbar.

0.2520 g Subst. gaben 0.7790 g CO₂ und 0.1130 g H₂O.
 0.2430 g Subst. gaben 24.5 ccm N bei 713 mm b und 19° t.

| Ber. für C ₁₈ H ₁₂ N ₂ | | Gefunden |
|---|-------|------------|
| C | 84.38 | 84.30 pCt. |
| H | 4.68 | 4.98 » |
| N | 10.94 | 10.91 » |

Salzsaures Salz. Krystallisirt aus wässrigem, salzsaurem Alkohol in zackigen Blättern. Es verliert sein Krystallwasser bei 100°, daneben aber auch Salzsäure. In Wasser ist das Salz leicht und ohne Zersetzung löslich.

- I. 0.5160 g Substanz gaben 0.4025 g Chlorsilber.
 II. 0.5710 g Substanz gaben 0.4475 g Chlorsilber.

| Berechnet für | | Gefunden | |
|--|-------|----------|------------|
| C ₁₈ H ₁₂ N ₂ (HCl) ₂ +2H ₂ O | | I. | II. |
| HCl | 20.00 | 19.84 | 19.93 pCt. |

Schwefelsaures Salz. Wird eine heisse, alkoholische Lösung der Base mit der berechneten Menge von verdünnter Schwefelsäure versetzt, so krystallisirt beim Stehen das Salz in concentrisch verwachsenen Nadelchen aus. Dasselbe löst sich leicht in Wasser. Der Schwefelsäuregehalt wurde aber immer zu hoch gefunden (berechnet für C₁₈H₁₂N₂H₂SO₄ 27.68 pCt. H₂SO₄, gefunden H₂SO₄ 29.69 und 29.19 pCt.).

Platindoppelsalz. Wird eine heisse, salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, so fällt das Salz als schweres, krystallinisches Pulver nieder. Dasselbe ist auch in heisser Salzsäure schwer löslich.

0.4235 g Substanz gaben 0.1235 g Platin.

| Berechnet für | | Gefunden |
|---|-------|------------|
| C ₁₈ H ₁₂ N ₂ (HCl) ₂ PtCl ₄ | | |
| Pt | 29.23 | 29.18 pCt. |

Pikrinsaures Salz. Fällt aus einer heissen Lösung der Base in Alkohol auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung sofort als Krystallpulver nieder. Es ist in heissem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 240°.

0.2375 g Substanz gaben 34.4 ccm Stickstoff bei 722 mm b u. 23° t.

| Berechnet für | | Gefunden |
|--|-------|------------|
| C ₁₈ H ₁₂ N ₂ (C ₆ H ₃ N ₃ O ₇) ₂ | | |
| N | 15.68 | 15.59 pCt. |

Monojodmethylat. Wird die methylalkoholische Lösung der Base mit Jodmethyl am aufsteigenden Kühler einige Zeit erwärmt, so scheidet sich das Jodmethylat als gelbes Krystallpulver ab. Es ist nicht möglich, zwei Jodmethyle anzulagern, auch dann nicht, wenn

man die Base mit überschüssigem Jodmethyl während zwei Stunden im Wasserbade erhitzt.

Das Monomethylat krystallisirt aus heissem, methylalkoholischem Wasser in goldgelben, büschelförmig verwachsenen Nadeln, die bei 263° schmelzen.

0.5000 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.2905 g AgJ.

| Berechnet für | | Gefunden |
|------------------------|-------|------------|
| $C_{13}H_{12}N_2JCH_3$ | | |
| J | 31.91 | 31.40 pCt. |

Im Filtrat von AgJ schied sich beim Stehen ein lichtbeständiges Doppelsalz von $AgNO_3$ mit der salpetersauren Ammoniumbase ab. Dasselbe scheint von Wasser zersetzt zu werden.

Das Dichinolylin aus Benzidin bildet bei 100° im Rohr ein Dimethylat, das α -Dichinolylin von H. Weidel giebt unter diesen Umständen ein Monomethylat.

α -(Py)m-(B)Dichinolylin vom Schmelzpunkte 115° .

Neben dem oben erwähnten Dichinolylin entsteht in etwas geringerer Menge (5 g) ein isomeres Dichinolylin, welches in fester, krystallisirter Form aus dem chinolinartig riechenden Oele erhalten wurde, das neben den Krystallen vom Schmelzpunkte 159° auftrat.

Zur Isolirung des Dichinolylins wurde dieses Oel vom Alkohol und Benzol grösstentheils befreit und dann mit viel Aether vermischt, worauf sich dunkelbraune, schmierige Massen abschieden. Die ätherische Lösung wurde abgossen und der Aether abdestillirt. Es hinterblieb ein braunes, zähflüssiges Oel, das, mit concentrirter Salzsäure und mit absolutem Alkohol vermischt, beim Stehen zu einem Brei erstarrte, der abgesaugt und mit absolutem Alkohol gedeckt wurde. Es hinterblieb so ein schön krystallisirtes, salzsaures Salz, das durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem, salzsäurehaltigem Alkohol gereinigt wurde.

Wird das Dichinolylin auch aus dem ganz reinen salzsauren Salze durch Ammoniak frei gemacht, so fällt es anfangs immer als Harz nieder, das erst nach mehreren Tagen krystallinisch erstarrt. Die Base ist sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht löslich in Aether und schwer löslich in Petroleumäther.

Wird eine ätherische Lösung mit Petroleumäther versetzt, so fallen vorhandene Verunreinigungen aus und die Base krystallisirt beim Verdunsten der abgossenen Lösung in prächtigen Krystallen. Einer gütigen Mittheilung des Herrn Professor K. Haushofer entnehmen wir über dieselben Folgendes:

»Honiggelbe Krystalle von lebhaftem, diamantähnlichem Glanze, welche dem triklinen System angehören und durch

ein Prisma von ca. 60° Kantenwinkel charakterisirt sind. Grössere Krystalle zeigen gewöhnlich stark gewölbte Flächen und erinnern durch ungleichmässige Entwicklung einzelner Flächen im Habitus an die Form des Axinit.«

Die reine Base hat, aus Aether und Petroleumäther krystallisirt, den Schmelzpunkt 115°. Geringe Mengen von Verunreinigungen und von Wasser können aber denselben ganz bedeutend herabdrücken.

Die Analyse ergab Zahlen, welche exact auf die empirische Formel eines Dichinolylins stimmen.

0.2660 g Substanz gaben 0.8215 g Kohlensäure und 0.1180 g Wasser.

0.2560 g Substanz gaben 27 ccm Stickstoff bei 715 mm b und 25° t.

| | Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2$ | Gefunden |
|---|------------------------------------|------------|
| C | 84.38 | 84.23 pCt. |
| H | 4.68 | 4.93 » |
| N | 10.94 | 11.13 » |

Salzsaures Salz. Krystallisirt aus salzsäurehaltigem Alkohol in Täfelchen und ist sehr leicht löslich in Wasser. Das lufttrockne Salz enthält 3 Moleküle Krystallwasser.

0.5250 g Substanz gaben 0.3905 g Chlorsilber.

0.2745 g Substanz gaben 0.5705 g Kohlensäure und 0.1315 g Wasser.

| | Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2(HCl)_2 + 3H_2O$ | Gefunden |
|-----|---|------------|
| HCl | 19.06 | 18.92 pCt. |
| C | 56.39 | 56.68 » |
| H | 5.22 | 5.32 » |

Platindoppelsalz. Fällt als krystallinisches Pulver aus, wenn eine heisse, salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt wird. Es wurde mit Salzsäure gewaschen und bei 100° getrocknet.

0.4955 g Substanz gaben 0.1445 g Platin.

| | Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2(HCl)_2PtCl_4$ | Gefunden |
|----|---|-----------|
| Pt | 29.23 | 29.6 pCt. |

Pikrinsaures Salz. Fällt aus der alkoholischen Lösung der Base als gallertartiger Niederschlag, der auch bei längerem Stehen nur theilweise krystallinisch erhalten wird.

Chromsaures Salz krystallisirt aus heisser, verdünnter, wässriger Lösung in concentrisch verwachsenen Prismen.

Leider hat das uns zur Verfügung stehende Material, dessen Reinigung umständlich ist, nicht ausgereicht, sämtliche Derivate, die wir bei dem Dichinolylin vom Schmelzpunkte 159° dargestellt haben, auch bei diesem Dichinolylin zu gewinnen und zu untersuchen. Es

interessirt uns insbesondere das Verhalten desselben gegen Jodmethyl und gegen reducirende Agentien.

Wir sind eben daran, neues Material darzustellen und diese Versuche dann unverzüglich vorzunehmen. Die Oxydation beider Basen wird uns endlich auch Aufschluss geben, welche Constitution jedem der beiden Dichinolyline zukommt.

München, k. technische Hochschule.

377. Br. Pawlewski: Ueber das Vorkommen des Paraxylols im galizischen Petroleum.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Untersuchung¹⁾ eines westgalizischen Petroleums aus Kleczany bekam ich einige Resultate, die ich nachstehend mittheilen will.

Vor Allem habe ich die Quantität der aromatischen Kohlenwasserstoffe in dem untersuchten Petroleum zu bestimmen getrachtet. Erst nach vielen Versuchen bekam ich übereinstimmende Zahlen, nämlich: 4.9 ccm, 5.1 ccm, 4.8 ccm auf 100 ccm verbrauchtes Benzin, was ungefähr 2 pCt. aromatischer Kohlenwasserstoffe im Rohöle entspricht, und zwar auf die Art, dass ich Benzin (bis 150°), welches 30.6 pCt. des Rohöles ausmacht, aus einem kapillarförmig ausgezogenen Röhrchen durch eine 25—30 cm dicke Schicht Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) einführte.

Aus vielen Gründen können diese Zahlen die absolute Quantität der aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht ausdrücken, andere jedoch von den in Anwendung gebrachten Methoden geben noch weniger übereinstimmende Resultate.

Die aus dem Petroleum ausgeschiedenen Nitroderivate habe ich in zwei Farbstoffe übergeführt, von denen einer sich als beinahe reines Fuchsin, der andere als ein blauer, schwer auflöslicher Farbstoff — auf Grund vieler Reactionen, ähnlich den violetten Anilinfarbstoffen — herausgestellt hat.

Bei näherer Untersuchung des Petroleums hat sich herausgestellt, dass unter den aromatischen Kohlenwasserstoffen vorzüglich Benzol und Paraxylol vorkommen, welche ich in grösseren Quantitäten aus-

¹⁾ Kosmos, Lwów 1885, p. 323—332.