

Das salzsaure Salz ist wasserfrei.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O, HCl$
Cl	15.1	15.1 pCt.

Dass die Substanz in der That als *p*-Nitrosodiphenylamin betrachtet werden muss, ergibt sich aus ihrer Spaltung in *p*-Nitrosophenol und Anilin beim Kochen mit Natronlauge.

Die geschilderten Thatsachen laden nach mancher Richtung hin zur Untersuchung ein. Wir beabsichtigen zunächst einige Nitrosamine der Pyridin-, Chinolin- und Naphtalinreihe zu studiren, um zu sehen, ob auch bei diesen Körpern eine analoge Umwandlung zu erzielen ist. Ferner haben wir bereits Nitrosophenylhydrazin untersucht; dasselbe giebt jedoch beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure ganz glatt Diazobenzolimid. Ferner haben wir das von dem Einen von uns¹⁾ entdeckte Nitrosoacetanilid, sowie das von Schwebel²⁾ erhaltene Nitrosophenylglycin in Angriff genommen. Eigenthümlich ist das Verhalten von Nitrosobenzylanilin gegen alkoholische Salzsäure. Anscheinend geht nämlich die Reaction in derselben Weise vor sich, wie bei den Nitrosaminen der Alkylaniline, insofern sich nämlich ein rothgelbgefärbtes salzsaures Salz abscheidet, welches sowohl durch Wasser, wie durch Alkalien oder Säuren erhebliche Mengen von Benzaldehyd liefert. Es muss also hierbei eine weitere Complication eingetreten sein.

Auch bei dieser Arbeit wurden wir von Hrn. Dr. S. Hegel auf's Beste unterstützt.

Erlangen und Biebrich a/Rh.

626. L. Reher: Ueber α - und γ -Aethylchinolin.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 25. November: mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg habe ich die bisher noch nicht beschriebenen α - und γ -Aethylchinoline dargestellt, indem die von Hrn. Prof. Ladenburg angegebene allgemeine Methode zur Darstellung alkylsubstituierter Pyridinbasen jetzt auch zur Synthese entsprechender Chinolinbasen angewandt wurde.

¹⁾ Diese Berichte IX, 463.

²⁾ Diese Berichte XI, 1132.

Chinolinjodäthylat wurde zwei Stunden auf 280—290° erhitzt und aus dem harzartigen, mit Salzsäure versetzten Product zunächst durch Einleiten von Wasserdampf Kohlenwasserstoff gewonnen, der weiter unten beschrieben werden soll. Dann wurde mit Kalilauge übersättigt, wieder destillirt, die mit den Wasserdämpfen übergehende Base dem Wasser durch Aether entzogen, in ätherischer Lösung mit Kali getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge sott von 240—280° und konnte von wenig regenerirtem Chinolin durch Fractioniren leicht getrennt werden. Dagegen liessen sich die beiden isomeren Aethylchinoline, welche in der übrigen Menge vermuthet wurden, auf diesem Wege nicht vollständig von einander trennen, denn selbst nach mehr als dreissigmaligem Fractioniren zeigte sich nur eine geringe Anhäufung bei den Fractionen 255—260° und 270—275°. Es wurden daher diese Fractionen näher untersucht, nachdem Bemühungen, die reinen Basen aus den Quecksilberdoppelsalzen wieder abzuscheiden, zu keinem befriedigenden Resultat geführt hatten.

α-Aethylchinolin.

In dem niedriger siedenden Antheil der Fraction 255—260° konnte von vornherein α-Aethylchinolin vermuthet werden.

Zwei Analysen, mit 0.1522 und 0.1552 g der mit Kali getrockneten Base ausgeführt, lieferten folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_9H_6NC_2H_5$
C	83.85	84.09	84.09 pCt.
H	7.55	7.52	7.01 »

Die Base ist sehr hygroskopisch und muss längere Zeit mit Kali getrocknet werden, bevor sie sich zur Analyse eignet. Sie ist eine farblose Flüssigkeit von chinolinartigem Geruch, die sich wenig in Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst und am Licht sich bald röthlich färbt. Sie scheint in der Kälte nicht zu erstarren, denn in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether wurde sie nur zähflüssig. Das Chlorhydrat und das salpetersaure Salz der Base wurden erst nach langem Stehen über Schwefelsäure in krystallinischem Zustande erhalten. Beide bilden weisse Krystallmassen, die in Wasser sehr leicht löslich sind und an der Luft schnell zerfliessen.

Dagegen liefert das Chlorhydrat eine Anzahl schwerlöslicher, schön krystallisirender Doppelsalze.

Das Quecksilberdoppelsalz wird aus heissem Wasser oder Alkohol in langen, feinen, weissen Nadeln, vom Schmelzpunkt 118.0° erhalten.

Analysen desselben:

	Gefunden		Ber. für $C_{11}H_{11}N \cdot HCl, HgCl_2$
C	28.10	28.23	28.04 pCt.
H	2.05	2.09	2.06 »
Hg	43.45	43.09	43.05 »

Das Platindoppelsalz bildet, aus fast concentrirter Salzsäure umkrystallisirt, derbe, tafelförmige Krystalle, die unter Aufschäumen bei 190° schmelzen.

0.4313 g des bei 100° getrockneten Salzes ergab 27.01 pCt. Platin.

Die Formel $(C_9H_6N_2C_2H_5HCl)_2PtCl_4$ verlangt 27.10 pCt. Platin.

Mit Goldchlorid wurden aus heisser concentrirter Salzsäure schöne, kanariengelbe Nadeln erhalten, die bei 142° schmelzen.

Eine Goldbestimmung mit 0.2573 g des Salzes ergab 49.3 pCt. Gold.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NHCl(AuCl_3)_2$

Au 49.4 pCt.

Das Zinndoppelsalz wurde aus wenig verdünnter Salzsäure in weissen Krystalldrusen erhalten.

Eine Zinnbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_{11}NHCl)_2SnCl_2 + 2H_2O$
Sn	19.12	19.28 pCt.

Das Pikrat erhält man in prachtvollen, langen, gelben Nadeln aus heissem Wasser oder Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 146 bis 147° .

Zwei Analysen brachten folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{11}NC_6H_5(NO_2)_3OH$
C	53.26	53.21	52.85 pCt.
H	3.80	4.05	3.63 »

Das Chromat und das Zinkdoppelsalz wurden in Gestalt schwerlöslicher, rother Oeltropfen erhalten, die selbst nach wochenlangem Stehen und in einer Kältemischung nicht erstarrten. Das α -Aethylchinolin unterscheidet sich hierdurch wesentlich vom Chinolin, für welches die beiden vorerwähnten Salze besonders charakteristisch sind.

Oxydation.

Befand sich in der vorliegenden Base die Aethylgruppe wirklich in der α -Stellung, so musste bei der Oxydation mit Chromsäure die Chinaldinsäure entstehen, da zu erwarten war, dass, ebenso wie beim β -Aethylchinolin, nur die Aethylgruppe von der Chromsäure angegriffen werden würde. Der Versuch bestätigte dies.

Die Base wurde nach dem von Riedel¹⁾ für die Oxydation von β -Aethylchinolin angegebenen Verfahren oxydirt, und die entstandene Säure in das Kupfersalz verwandelt. Infolge ungenügenden Auswaschens des Kupfersalzes war die Säure nach dem Zerlegen desselben mit Schwefelwasserstoff noch an Schwefelsäure gebunden. Beim Eindampfen der Lösung wurde das schwefelsaure Salz in grossen breiten Krystallen erhalten, die in Wasser sehr leicht löslich waren. Es wurde nun das Platindoppelsalz dargestellt, welches sich als identisch mit dem der Chinaldinsäure erwies. Es krystallisirt in braunen, derben Tafeln, die bei 100° leicht Krystallwasser abgaben und zu einem Pulver zerfallen.

Die Platinbestimmung, mit 0.1964 g des getrockneten Salzes ausgeführt, ergab 25.54 pCt. Platin.

Die Formel $(C_{10}H_7NO_2HCl)_2PtCl_4$ verlangt 25.75 pCt. Platin.

Bei der geringen Menge des Materials konnte leider die Säure selbst nicht dargestellt werden, indessen wurde die Aehnlichkeit ihrer Salze mit denjenigen der Chinaldinsäure noch durch folgende Versuche erwiesen. Mit Pikrinsäure entstand ein in gelben, zusammenge wachsenen Nadeln krystallisirendes Salz; mit salpetersaurem Silber seidenglänzende Nadeln; mit Chromsäure ein krystallinisches Pulver und mit Salzsäure weisse Nadeln. Es ist demnach mindestens sehr wahrscheinlich, dass bei der Oxydation Chinaldinsäure entstanden war, dass also die oxydirte Base α -Aethylchinolin war.

Reduction.

5 g α -Aethylchinolin wurden 6 Stunden mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnt, mit Kali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Aethers wurde eine Base vom Siedepunkt 259—263° erhalten.

0.2151 g der mit Kali getrockneten Base lieferten bei der Verbrennung 0.1808 g Wasser und 0.6470 g Kohlensäure.

Das Tetrahydro- α -Aethylchinolin $C_{11}H_{15}N$ verlangt:

	Gefunden	Berechnet
C	82.04	82.00 pCt.
H	9.34	9.32 %

Die reducirte Base unterscheidet sich vom α -Aethylchinolin nicht durch Aussehen und Geruch, wohl aber durch ihre Salze.

Das Chlorhydrat krystallisirt in weissen Nadeln, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, aber durchaus luftbeständig sind, während das salzsaure Salz des α -Aethylchinolins an der Luft

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1613.

schnell zerfliesst. Platinchlorid erzeugt in seiner Lösung einen braunrothen, amorphen, voluminösen Niederschlag. Mit Chromsäure wurde ein ähnlicher dunkler Niederschlag erhalten. Quecksilberchlorid und Zinkchlorid fällten Doppelsalze ölig, die nicht erstarrten.

Kaliumnitrit erzeugte zuerst eine purpurrothe Färbung, worauf sich eine Nitrosoverbindung in schweren, braunrothen Tropfen abschied, die allmählich krystallinisch wurden. Eisenchlorid erzeugt in den Salzlösungen der Base blutrothe Färbung.

γ -Aethylchinolin.

Der zwischen 270° und 275° siedende Antheil bestand der Hauptmenge nach aus γ -Aethylchinolin, enthielt aber, wie die Analyse ergab, noch Beimengungen eines Diäthylchinolins, welches auch durch das Quecksilberdoppelsalz nachgewiesen wurde.

Eine mit 0.1746 g ausgeführte Analyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden		Berechnet	
		für $C_{11}H_{11}N$, für $C_9H_5N(C_2H_5)_2$	
C	84.26	84.09	84.31 pCt.
H	7.90	7.01	8.11 »

Die Base gleicht im Aussehen und Geruch vollständig der α -Verbindung, und auch ihre Salze zeigen grosse Aehnlichkeit mit denen des α -Aethylchinolins, haben jedoch durchweg einen höheren Schmelzpunkt.

Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich und zerfliesst an der Luft. Es bildet weisse Krystalle. Das Nitrat ist ebenfalls leicht löslich und wurde aus wenig Alkohol in weissen, sich leicht braun färbenden, aber luftbeständigen Nadeln vom Schmelzpunkt 115.5° erhalten.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 12.21 pCt. Stickstoff.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NHNO_3$

N 12.73 pCt.

Mit Quecksilberchlorid bildet das Chlorhydrat ein in heissem, salzsäurehaltigen Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig lösliches Doppelsalz, welches in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 154° krystallisirt.

Gefunden		Ber. für $C_{11}H_{11}NHClHgCl_2$
Hg	43.17 42.81	43.05 pCt.
N	2.801 —	3.01 »

Das Platindoppelsalz scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorhydrats erst nach einigen Tagen vollständig in körnigen Krystallmassen ab. Aus heisser concentrirter Salzsäure wird es in schönen, braunen, blätterartigen Krystallen erhalten, die bei 100° getrocknet ihren Glanz nicht verlieren und kein Krystallwasser enthalten. Das Salz schmilzt bei 204° unter Aufschäumen.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{11}NHCl_2)PtCl_4$
Pt	26.8	27.10 pCt.

Das Pikrat krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in langen, gelben Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 178—180°

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}NC_6H_2(NO_2)_3OH$
C	53.11	52.85 pCt.
H	3.80	3.64 »

Das Goldsalz wurde aus heisser concentrirter Salzsäure in gelben, feinen Nadeln erhalten. Eine Goldbestimmung ergab Zahlen, welche annähernd für die Formel $C_{11}H_{11}NHCl(AuCl_3)_2$ stimmten.

Das Jodmethylat entstand durch Erhitzen molecularer Mengen der Componenten auf 100°. Es bildet gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 149°.

Das Chromat wurde als schweres, nicht erstarrendes Oel erhalten.

Oxydation.

Die Oxydation wurde in derselben Weise, wie bei dem α -Aethylchinolin ausgeführt, die entstandene Säure schliesslich in das Silbersalz übergeführt und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Eindampfen der Lösung schieden sich kleine, seidenglänzende Krystallgruppen aus, die beim Trocknen unter Wasserabgabe ihren Glanz verloren und bei 249—250° schmolzen.

Bei der Elementaranalyse lieferten 0.1307 g 0.3345 g Kohlensäure und 0.0482 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2$
C	69.79	69.37 pCt.
H	4.10	4.05 »

Mit essigsaurem Kupfer wurde das für die Cinchoninsäure charakteristische Kupfersalz in violetten Tafeln erhalten. Der Schmelzpunkt der Säure und die Analyse beweisen ausserdem zur Genüge, dass Cinchoninsäure vorlag, dass also in der oxydirten Base die Aethylgruppe die γ -Stellung einnimmt.

Reduction des γ -Aethylchinolins.

Es wurde dasselbe Verfahren eingeschlagen, wie bei der Reduction des α -Aethylchinolins. Die so gewonnene Base sott zwischen 271° und 275°.

Das Chlorhydrat konnte nicht krystallinisch erhalten werden; in seiner Lösung erzeugte Platinchlorid einen braunen amorphen Niederschlag. Auf Zusatz von Kaliumnitrit schied sich eine Nitroverbindung in dunkelrothen Oeltropfen ab. Eisenchlorid erzeugte in den Salzlösungen eine blutrothe Farbenreaction.

γ -Aethylchinolinsulfonsäure.

γ -Aethylchinolin wurde mit der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure zunächst im Wasserbad, dann im Oelbad auf 200° und, da beides nicht zum Ziel führte, endlich noch 10 Stunden auf dem Sandbad bis 260° erhitzt. Als dann ein Tropfen des Gemenges mit Kalilauge keine Trübung mehr erzeugte, wurde dasselbe in viel Wasser gegossen, mit kohlsaurem Baryt übersättigt und aus dem Filtrat das Barytsalz der Sulfosäure durch Eindampfen gewonnen. Nachdem der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt war, schied sich aus dem heissen Filtrat die Sulfosäure als schneeweisses, feines, krystallinisches Pulver aus, welches sofort analysenrein war. Eine Schwefelbestimmung mit 0.2077 g ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}NSO_3H$
S	13.76	13.50 pCt.

Im Schmelzpunktapparat war die Säure bei 315° noch nicht geschmolzen. In Alkohol ist sie unlöslich, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, aus welchem sie sich in feinen glänzenden Nadeln ausscheidet.

Das Baryum-, Calcium- und das Silbersalz bilden feine, weisse Krystalle.

In den höchsten, über 280° siedenden Fractionen des durch Erhitzen von Chinolinjodäthylat gewonnenen Basengemenges konnte noch ein Diäthylchinolin durch das Quecksilberdoppelsalz nachgewiesen werden. Letzteres wurde nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen, sammetweichen Krystallen vom Schmelzpunkt 116° erhalten. Eine Quecksilberbestimmung, mit 0.4294 g des Salzes ausgeführt, ergab 41.00 pCt. Quecksilber.

Berechnet für $C_9H_5N(C_2H_5)_2HClHgCl_2$
Hg 40.6 pCt.

Wie schon bemerkt, wurden ausser den Chinolinbasen als Erhitzungsproduct des Chinolinjodäthylats in geringen Mengen auch Kohlenwasserstoffe erhalten, deren Ausbeute übrigens mit Erhöhung der Temperatur erheblich vermehrt wurde. Sie wurden bei der Destillation in drei Fractionen getrennt, die von 210°—240°, von 240°—260° und von 260°—275° übergangen. Schon beim Destilliren der Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf hatte sich ein starker Geruch nach Naphtalin bemerkbar gemacht. Bald schieden sich in der Fraction 210—240° weisse Krystalle aus, die höchst wahrscheinlich aus Naphtalin bestanden, aber leider bei dem Versuch sie umzukrystallisiren verloren gingen. In dem noch übrigen Theil der Fraction, der starken Naphtalingeruch

zeigte, lag offenbar ein Gemisch von Naphtalin mit andern Kohlenwasserstoffen vor. Mit Pikrinsäure wurden gelbe Nadeln erhalten, welche annähernd den Schmelzpunkt der Molekülverbindung von Naphtalin mit Pikrinsäure zeigten. Es scheint also unter Einwirkung der hohen Temperatur das Chinolin in Naphtalin übergeführt zu sein. Die höheren Fractionen der Kohlenwasserstoffe wurden nicht näher untersucht.

Kiel, Universitätslaboratorium.

627. C. E. Merck: Zur Kenntniss des Ecgonins.

[Mittheilung aus dem chemischen Instiut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 25. November.)

Zur vollkommenen Kenntniss der Constitution des Cocains ist es nöthig, die des Ecgonins festzustellen.

Es liegt nahe das Ecgonin, $C_9H_{15}NO_3$ von einem, dem Tropin isomeren Körper abzuleiten, in der Weise, dass man sich ein Wasserstoffatom des Tropins durch Carboxyl ersetzt denkt:



Nach den Angaben von Calmels und Gossin¹⁾ zersetzt sich Ecgonin bei der Destillation mit Barythydrat derart, dass sich ein Oel bildet, dessen Platinsalz die Formel $(C_8H_{15}NOHCl)_2PtCl_4$ hat, und das bei weiterer Destillation mit Barythydrat in Aethylamin und ein stickstoffreies Oel zerfällt, während das Barythydrat Kohlensäure aufnimmt. Dies veranlasst sie, das Ecgonin als ein carboxylirtes Isotropin, und Isotropin als methoxylirtes Aethyltetrahydropyridin anzusehen.

Da seit $1\frac{1}{2}$ Jahren keine weiteren Mittheilungen erfolgt sind, hielt ich es für erlaubt, angeregt durch diese Arbeit, nachfolgende Versuche auszuführen:

Bei der Destillation von Ecgonin mit nahezu trockenem Barythydrat ging eine flüchtige Base über, während der Baryt Kohlensäure aufnahm. Die flüchtigen Theile wurden in einer mit Salzsäure gefüllten Vorlage aufgenommen, die salzsaure Lösung von einer braunen, unlöslichen Schmiere abfiltrirt, mit Thierkohle gereinigt, eingeengt und in ein Platindoppelsalz mit wohl ausgebildeten Krystallen übergeführt. Die Analyse dieses Salzes gab, abweichend von Calmels' und

¹⁾ G. Calmels und A. E. Gossin: »Sur la constitution chimique de la cocaine«, *Compt. rend.* 100, 1143—1146.