

schlägt und auch bei den höchsten Verdünnungen ganz langsam und sanft die kritische Stelle der Kugelmündung passirt.

Eine andere Ausführung der Pumpe gestattet den Luftblasen anstatt in die Atmosphäre, in einen zweiten, durch eine Wasserluftpumpe evacuirten Accumulator zu entweichen. Hierdurch wird sowohl ein bequemes Vorpumpen als auch ein noch höheres Vacuum erreicht.

Bei der Anfertigung aller beweglichen Theile aus Metall und Anwendung besonders dazu hergestellter, sehr haltbarer Schläuche ist bei richtiger Justirung ein Zertrümmern der Pumpe gänzlich ausgeschlossen.

---

## 26. St. v. Kostanecki: Ueber die Färbereigenschaften der Nitrosooxychinoline.

(Eingegangen am 3. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In letzter Zeit habe ich wiederholt darauf aufmerksam gemacht<sup>1)</sup>, dass die Nitrosophenole nur dann Farbstoffcharakter besitzen, wenn sie Orthochinonoxime sind.

Wenn auch die Beispiele, welche ich bisher angeführt habe, diesen Satz durchaus bestätigt haben, so erschien es mir doch wünschenswerth, ihn einer noch weiteren experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Es wurden deshalb die Oxime der Chinolinreihe in den Kreis der Untersuchungen über beizenziehende Farbstoffe gezogen und zwar vor der Hand nur solche, deren Chinonoximgruppe sich im Benzolringe befindet.

Zur Zeit, als diese Arbeit angefangen wurde, war nur eins der in Frage stehenden Chinolinoxime bekannt. Es war dies das Nitroso-*p*-Oxychinolin, welches Mathëus<sup>2)</sup> durch Nitrosiren des *p*-Oxychinolins erhalten hatte. Da in der Abhandlung von Mathëus nähere Angaben über den Farbstoffcharakter dieses Körpers fehlen, so nitrosirte ich nach der Vorschrift dieses Chemikers reines *p*-Oxychinolin, wobei ich ein Product erhielt, das aus Alkohol in schönen gelben Nadeln krystallisirte. Im Capillarröhrchen erhitzt, verkohlen diese über 180° allmählich, ohne zu schmelzen.

Ein Färbeversuch zeigte, dass diese Verbindung ein Farbstoff ist, der Eisenbeize grün und Kobaltbeize ziegelroth anfärbt. Die erhal-

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3146, XXI, 3109 und XXII, 1347.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1886.



Ana-Nitroso-*p*-Oxychinolin an, büst jedoch diese Eigenschaft bei fortgesetzter Reinigung immer mehr ein, bis schliesslich der Rückstand — reines Ana-Nitroso-*o*-Oxychinolin — gar keine Färbungen auf gebeizter Baumwolle erzeugt.

Die Einführung der Nitrosogruppe in das *o*-Oxychinolin erfolgt mit grosser Leichtigkeit. Man kann entweder so verfahren, dass man das *o*-Oxychinolin in verdünnter Natronlauge löst, die entsprechende Menge Natriumnitrit zusetzt und das Gemisch in abgekühlte, verdünnte Essigsäure giesst, oder man löst das Oxychinolin in (2 Mol.) verdünnter Salzsäure und setzt allmählich Natriumnitrit hinzu. Im ersteren Falle erhält man die freie Base, im zweiten Falle scheidet sich das Nitrosooxychinolin als Chlorhydrat aus, das mit essigsauerm Natron zerlegt wird.

Das auf beide Arten dargestellte Nitrosoproduct färbt gebeizte Stoffe.

Behufs Reinigung wird es mehrmals in Soda gelöst, und zwar zweckmässig unter Zusatz von einigen Tropfen Eisenvitriollösung, welche den färbenden Bestandtheil als grünen Lack niederschlägt, dann mit Essigsäure gefällt und aus Alkohol mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisirt.

Durch einen Färbeversuch kann man leicht die Reinheit des Ana-Nitroso-*o*-Oxychinolins controlliren. Im Zustande völliger Reinheit färbt es Beizen nicht an. Es krystallisirt aus Alkohol in breiten, dicken Nadeln, die gelblich gefärbt erscheinen. Der Schmelzpunkt liess sich nicht genau bestimmen, da die Substanz sich bereits unter 220° allmählich schwärzt und erst um 245° sich unter Gasentwicklung vollständig zersetzt.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5N_2O_2$
C	61.99	62.07 pCt.
H	3.69	3.44 »
N	16.03	16.09 »

Die Isolirung des färbenden Bestandtheils wird erschwert durch seine Löslichkeit im Wasser; er charakterisirt sich jedoch als ein Orthonitrosophenol. Aus den vom ausgeschiedenen Reactionsproducte abfiltrirten Mutterlaugen lässt es sich, nachdem eventuell freie Mineralsäure durch essigsaueres Natron abgestumpft wurde, durch eine Lösung von Eisenvitriol oder von Kobaltsalzen in Form der für Orthonitroso-Verbindungen charakteristischen Lacke niederschlagen. Man erhält dann im ersteren Falle einen grünen, im zweiten einen braunrothen Lack.

Ana-Amido-Orthooxychinolin,  $C_9H_5N(OH)(NH_2)$ .

Wenn auch Lippmann und Fleissner die Reduction des Nitroso-*o*-Oxychinolins bereits beschrieben haben, so möchte ich doch

meine Resultate hier erwähnen, da ich die Reduction mit dem nicht färbenden Nitroso-product ausgeführt habe.

Das Ana-Nitroso-*o*-Oxychinolin wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, das auskrystallisirte Zinndoppelsalz abgesaugt, in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzint. Nach dem Eindampfen scheidet sich das Chlorhydrat in Form gelber Blättchen ab. Dieselben wurden auf porösem Porcellan getrocknet, alsdann in Wasser gelöst und mit Sodalösung zersetzt. Die Base fällt zum grössten Theile aus; sie wird abfiltrirt, auf porösem Porcellan abgesaugt und aus kochendem Benzol umkrystallisirt. Sie bildet schöne, sternförmig vereinigte Nadelchen, die bei 143° schmelzen und die Zusammensetzung eines Amidooxychinolins besitzen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9N_3O$
N	17.23	17.50 pCt.

Sehr charakteristisch für dieses Amidooxychinolin ist sein Sulfat. Dasselbe wird leicht rein erhalten, wenn man das Chlorid in heissem Wasser löst, Schwefelsäure zufügt und die Lösung mit heissem Alkohol versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das Sulfat in langen Nadeln aus. Dieselben werden nochmals in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Man erhält auf diese Weise fast farblose Nadeln, die bei 110° getrocknet, zwei Moleküle Krystallwasser verlieren.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_9H_9N_3O \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$
H <sub>2</sub> O	12.79	12.44	12.24 pCt.

Das Sulfat des Ana-Amido-*o*-Oxychinolins wurde vor einigen Jahren von Fischer und Renouf<sup>1)</sup> beschrieben. Die Genannten unterliessen es jedoch, den Krystallwassergehalt ihrer Verbindung zu bestimmen.

Ich habe daher zur sicheren Identificirung das Amidooxychinolin auch aus Ana-Azo-*o*-Oxychinolin nach den Angaben von Fischer und Renouf dargestellt. Zu einem Molekül Diazobenzolchlorid wurde 1 Molekül in verdünnter Salzsäure gelöstes *o*-Oxychinolin hinzugesetzt, das Gemisch in verdünnte Natronlauge oder besser in eine Lösung von essigsaurem Natron eingetragen und der ausgeschiedene Farbstoff noch feucht mit Zinnsalz und Salzsäure reducirt.

Durch das schwerlösliche Zinndoppelsalz liess sich das Ana-Amido-*o*-Oxychinolin leicht von dem Anilinsalze trennen. Der oben erwähnten Behandlung unterworfen, lieferte es ein Sulfat, das in allen Eigenschaften mit dem aus dem Nitrosokörper gewonnenen Salze übereinstimmte. Die Krystallwasserbestimmung ergab auch hier Zahlen, die gut auf 2 Moleküle Krystallwasser stimmen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1642.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_9H_9N_2O \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$
H <sub>2</sub> O	12.35	12.48	12.24 pCt.

War schon dadurch die Identität der beiden Amidooxychinoline in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, so wurde doch noch festgestellt, dass sie durch Oxydation mit Kaliumbichromat in der Wärme und Einleiten von schwefliger Säure, in das von Fischer und Renouf beschriebene *o*-Ana-Dioxychinolinsulfat übergeführt werden.

#### Mononitro-*o*-Oxychinolin, $C_9H_5 \cdot N(OH)(NO_2)$ .

Bei der Oxydation mit heisser Salpetersäure wird das Ana-Nitroso-*o*-Oxychinolin sofort in ein Dinitrooxychinolin übergeführt. Um das Mononitroproduct zu erhalten, habe ich mich der Methode von Stenhouse und Groves bedient, die mir schon mehrmals<sup>1)</sup> bei der Ueberführung der Nitrosoverbindungen in Nitroderivate gute Dienste geleistet hat.

Das fein pulverisirte Nitrosooxychinolin (1 Theil) wurde in Salpetersäure von 1.38 (4 Theile) unter Abkühlung eingetragen. Das Reaktionsgemisch wird dabei zuletzt ganz breiig, indem sich das Nitrat des Ana-Nitro-*o*-Oxychinolins abscheidet. Man setzt nun feste Soda hinzu, bis die Salpetersäure gebunden und das Nitrooxychinolin in Lösung gegangen ist, und fällt die freie Base durch verdünnte Essigsäure. Man kann das Ana-Nitro-*o*-Oxychinolin aus Eisessig oder aus Alkohol, in dem es weniger löslich ist, umkrystallisiren. Bei der Analyse lieferte es Zahlen, welche gut auf ein Nitrooxychinolin stimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_5N(NO_2)(OH)$
N	14.66	14.70 pCt.

Das Nitrooxychinolin krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelben Nadelchen, aus Eisessig in langen, gut ausgebildeten Nadeln, welche, im Capillarröhrchen erhitzt, bei 173<sup>0</sup> schmelzen. Hiernach muss es als identisch mit dem Nitroorthoxychinolin angesprochen werden, welches Schmitt und Engelmann<sup>2)</sup> aus Nitroorthoxychinolincarbonensäure durch Abspaltung der Carboxylgruppe erhalten haben.

Zur weiteren Charakterisirung dieses Nitrooxychinolins möge hier eine Reaction angeführt werden, welche ein hohes Interesse beansprucht. Trotzdem es nur ein Hydroxyl enthält, färbt es gebeizte Stoffe an; Eisenbeize grün, Thonerdebeize gelb. Dies ist um so auffallender, als das isomere Nitrooxychinolin, welches durch Oxydation des Ana-Nitroso-*p*-Oxychinolins von Mathäus erhalten wurde, sich gegen Beizen völlig indifferent verhält.

<sup>1)</sup> Kostanecki, diese Berichte XX, 3138; Kostanecki und Feinstein, XXII, 3122.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2693.

So überraschend aber diese Reaction sein konnte, wurde sie dennoch bestimmt erwartet, da mir die Herren Nölting und Trautmann vor kurzem mitgetheilt hatten, dass das *o*-Oxychinolin für sich allein ein beizenziehender Farbstoff ist. Es zeichnet sich vor allen näher bekannten Oxychinolinen durch die Eigenschaft aus, Thonerdebeize, wenn auch schwach, so doch ausgesprochen gelb anzu färben. Die genannten Herrn theilen mir weiter mit, dass sie auch bei einigen Derivaten des *o*-Oxychinolins den Farbstoffcharakter nachgewiesen haben und suchen die Erklärung des Färbevermögens darin, dass sich in diesen Verbindungen das Hydroxyl in Orthostellung zu dem Stickstoff des Pyridinkernes befindet.

Auch meine Erfahrungen stimmen mit der Beobachtung Nölting's und Trautmann's überein.

Das Ana-Amido-*o*-Oxychinolin zieht allerdings äusserst schwach, das Ana-Nitro-*o*-Oxychinolin ist dagegen ein ziemlich intensiver Farbstoff. Es erzeugt auf Eisenbeize grüne Färbungen, die denjenigen ähnlich sind, welche man mit *o*-Nitrosokörpern, z. B. mit den *o*-Nitrosonaphtolen erhält.

Das Ana-Nitro-*o*-Oxychinolin zeigt übrigens auch gegen Eisen-  
vtriollösung ein Verhalten, welches bisher nur bei Nitrosokörpern beobachtet wurde. Seine alkoholische Lösung giebt mit jenem Reagens einen hellgrünen Lack. Dagegen erzeugen die Kobaltsalze keinen gefärbten Niederschlag.

#### Dinitro-*o*-Oxychinolin, $C_9H_4N(NO_2)_2OH$ .

Wie bereits erwähnt, wird das Ana-Nitroso-*o*-Oxychinolin durch kochende Salpetersäure in ein Dinitrooxychinolin übergeführt. Dasselbe zeichnet sich durch seine Unlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln aus. Es wurde zur Analyse aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt.

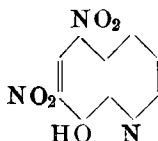
	Gefunden	Ber. für $C_9H_4N(NO_2)_2OH$
N	18.01	17.87 pCt.

Sowohl sein Schmelzpunkt  $276^{\circ}$ , als auch das charakteristische schwer lösliche Natronsalz sprechen dafür, dass es identisch mit demjenigen Dinitro-*o*-Oxychinolin ist, welches zuerst von Bedall und Fischer <sup>1)</sup>, dann von Schmitt und Engelman beschrieben worden ist. Es färbt Beizen an, jedoch bedeutend schwächer als das Mononitroproduct.

Dieses Dinitro-*o*-Oxychinolin enthält sicher eine Nitrogruppe in der Parastellung zum Hydroxyl, da es durch Oxydation des Ana-Nitroso-*o*-oxychinolins entsteht. Der Umstand, dass es auch aus der Oxychinolincarbonensäure durch heisse Salpetersäure gebildet wird, macht es

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1368.

wahrscheinlich, dass die zweite Nitrogruppe das Carboxyl verdrängt hat. Da nun für die Oxychinolin-carbonsäure aus einer ganzen Reihe von Analogiefällen die Orthostellung der Substituenten angenommen wird, so ist das Dinitro-*o*-Oxychinolin sehr wahrscheinlich mit folgender Formel



constituirt.

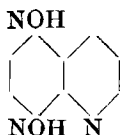
Bern, Universitätslaboratorium.

## 27. St. v. Kostanecki und M. Reicher: Ueber Chinolindioxime.

(Eingegangen am 3. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die vorhergehende Mittheilung haben wir aus den dort erwähnten Nitrosooxychinolinen die Chinolindioxime dargestellt und dieselben auf ihr Färbevermögen untersucht. Es war hierbei von besonderem Interesse, zu erfahren, wie sich das (1-4)-Chinolindioxim gegen Beizen verhalten würde.

Das Ana-Nitrosooxychinolin müsste nämlich mit Hydroxylamin ein Chinolindioxim von der Constitution



liefern. Dasselbe würde nun eine Isonitrosogruppe in Orthostellung zu dem Stickstoff des Pyridinkernes enthalten, und von einer so constituirten Verbindung liess sich erwarten, dass sie trotz der Parastellung der beiden Isonitrosogruppen gebeizte Stoffe anfärben würde.

In der vorstehenden Abhandlung ist nämlich der Versuche Nöling's und Trautmann's gedacht, wonach ein Hydroxyl in der Orthostellung zu dem Stickstoff des Chinolinmoleküls eine tinctogene Gruppe bildet. Der Eine von uns hat aber schon früher darauf aufmerksam gemacht<sup>1)</sup>, dass man in den tinctogenen Gruppen das

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1351.