

455. Ernst Maschmann: Zur Kenntnis des p-Methoxy-chinolins.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1926.)

p-Methoxy-(6-)chinolin (*p*-Chinanisol), von Zd. Skraup¹⁾ durch Erhitzen von *p*-Anisidin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure unter Zusatz von *p*-Nitro-anisol als Oxydationsmittel dargestellt, wird als ein schwach gelbes Öl beschrieben, das bei -18° noch flüssig ist und unter 740 mm bei $304-305^{\circ}$ (unkorr.) siedet. Es wird nach Skraup auch in gut verschlossener Flasche „von oben herab“ grünlich, fluoresciert dann deutlich grün und nimmt schließlich eine rötlich-violette Färbung an. Diese Farbenwandlung tritt bei erhöhter Temperatur sehr rasch ein, „weshalb die Destillation in einer indifferenten Atomsphäre anzuraten ist“. Unsere Kenntnis von diesem wichtigen Stoffe erfuhr seit Zd. Skraup keine Erweiterung, obwohl er zu spektroskopischen Messungen³⁾ und oft für synthetische Zwecke verwendet wurde⁴⁾.

Ich fand bei der Reinigung rotbraun verfärbter Präparate⁵⁾, daß *p*-Methoxy-chinolin nach 2-maliger Destillation im Vakuum konstant bei 153° (F. i. D.) und 12 mm als ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl übergang, das in der mit Eis-Kochsalz gekühlten Vorlage ziemlich rasch krystallinisch erstarrte. Die nähere Untersuchung ergab, daß flüssiges *p*-Methoxy-chinolin verschiedenen Reinheitsgrades (farbloses, rötlich-violettes, rotbraunes) bei Raum-Temperatur krystallisiert, wenn man es mit einigen Krystallen impft und namentlich bei verfärbten Präparaten noch die Gefäßwand reibt. Ohne Impfung erfolgt die Krystall-Bildung in kurzer Zeit beim farblosen Öl nur durch Unterkühlung auf ungefähr 0° , bei stark gefärbtem Öl auf ungefähr -10° und eventuellem Reiben der Gefäßwand. Bei farblosen Präparaten tritt auch manchmal bei Raum-Temperatur spontan Krystallisation ein, wobei sich prächtige Sphärolithe zum Teil mit spießigen Krystall-Endflächen bilden. Beim langsamen Verrühren des geimpften, farblosen Öls scheiden sich rhomboedrische Blättchen ab. (Sie gleichen im Aussehen den Calcit-Spalstücken.)

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes impfte ich bei $+24^{\circ}$ 10 g farbloses, flüssiges *p*-Methoxy-chinolin und rührte Krystalle und Öl mit einem (reichsamlich geeichten) Thermometer gut durch. Die Temperatur stellte sich konstant bei $+26.5^{\circ}$ ein. Genau dieselbe Temperatur wurde bei der nachfolgenden Schmelzung der krystallinischen Masse durch Einstellen in warmes Wasser gemessen. Ich glaube demnach, den Wert $+26.5^{\circ}$ als den Schmelzpunkt der Base betrachten zu können.

Den Siedepunkt des *p*-Methoxy-chinolins fand ich, entgegen der Angabe von Skraup, unter 749 mm bei 284° (F. i. D.).

Das flüssige wie das feste *p*-Methoxy-chinolin sind hygroskopisch.

Aus der Angabe von Skraup, daß der Körper „von oben herab grünlich wird“ und dem Rat „die Destillation in einer indifferenten Atmosphäre“ vor-

1) M. 6, 760 [1885].

2) Zd. Skraup, a. a. O.; V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, Berlin 1920, II. Bd., 3. Tl., S. 971.

3) J. J. Dobbie und J. J. Fox, Soc. 101, 77, und zwar S. 80 [1912].

4) z. B.: A. Kaufmann und H. Peyer, B. 45, 1805 [1912].

5) Ein Präparat von *p*-Methoxy-chinolin verdanke ich dem lebenswürdigen Entgegenkommen der I. G. Farbenindustrie A. G., Höchst a. M.

zunehmen, scheint mir hervorzugehen, daß der Forscher den Sauerstoff für die Verfärbung mit verantwortlich machte. Es ist jedoch für das Auftreten der Verfärbung, deren erste Nuance ein zartes, rötliches Violett ist, gleichgültig, ob die Substanz in einer Sauerstoff- oder Stickstoff-Atmosphäre oder in einer hoch evakuierten Ampulle dem Sonnen- oder zerstreuten Tageslicht ausgesetzt wird. Wenn man das *p*-Methoxy-chinolin in einer mit Stickstoff gefüllten Quarz-Ampulle den Strahlen einer Quecksilber-Quarzlampe aussetzt, dann tritt schon nach $\frac{1}{2}$ Stde. eine kräftig rötlich-violette, nach 24 Stdn. eine rotbraune Färbung auf. Wird das Licht ausgeschlossen, so bleiben flüssiges wie festes *p*-Methoxy-chinolin auch bei Gegenwart von Luft farblos. Danach wird die Verfärbung bei Raum-Temperatur lediglich durch das Licht, insbesondere durch dessen ultraviolette Strahlen, hervorgerufen.

Bei gewöhnlichem Druck erhitzt, wird *p*-Methoxy-chinolin sowohl in einer Luft- wie in einer Stickstoff-Atmosphäre im Augenblick des Aufkochens gelb, dann gelbrot und zeigt nun eine starke, prächtig grüne Fluoreszenz. Da die Verfärbung somit nur durch die hohe Temperatur verursacht wird, führt auch die Destillation bei gewöhnlichem Druck in einer indifferenten Atmosphäre nicht zu einem farblosen Präparat.

Das aus farblosem *p*-Methoxy-chinolin durch Vermischen seiner ätherischen oder benzolischen Lösung mit Jodmethyl entstehende, rein gelbe Jodmethylat schmilzt, ohne sich vorher dunkel zu färben, bei $+236^{\circ}$ (unkorr.) unt. Zers.⁶⁾ Durch Umkrystallisieren aus Wasser verändert sich der Zersetzungspunkt nicht.

456. **Walter Hückel: Über den Anwendungsbereich der klassischen Stereochemie und der geometrischen Stereochemie Weißenbergs**

[Aus d. Allgemein. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 3. November 1926.)

I. Problemstellung.

Vor einiger Zeit hat Weißenberg¹⁾ eine geometrische Stereochemie des krystallinischen Zustandes entwickelt, die es gestattet, auf Grund der Symmetrielehre Aussagen darüber zu machen, welche Atomanordnungen in Krystallen auch organischer Verbindungen möglich und welche unmöglich sind. Die zunächst nur für den krystallinischen Zustand geschaffene Theorie glauben nun Weißenberg und Reis²⁾ auf den flüssigen und gasförmigen übertragen zu müssen, und kommen dabei anscheinend in schärfsten Widerspruch zu der bisher als brauchbar angesehenen Theorie des regulären Tetraeders von van't Hoff und Le Bel. Sie glauben daher, die Tetraeder-Hypothese ablehnen zu müssen, und suchen die bisher aus ihr gezogenen Folgerungen auf allgemeinerer Grundlage zu entwickeln. Der Gegensatz zwischen der alten und der neuen Anschauung tritt besonders scharf bei der Nebeneinanderstellung der Ausführungen Waldens³⁾ in seinem Vortrag: „Fünfundzwanzig Jahre stereochemischer Lehre und Forschung“, und der Ansichten Weißenbergs hervor.

⁶⁾ Zd. Skraup, a. a. O.: 210° Dunkelfärbung, 235° Schmp. unt. Zers.; Ad. Claus und H. Howitz, J. pr. [2] **56**, 438 [1897]: Schmp. $235-240^{\circ}$ unt. Zers.

¹⁾ B. **59**, 1526 [1926]. ²⁾ B. **59**, 1543, 1553 [1926].

³⁾ B. **58**, 237, bes. S. 265 [1925].