

497. Ernst Bornemann: Notiz über die Skraup'sche Chinolinsynthese.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. I. No. DCLXI.]

(Eingegangen am 10. August.)

Bei Anwendung der Skraup'schen Chinolinsynthese auf die isomeren Nitraniline gelang es La Coste, aus dem Ortho- und Paranitranilin¹⁾ die entsprechenden Nitrochinoline zu gewinnen, während das Metanitranilin ein abweichendes Verhalten zeigte. Dasselbe bildet, gleich dem *m*-Phenylendiamin²⁾, beim Kochen mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure Phenanthrolin, C₁₂H₈N₂, und in geringer Menge Oxyphenanthrolin. La Coste fand es zwar auffallend, dass die Nitrogruppe nur in der Metastellung befähigt wäre, Phenanthrolin zu bilden, konnte jedoch Ortho- und Paranitranilin trotz speciell zu diesem Zweck angestellter Versuche nicht in die entsprechenden Phenanthroline überführen. Bei Darstellung grösserer Mengen *p*-Nitrochinolins mittelst dieser Reaction ist es mir gelungen, eine kleine Quantität, aus 50 g *p*-Nitranilin circa 2.5 g, des Pseudophenanthrolins zu isoliren, eine Base, die schon von Skraup und Vortmann³⁾ aus reinem *p*-Phenylendiamin durch Kochen mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure dargestellt worden ist.

Die Stellung der Nitrogruppe ist demnach für die Bildung von Phenanthrolinen nicht Ausschlag gebend, und man kann wohl annehmen, dass auch *o*-Nitranilin in gleicher Weise reagiren werde.

Die Eigenschaften des von mir aus *p*-Nitranilin gewonnenen Körpers stimmen mit denjenigen des von Skraup und Vortmann aus reinem *p*-Phenylendiamin erhaltenen Pseudophenanthrolins vollständig überein. Er zeigt denselben Schmelzpunkt 173°, dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel, d. h. er ist in Alkohol, Chloroform, heissem Wasser und verdünnten Säuren leicht, in Aether, kaltem Benzol und kaltem Wasser schwer löslich, giebt das charakteristische Chromat und Platinat und bildet mit Wasser gleichfalls ein in dicken Nadeln krystallisirendes, äusserst leicht verwitterndes Hydrat.

Das Platinsalz, C₁₂H₈N₂(HCl)₂PtCl₄ + 2¹/₂H₂O, verlangt 30.67 pCt. Platin; gefunden wurden 30.66 pCt.

Die Isolirung dieser Base aus dem bei der Darstellung von *p*-Nitrochinolin erhaltenen Reactionsproduct bietet keine besondere Schwierig-

¹⁾ La Coste, Diese Berichte XVI, 669.

²⁾ Skraup und Vortmann, Monatshefte für Chemie 3, 570; Diese Berichte XV, 2378.

³⁾ Skraup und Vortmann, Monatshefte für Chemie 4, 569; Diese Berichte XVI, 2520.

keit. Nachdem das Reactionsproduct aus siedendem Wasser umkrystallisirt worden ist, wird es in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht und das *p*-Nitrochinolin aus der abfiltrirten, fast farblosen Lösung durch Wasser gefällt. Beim Erkalten der eingeeengten Mutterlauge fällt noch etwas *p*-Nitrochinolin, welches entfernt wird. Aus der nunmehr resultirenden Flüssigkeit krystallisirt nach einiger Zeit das Hydrat des Pseudophenanthrolins in gefärbten, dicken Nadeln aus, die sich in alkoholischer Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärben lassen.

498. W. Markwald: Ueber das Methylthialdin.

[Aus dem I. Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin No. DCLXII.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor einigen Wochen¹⁾ habe ich der Gesellschaft von der Darstellung des gewöhnlichen Thioacetaldehydes Mittheilung gemacht und die Beobachtung erwähnt, dass dieser, wie er mit Ammoniak Thialdin liefert, so auch mit anderen Aminen analoge Verbindungen einzugehen scheine. Ich habe nunmehr das Product der Einwirkung des Methylamins auf Thioacetaldehyd eingehender studirt.

Versetzt man den rohen Thioaldehyd, wie er beim Sieden der wässrigen Rhodanthialdinlösung übergeht, mit einer wässrigen Lösung von Methylamin, so bildet sich unter starker Erwärmung ein farbloses Oel, welches beim Reiben mit einem Glasstabe zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Die Substanz, die aus Alkohol in 1—2 cm langen Nadeln krystallisirt, schmilzt bei 79°. Durch die Analyse wurde die Zusammensetzung $C_7H_{15}NS_2$ erwiesen:

	Berechnet	Gefunden
C	47.46	47.42 pCt.
H	8.49	8.47 »
S	35.69	36.16 »
N	8.10	7.91 »

Es liegt also, wie zu erwarten war, das Methylthialdin vor. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heissem sowie in Aether sehr leicht löslich und zeigt in Lösung schwach alkalische Reaction. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich unter

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1826.