

abgeschiedenen Producte bezüglich ihrer Löslichkeit und ihres Vermögens das Licht abzulenken noch vollkommen mit dem ursprünglich in der Pflanze enthaltenen Product übereinstimmen oder ob nicht die so entstandene Modification noch mehr dem Inulin ähnelt, bzw. damit identisch ist. Versuche, welche ich nach dieser Richtung in Aussicht genommen hatte, werde ich, augenblicklich mit anderen Arbeiten beschäftigt, in allernächster Zeit leider nicht ausführen können und möchte daher, um etwaige, unsere Kenntnisse fördernde Arbeiten anderer Fachgenossen nicht aufzuhalten, auch für mich keinerlei Vorbehalt bezüglich der Weiterführung der mitgetheilten Beobachtungen an die vorstehenden Bemerkungen knüpfen.

#### 64. Eug. Lellmann und H. Reusch: Ueber Pseudochinolinanitril.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen, von E. Lellmann.]

(Eingegangen am 30. Januar.)

Im Anschluss an die Pseudochinolinanasulfonsäure und die Pseudochinolinanacarbonsäure, welche der Eine von uns entdeckt hatte<sup>1)</sup>, schien es wünschenswerth, auch das zwischen beiden stehende Nitril näher zu untersuchen, welches bereits von Lellmann und Lange im rohen Zustande dargestellt, aber sogleich zur Carbonsäure verseift wurde.

Wir haben das wohlgetrocknete Natriumsalz der Pseudochinolinanasulfonsäure mit überschüssigem Cyankalium im Luftbade und im Vacuum erhitzt und ein sogleich erstarrendes hellgelbes Destillat von Cyanchinolin erhalten. Krystallisirt man dieses Rohmaterial wiederholt aus ungefähr 50 procentigem Alkohol um, so gewinnt man farblose feine Nadeln der reinen Verbindung, welche nach schnellem Entfernen aller Mutterlauge durch Abpressen glatt bei 70° schmelzen. Lässt man die Verbindung nach dem Abpressen nur eine halbe Stunde an der Luft bei Zimmertemperatur liegen, so beginnt schon ein Entweichen von Krystallwasser, wie sich am Trübwerden der Krystalle leicht erkennen lässt; der Schmelzpunkt steigt hierbei allmählich auf

<sup>1)</sup> Lellmann, diese Berichte XX, 2172. Lellmann und Alt, Ann. Chem. Pharm. 237, 307. Lellmann und Lange, diese Berichte XX, 1446, 3084.

74.5° und bleibt hierselbst, wie wir durch fünftägiges Beobachten nachgewiesen haben, constant. Bringt man diese Substanz aber mehrere Stunden über Schwefelsäure, so erhöht sich der Schmelzpunkt auf 89° und bleibt dort stehen, auch wenn man die Verbindung vorher auf dem Uhrglase schmilzt und wieder erstarren lässt.

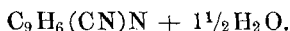
Die Bestimmung des Wassergehaltes des Nitrils ist nicht ganz einfach, da es im lufttrocknen Zustande äusserst unbeständig ist; so kann eine Menge von einigen Grammen auf einer Stelle noch nicht trocken sein, während an einer anderen die sehr leicht erkennbare Verwitterung schon eingetreten ist. Man muss daher die aus der Flüssigkeit herausgenommenen Nadeln möglichst schnell abpressen und dann sogleich der Wasserbestimmung unterwerfen. Dass sich hierbei kleine Differenzen ergeben können, ist selbstverständlich, da man, wenn das Abpressen nicht lange genug fortgesetzt wurde, zuviel, andererseits wenn man die Probe zur Bestimmung zu spät entnahm, zu wenig Wasser finden wird. Durch diesen Umstand sind die kleinen Differenzen in den beiden ersten der nachstehenden Wasserbestimmungen veranlasst:

- I. 0.7390 g verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0.1145 g Wasser.  
 II. 0.6205 g ebenso 0.0902 g Wasser.  
 III. 0.4227 g ebenso 0.0637 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden		
für $C_6H_9(CN)N + 1\frac{1}{2}H_2O$		I.	II.	III.
$1\frac{1}{2}H_2O$	14.92	15.49	14.53	15.05 pCt.
		(im Durchschnitt 15.03 pCt.)		

Die entwässerten Proben schmolzen bei 89° und nahmen auch beim Erwärmen auf 40° nicht mehr an Gewicht ab.

Dem wasserhaltigen Pseudochinolinanitril kommt also die Formel zu:



Lässt man das abgepresste wasserhaltige Nitril an der Luft liegen, so tritt nachdem sehr angenähert ein Molekül Wasser entwichen ist, Gewichtsconstanz ein:

0.4375 g Nitril verloren an der Luft 0.0457 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für $C_9H_6(CN)N + 1\frac{1}{2}H_2O$		
$1 H_2O$	9.94	10.45 pCt.

Der Rückstand von der Formel  $C_9H_6(CN)N + \frac{1}{2}H_2O$  schmilzt, wie schon oben erwähnt, bei 74.5° und verliert beim Verweilen über Schwefelsäure den Rest des Wassers.

Die Elementaranalyse der entwässerten Verbindung ergab folgendes Resultat:

0.1512 g lieferten 0.4293 g Kohlendioxyd und 0.0504 g Wasser.

	Berechnet für $C_9H_6(CN)N$	Gefunden
C	77.92	77.43 pCt.
H	3.89	3.70 »

Eine andere Verbrennung, bei welcher die Wasserstoffbestimmung verloren ging, ergab 78.01 pCt. Kohlenstoff.

Das dem Pseudonitril entsprechende Chinolinanitril ist von Bedall und O. Fischer <sup>1)</sup> durch Schmelzen einer von O. Fischer und Riemerschmid <sup>2)</sup> näher beschriebenen Chinolinsulfonsäure mit Cyankalium dargestellt worden und krystallisiert wasserfrei; wenigstens erwähnen die genannten Chemiker, obwohl sie die Substanz aus Wasser umkrystallisierten, Nichts von einem Wassergehalt der Krystalle, und dieser hätte ihrer Aufmerksamkeit (eine Identität beider Nitrile angenommen) bei dem leichten Verwittern nicht wohl entgehen können. Uebrigens ist dasselbe Nitril auch kürzlich von Freydl <sup>3)</sup> aus Anamidochinolin vermittelt der Sandmeyer'schen Reaction dargestellt und in jeder Beziehung als identisch mit dem von Bedall und Fischer erzeugten erkannt worden; Freydl erwähnt, obwohl er ebenso wie wir aus verdünntem Alkohol krystallisieren liess, keinen Krystallwassergehalt.

Es muss das Krystallisieren des von Bedall und Fischer sowie von Freydl dargestellten Nitrils ohne Wasser als Unterscheidungsmerkmal um so mehr Beachtung finden, als der Schmelzpunkt im Vergleich mit unserer entwässerten Verbindung sehr wenig differirt. Das von Bedall und Fischer entdeckte Nitril schmilzt bei 87—88°, und Freydl bestätigt diese Angabe auf 87°, während wir an unserer entwässerten Verbindung 89° beobachteten.

Wie der eine von uns in Gemeinschaft mit G. Lange nachgewiesen hat, geht das Pseudonitril in eine bei 338° schmelzende Chinolinanacarbonsäure über, welche mit der von Schlosser und Skraup aus *m*-Amidobenzoësäure dargestellten Anacarbonsäure nicht identisch ist. Freydl hat nun sein wasserfrei krystallisirendes Nitril verseift und eine Säure erhalten, welche er auf Grund der beobachteten Reactionen für identisch mit der von Schlosser und Skraup entdeckten ansieht. Leider hat Hr. Freydl den immer noch unbekanntem Schmelzpunkt dieser Säure nicht zu bestimmen versucht, sondern sich mit der Beobachtung begnügt, dass seine Verbindung bei 320° noch nicht flüssig wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2574.

<sup>2)</sup> Das. XV, 1979, s. a. Riemerschmid, Inaug.-Diss., München 1883.

<sup>3)</sup> Wiener Monatshefte 8, 581.

Es liegt hier nun schon der dritte Fall einer feineren Isomerie bei *aa*-substituirten Chinolinderivaten vor, und Freydl führt, obwohl er selbst anderer Meinung ist, Beobachtungen an, welche nach unserem Dafürhalten das Vorhandensein eines vierten Beispielen sehr wahrscheinlich machen.

La Coste<sup>1)</sup> hat aus *m*-Chloranilin zwei Chlorchinoline, ein flüssiges und ein bei 32° schmelzendes, gewonnen; von diesen ist das letztere, nach mehrfach beobachteten Schmelzpunktsregelmässigkeiten zu urtheilen, wahrscheinlich das Anachlorchinolin, während die flüssige Verbindung der Metareihe angehört. Freydl hat nun aus Anaamidochinolin ein Chlorchinolin erzeugt, welches ebenfalls bei 32° schmilzt und von ihm deshalb für identisch mit dem von La Coste angesehen wird. Nun erhielt Letzterer aus seinem festen Chlorchinolin ein bei 165° schmelzendes Chromat und ein Nitrochlorchinolin vom Schmelzpunkt 185—186°, während Freydl bei den aus seinem Chlorchinolin in derselben Weise gewonnenen Verbindungen die Fusionspunkte 120° bezw. 140° beobachtete. Liegt hier nicht auf einer Seite ein Irrthum vor, so scheint uns damit eine Verschiedenheit der beiden Chlorchinoline evident erwiesen zu sein, denn die Uebereinstimmung ihrer Schmelzpunkte hat nicht die gleiche Beweiskraft für das Gegentheil, da selbst bei Isomeren schon dieselben Schmelzpunkte beobachtet worden sind<sup>2)</sup>, und gerade die oben angeführte sehr kleine Differenz der Schmelzpunkte der beiden Ananitrile ist ein analoger Fall.

Schliesslich sei noch auf den Unterschied der Beobachtungen La Coste's<sup>3)</sup> und derjenigen von Claus und Kramer<sup>4)</sup> über das *p*-Nitroanilin dargestellte *p*-Nitrochinolin hingewiesen. Ersterer fand, dass diese Verbindung wasserfrei krystallisirt und bei 149—150° schmilzt, während letztere einen Krystallwassergehalt und den Schmelzpunkt der entwässerten Substanz bei 163—164° beobachteten; ausserdem wurde die Löslichkeit in Aether verschieden gefunden.

Es dürfte wohl gewagt sein, diese in einer grösseren Reihe von Beispielen hervortretenden Differenzen auf Beobachtungsfehler zurückzuführen, die sich gerade bei Derivaten des Chinolins in sehr auffälliger und wenig wahrscheinlicher Weise gehäuft hätten; man wird vielmehr, solange nicht Thatsachen dagegen sprechen, zweckmässig entweder an der früher gegebenen Erklärung dieser Isomerie-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2940.

<sup>2)</sup> Vergl. Wachendorff, Ann. Chem. Pharm. 185, 275; Lellmann, diese Berichte XVII, 534.

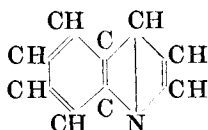
<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 669.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 1245.

erscheinungen festhalten, welche die Möglichkeit einer verschiedenen Constitution des Pyridinringes in Chinolinderivaten ins Auge fasste:



oder man wird unter Adoptirung der folgenden Constitutionsformel für das Chinolin:



die Isomerie auf das Vorhandensein des asymmetrischen  $\gamma$ -Kohlenstoffatoms im Pyridinringe zurückführen können.

Wir beabsichtigen übrigens die Versuche von La Coste sowie die von Freydl über das Anachlorchinolin zu wiederholen, um die auf verschiedenen Wegen entstandenen Producte direct mit einander vergleichen zu können.

Ferner haben wir gefunden, wie demnächst ausführlicher mitgetheilt werden soll, dass das Natriumsalz der Orthochinolinsulfonsäure bei der Destillation mit Cyankalium im Vacuum kein Ananitril, sondern glatt Orthocyanchinolin vom Schmelzpunkte  $84^{\circ}$  bildet. Das Chinolinmetanitril soll ebenfalls aus der zugehörigen Sulfonsäure dargestellt werden, welche wir durch Oxydation des aus *m*-Oxychinolin mit Schwefelphosphor oder aus *m*-Amidophenylmercaptan nach Skraup erhältlichen Metachinolinmercaptans zu gewinnen hoffen.

#### 65. Br. Pawlewski: Ueber Einwirkung von Chloraceton auf Diphenylsulfoharnstoff.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Es sind viele Harnstoff- und Sulfoharnstoffderivate bekannt, bei welchen ein oder mehrere Atome Wasserstoff in den Amidgruppen durch Alkohol- oder Säureradicale vertreten sind. Solche Verbindungen werden direct oder indirect ziemlich leicht erhalten. — Es muss angenommen werden, dass der Wasserstoff der Harnstoff- und Sulfo-