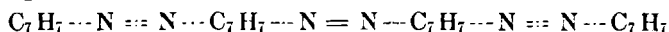
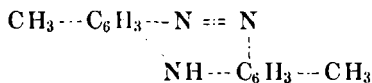


Bei der Annahme einer Amidogruppe ist der Oxydationsvorgang viel schwerer zu deuten; man kann annehmen, dass 2 Moleküle der Azoverbindung je 2 Atome Wasserstoff verlieren, wodurch eine Verbindung:



entstehen würde, welche aber weder farblos noch beständig gegen Reductionsmittel sein dürfte.

Es wäre weiter möglich, dass die Oxydation sich auf ein Wasserstoffatom des Amids und ein Wasserstoffatom des Benzolrestes erstreckte, wodurch ein Körper:



entstehen würde, welcher schon eine gewisse Beständigkeit gegenüber Reductionsmitteln zeigen könnte.

Ich behalte mir weitere Versuche zur Entscheidung dieser Fragen vor und werde dann auch die Chrysoïdine und andere Azoverbindungen, namentlich solche der Parareihe in den Kreis der Untersuchung ziehen.

Auch Diazoamidoverbindungen sollen der Oxydation unterworfen werden, da nach vorläufigen Versuchen einige derselben in kalter essigsaurer Lösung mit Chromsäure oxydirt werden können, ohne dass Stickstoffentwicklung eintritt.

611. Alfred Einhorn: Ueber einen Aldehyd der Chinolinreihe.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Labor. der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. November.)

Mit Versuchen zur Darstellung der Chinolinaldehyde beschäftigt, liess ich vor einiger Zeit Chromylchlorid auf das rohe Chinaldin einwirken, welches der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin zur Herstellung des Chinolingelbs dient und welches nach dem Deutschen Patent No. 28217 aus der festen Base, die bei der Behandlung von salzsaurem Anilin mit Aldehyd entsteht, durch Schmelzen mit Chlorzink bereitet wird. Als Endproduct der Etard'schen Reaction ergab sich dabei eine aus Wasser in prachtvollen Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 73—74°, welche 3 Moleküle

Krystallwasser enthält, die jedoch beim Trocknen leicht abgegeben werden, wobei sich der Schmelzpunkt auf 101.5° erhöht. Das analytische Resultat dieser Substanz führte zu Werthen, die für die Formel $C_{13}H_{13}NO + 3H_2O$ passen.

	Ber. für $C_{13}H_{13}NO + 3H_2O$		Gefunden		
	H_2O	21.34			21.53 pCt.
	Ber. für $C_{13}H_{13}NO$		Gefunden		
C	78.39	78.39	78.07	78.84	pCt.
H	6.53	6.07	6.37	6.37	— „
N	7.03	—	—	—	7.52 „

Die vorliegende Verbindung, welche nicht der erwartete α -Chinaldin-aldehyd ist, entsteht in so geringer Menge, dass es sehr wahrscheinlich erscheinen musste, dass sie irgend einer Beimengung des Rohchinaldins ihre Bildung verdankt. Dem ist in der That so, es finden sich nämlich in den über 239° siedenden Antheilen des rohen Chinaldins noch Homologe desselben vor, von denen ich durch sorgfältige fractionirte Destillation nur zwei isolirt habe.

Die eine dieser Basen, welche gegen 245° siedet, ist unzweifelhaft ein Dimethylchinolin, da sie ein in prächtigen Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz vom Schmelzpunkte 238° giebt, in welchem 27.2 pCt. Platin gefunden wurden, das ist genau die Menge, welche die Theorie vorschreibt; die andere Base vom ungefähren Siedepunkt 265 — 273° halte ich vorläufig für ein Tetramethylchinolin, weil sie ein Platindoppelsalz liefert, welches 25.24 pCt. Platin enthält, während man der Theorie nach 25.25 pCt. Platin erwarten sollte. Diese Base kann man aus dem bis 280° siedenden Rohchinaldin auch dadurch isoliren, dass man die alkoholische Lösung desselben mit Schwefelsäure und Aether versetzt, wobei nur das Tetramethylchinolin in Lösung bleibt, während die anderen Basen als saure Sulfate ausgefällt werden.

Das Tetramethylchinolin hat sich als die Muttersubstanz der Verbindung $C_{13}H_{13}NO + 3H_2O$ erwiesen, welche demnach als ein Trimethylchinolin-aldehyd anzusprechen ist, eine Auffassung mit der ihr chemisches Verhalten in vollem Einklang steht. Sie löst sich nämlich in Säuren mit Leichtigkeit auf, liefert Reactionsproducte sowohl mit Hydroxylamin (Schmelzpunkt 203°) als mit Phenylhydrazin (Schmelzpunkt 207°) und geht bei der Behandlung mit ammoniakalischer Silberlösung unter Bildung eines prächtigen Silberspiegels in eine Säure über, welche in wohlausgebildeten Nadelchen krystallisirt und bei 224° schmilzt.

Durch diese vorläufige Mittheilung möchte ich mir lediglich das Recht wahren, die mit aller Reserve als Tetramethylchinolin bezeichnete Base und den daraus entstehenden Aldehyd ungestört weiter

studiren zu können, Arbeiten, welche mir sehr erleichtert werden durch die Liberalität, mit der die Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin mir das für diese Untersuchung nöthige Material zur Verfügung gestellt hat, wofür ich derselben auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

München, den 15. November 1885.

612. Georg W. A. Kahlbaum: Ergiebt die statische und die dynamische Methode der Dampfspannungsmessung verschiedene Resultate?

(Eingegangen am 26. November.)

Auf S. 2855 dieser Berichte machen die HHrn. Prof. W. Ramsay und Dr. S. Young Mittheilung über die »wahre Beziehung zwischen Druck und Siedetemperatur der Flüssigkeiten« und erklären, da die von mir mitgetheilten Zahlen¹⁾ mit von ihnen gewonnenen nicht übereinstimmen und sich in eine neue, von ihnen zum Schluss der Mittheilung skizzirte Theorie nicht recht einfügen zu wollen scheinen, dieselben kurzweg für »werthlos«. Die Herren Verfasser glauben ihren Ausspruch im Wesentlichen durch ein gutes Uebereinstimmen ihrer Zahlen mit von Regnault gefundenen zu stützen.

Es wäre, meine ich, Pflicht der HHrn. Verfasser gewesen, genau anzugeben, auf welche Weise sie zu ihren Zahlen gelangt sind. Die HH. haben das leider versäumt, und ich befinde mich in der schlimmen Lage, meine Vertheidigung zum Theil auf dem schwankenden Grund der Annahme aufbauen zu müssen, der Annahme, dass die von ihnen a. a. O. mitgetheilten Zahlen mit dem gleichen Apparat gewonnen sind, den sie in dem Chem. Soc. Journ. No. 266, pag. 42, Januar 1885 beschreiben und der dann allerdings ein Nichtübereinstimmen ihrer Zahlen mit den meinigen nicht nur erklärt, sondern geradeaus einen schlagenden Beweis für meine Ansichten abgiebt. Zu der Annahme halte ich mich deshalb berechtigt, weil die HH. Verfasser die genannte Abhandlung

¹⁾ Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen. Studien und Vorarbeiten von Georg W. A. Kahlbaum. Leipzig, J. A. Barth, 1885. Es wäre wünschenswerth gewesen, die HH. Verfasser hätten für ihre Beurtheilung nicht die Auszüge in diesen Berichten, sondern diese ausführlichere Bearbeitung benützt.