

weiteren Molekülen Anilinchlorhydrat in essigsaurer Lösung zu einem Safranin oxydiren. Nimmt man schliesslich die Oxydation der Piperazinbase neben zwei Molekülen von salzsaurem Metatoluyliendiamin vor, so bildet sich ein ziemlich schwerlöslicher, blauer Farbstoff, welcher seine Analogie mit dem Toluylenblau durch den Uebergang in eine rothe Verbindung beim Kochen der salzsauren Lösung zeigt. In diesen Reactionen verhält sich die Piperazinbase dem Amidodimethylanilin ganz ähnlich, aber die Analogie schwindet bei dem Versuche, einen Farbstoff aus der Reihe des Methylenblau zu erzeugen: mit Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff giebt das salzsaure Diamidodiphenylpiperazin nur die Rothfärbung, welche auf Zusatz von Eisenchlorid allein schon erfolgt, aber keinen blauen Farbstoff.

270. Eug. Lellmann und H. Reusch:

Zur Kenntniss des Chinolins und des Tetrahydrochinolins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Nachstehenden mögen einige Beobachtungen, welche wir über Tetrahydrochinolin und Derivate des Chinolins machten, Platz finden.

Verhalten des Tetrahydrochinolins gegen aromatische Halogennitroderivate.

Nachdem von Lellmann und Geller¹⁾ die bemerkenswerthe Reactionsfähigkeit des Piperidins gegen das mit dem aromatischen Kerne verbundene Halogen entdeckt war, schien es nicht ausgeschlossen, dass auch andere, dem Piperidin nahestehende oder homologe Basen sich ähnlich verhalten würden; die bisher ausgeführten Untersuchungen haben diese Erwartungen aber durchaus nicht bestätigt, lassen vielmehr vorläufig wenigstens das Piperidin allein als eine Base von den obenerwähnten Eigenschaften erscheinen.

Als man das Tetrahydrochinolin, welches bei niedrigeren Temperaturen eine erhebliche Beständigkeit gegen *p*-Chlornitrobenzol zeigte, mit dem doppelten Gewicht dieses Körpers 2—3 Stunden im Rohr auf ungefähr 200° erhitzt hatte, enthielt dieses neben einer dunklen, theerigen Masse eine nicht unerhebliche Quantität Wasser. Wir haben

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2279, 2281.

den mit Salzsäure übersättigten Inhalt der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und nachgewiesen, dass kein Chlornitrobenzol mehr vorhanden war; hierauf wurde nach dem Alkalischemachen die Destillation fortgesetzt und in dem übergehenden Oele schon dem Geruche nach ein Gemisch von Chinolin und Tetrahydrochinolin erkannt. Die Trennung beider gelingt leicht, wenn man die saure Lösung mit Alkalinitrit versetzt und das Nitrosotetrahydrochinolin durch Ausschütteln mit Aether entfernt. Aus der wässrigen Flüssigkeit geht nun nach dem Uebersättigen mit Alkali im Dampfströme reines Chinolin über, welches wir durch die Analyse des Platindoppelsalzes identificirt haben. Aus dem harzigen Reste, welcher bei der ersten Destillation mit Wasserdampf zurückgeblieben war, haben wir nichts Charakterisirtes gewinnen können.

Ganz ähnlich waren die Erscheinungen beim Behandeln des Tetrahydrochinolins mit *o*-Bromnitrobenzol. Es ergibt sich somit, dass die Base der Oxydation durch die Nitrogruppe zu leicht zugänglich ist, als dass die Imidogruppe wie die des Piperidins wirken könnte. Dass das Tetrahydrochinolin an Reactionsfähigkeit dem Piperidin weit nachsteht, ergibt sich ferner noch aus seiner Trägheit gegen Brombenzol. Dann sei hier noch bemerkt, dass, wie Hr. W. Otto Müller im hiesigen Institut fand, auch Coniin und α -Methylpiperidin eine im Vergleich zum Piperidin ganz bedeutend herabgesetzte Reactionsfähigkeit gegen aromatische Halogenderivate bekunden. Ob β - und γ -Derivate des Piperidins sich ebenso verhalten, soll noch untersucht werden.

Die Oxydation des Tetrahydrochinolins zu Chinolin durch Nitrobenzol

erfolgt leicht beim Erhitzen beider Agentien im Rohr, ja sie tritt sogar schon ein, wenn beide Substanzen mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht werden, wie man an dem Auftreten von Wassertropfen erkennen kann. Es dürfte dieses der vergleichsweise glatteste Uebergang der Hydroverbindung zum Chinolin sein, eine Reaction, welche durch andere Oxydationsmittel nicht so leicht erreicht wird ¹⁾.

Umlagerung der Pseudochinolinanasulfonsäure in Parachinolinsulfonsäure.

v. Georgevics ²⁾ hat, während wir auch mit Versuchen in derselben Richtung beschäftigt waren, mitgetheilt, dass aus Chinolin beim Sulfoniren mit englischer Schwefelsäure gegen 300° fast nur *p*-Chinolin-sulfonsäure gebildet wird, und dass die Orthosulfonsäure bei un-

¹⁾ Hoffmann und Königs, diese Berichte XVI, 735.

²⁾ Wiener Monatshefte 8, 639.

gefähr 250° durch englische Schwefelsäure sich in das Paraderivat umlagert. Derselbe hält es ferner für sehr wahrscheinlich, dass die Chinolinmetasulfonsäure unter denselben Bedingungen in die Anaisomere verwandelt werde. Diese Vermuthung können wir allerdings nicht absolut widerlegen, für sehr wahrscheinlich wird sie aber nach unserer Beobachtung, dass die Pseudochinolinanasulfonsäure durch englische Schwefelsäure bei 250—300° ebenfalls in Parachinolinsulfonsäure umgelagert wird, nicht mehr gelten können. Die Reaction vollzieht sich leicht und vollständig bei mehrstündigem Erhitzen im Luftbade.

Orthocyanchinolin, $C_8H_5(CN)C_3H_3N$.

O. Fischer und Körner¹⁾ haben beobachtet, dass bei der Destillation des orthochinolinsulfonsauren Alkali mit Cyankalium eine theilweise Umlagerung erfolgt, indem reichliche Mengen Chinolinanitril gebildet werden, und nur dieses wurde von den genannten Forschern im Zustande der Reinheit gewonnen. Früher hatten Bedall und O. Fischer²⁾ das Orthonitril als ein Oel beschrieben, indessen nicht eingehend untersucht. Dass unter den von diesen Autoren eingehaltenen Bedingungen ein reines Orthocyanchinolin nur sehr schwierig dargestellt werden kann, vermögen wir völlig zu bestätigen, da sich der grösste Theil zur Anaisomeren umlagert; hingegen gelingt es leicht, ein reines Orthocyanchinolin zu erzeugen, wenn man die Destillation im Vacuum vornimmt.

Wir haben daher das Natriumsalz der Orthochinolinsulfonsäure mit dem fünffachen Gewicht gepulverten Cyankaliums innig gemischt und das vorher gut getrocknete Gemenge in eine mit Vorlage verbundene Retorte gebracht, die im Lothar Meyer'schen Luftbade erhitzt wurde. Bei einem Druck von wenigen Millimetern ging ein hellgelbes Oel über, welches zum Theil schon im Retortenhalse erstarrte. Nach beendigter Destillation haben wir das Product durch Abpressen von etwas Chinolin befreit und wiederholt aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt, bis die resultirenden weissen Nadelchen den constanten Schmelzpunkt 84° besaßen. Die Verbrennung ergab die Zusammensetzung eines Cyanchinolins.

0.1565 g Substanz lieferten 0.4451 g Kohlendioxyd und 0.0536 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_6N_2$	Gefunden
C	77.92	77.50 pCt.
H	3.89	3.80 »

¹⁾ Diese Berichte XVII, 765.

²⁾ Diese Berichte XV, 684.

Die salzsaure Lösung des Nitrils ergab mit Platinchlorid einen Niederschlag, der aus heissem Wasser in orangegelben Nadeln krystallisirte.

0.2064 g hinterliessen beim Glühen 0.0558 g Platin.

Ber. für $(C_{10}H_6N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$	Gefunden
Pt 27.13	27.03 pCt.

Beim Verseifen des Nitrils mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei 150° erhielten wir die Chinolinorthocarbonsäure vom Schmelzpunkt 187°

271. Lothar Meyer und Karl Seubert: Die Einheit der Atomgewichte.

(Eingegangen am 22. Mai 1889; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Gegen unsere, S. 872 dieser Berichte, veröffentlichte Abhandlung hat im letzten Hefte S. 1021 Hr. W. Ostwald Einwendungen erhoben, welche leicht den Anschein erwecken könnten, als sei die Verschiedenheit unserer Ansichten viel grösser, als sie in Wirklichkeit ist. Wir sehen uns dadurch genöthigt, nochmals kurz auf den Gegenstand zurückzukommen.

Wir sind mit Hrn. Ostwald völlig darin einverstanden, dass für die Praxis der Atomgewichtsbestimmungen die Wollaston-Berzelius'sche Einheit $O = 1$, 10 oder 100 der Dalton-Gmelin'schen $H = 1$ vorzuziehen ist; doch können wir das Bedauern, dass erstere von den Chemikern aufgegeben wurde, nicht theilen, da für alle theoretischen oder philosophischen Betrachtungen die Beziehung auf das weitaus kleinste aller Atomgewichte wesentliche Vorzüge bietet. Da demnach beide Einheiten ihren Werth besitzen, so haben wir in unserer Zusammenstellung der Atomgewichte jedes derselben durch beide Einheiten $O = 1$ und $H = 1$ ausgedrückt, und zwar durchweg im ganzen Buche.

Wir finden auch den Vergleich mit dem Normal-Meterstab und dem legalen Ohm im Ganzen zutreffend; nur sind wir der Ansicht, dass derselbe für uns spricht und nicht für unsere Gegner. Die Physiker haben sich zunächst redlich bemüht, das Meter und das Ohm möglichst genau dem theoretischen Werthe entsprechend herzustellen, und erst als dies nicht mit hinreichender Genauigkeit gelingen wollte, das vorliegende Maass, trotz seiner muthmaasslichen oder nachweisbaren Fehler, angenommen. Genau so sind wir