

Synthetische Versuche in der Chinolinreihe.

Von **Zd. H. Skraup.**

I. Mittheilung.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. Lieben.)

(Mit 3 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1881.)

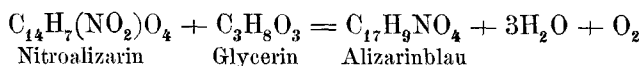
Zahlreiche Arbeiten haben innige Beziehungen zwischen den Alkaloiden und den Basen der Chinolin- und Pyridinreihe festgestellt. Wie nun das Interesse der Chemiker an der ersteren Körperclassen zunahm, wurde auch der letzteren mehr Beachtung gestellt, die so viele bisher nur zum geringen Theile erforschte Eigenthümlichkeiten aufweist, musste aber auch der Umstand, dass die genannten Basen, sowie ihre Derivate nur sehr schwierig zu beschaffende Körper sind, um so fühlbarer werden.

Zwar hat es nicht an erfolgreichen Versuchen gefehlt, Methoden zur synthetischen Darstellung hieher gehöriger Körper zu schaffen und haben dieselben zum Mindesten das Verdienst aufzuweisen, dass die Structur des Chinolins und mit ihr jene des Pyridins als feststehend betrachtet werden kann, wie vor allem aus der von Baeyer ¹ durchgeführten Synthese des Chinolins aus dem Hydrocarbostyryl hervorgeht.

Als Darstellungsmethode konnten jedoch alle diese Reactionen schon aus ökonomischen Gründen nicht in Betracht kommen und es dürfte desshalb ein Verfahren, das es ermöglicht, Chinolin und eine ganze Reihe seiner bisher gänzlich unbekanntes Abkömmlinge mit geringem Aufwand an Mühe und Kosten zu gewinnen, einigen Fortschritt bringen.

¹ Ber. Ber. für 1879, 1320.

Dieses Verfahren lehnt sich an die bekannte Untersuchung von C. Graebe ¹ über das Alizarinblau an, nach welcher letzterer Körper aus Nitroalizarin und Glycerin unter der wasserentziehenden Wirkung der Schwefelsäure nach der Gleichung

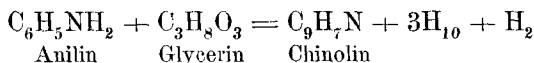
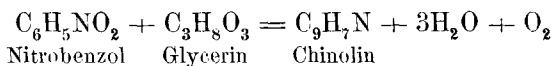


entstehen soll.

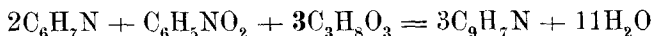
War Graebe's Annahme richtig, sind Alizarinblau, sowie das aus diesem entstehende Anthrachinolin wirklich als dem Chinolin verwandte Körper aufzufassen, dann sollte unter analogen Verhältnissen Nitrobenzol Chinolin liefern und ebenso substituirte Nitrobenzole die entsprechenden Chinolinderivate.

Es war aber hierbei im Vorhinein gleich Folgendes zu beachten:

Nachdem bei dem Brunck'schen Verfahren zur Fabrikation von Alizarinblau Sauerstoff frei wird, der offenbar störend wirkt, wie ja auch Graebe hervorhebt, dass die reichlich entstehenden braunen Nebenproducte diesem Umstande zuzuschreiben sind, konnte in obigen Fällen der Zusatz eines Reductionsmittels von wesentlichem Vortheile sein, und als solches war stets das entsprechende Amidoderivat, speciell bei der Chinolinsynthese das Anilin in erster Reihe zu berücksichtigen, da die Möglichkeit vorlag, dass dieses selbst unter Wasserstoffaustritt mit dem Glycerin Chinolin bilde, so dass die zwei Reaktionsgleichungen:



in der dritten



sich gewissermassen gegenseitig ergänzten.

¹ Liebig's Ann. 201, 333.

In der That zeigten zahlreiche Versuche, dass unter den angedeuteten Verhältnissen die Reactionen im erwünschten Sinne verlaufen und damit Graebe's Anschauung über die Natur des Alizarinblau's als feststehend betrachtet werden kann.

In Nachstehendem werden solche Körper der Chinolinreihe beschrieben, wie sie aus Nitro-, respective amidosubstituirten aromatischen Kohlenwasserstoffen darstellbar sind, andere werden in späteren Mittheilungen Aufnahme finden, die in so kurzer Zeit erfolgen sollen, dass ich das Ersuchen, mir bis dahin dieses Thema noch uneingeschränkt zu überlassen, wohl wiederholen kann.

Chinolin.

Wenn analog der Darstellung von Alizarinblau, Nitrobenzol (10 Thl.) mit Glycerin (20 Thl.) und englischer Schwefelsäure (15 Thl.) im Ölbade vor dem Rückflusskühler erhitzt werden, tritt bei 130° unter reichlicher Harzbildung eine überaus energische Reaction ein, bei der gleichzeitig Acroleinbildung wahrnehmbar ist. Der Kolbeninhalt ist nur zum geringen Theile in Wasser löslich und enthält bloss Spuren von gebildetem Chinolin.

Wird statt Nitrobenzol Anilin gewählt, obiges Verhältniss aber sonst beibehalten, ist bei 140° keine Einwirkung zu beobachten, die aber eintritt, wenn noch etwa 10 Thl. Schwefelsäure zugesetzt und die Temperatur auf 160° gesteigert wird, wobei reichlich Schwefligsäure-Gas entweicht. Nach entsprechender Behandlung der in Wasser fast vollständig löslichen Reactionsmasse resultirten neben unverändertem Anilin etwa 2 Grm. eines zwischen 227—230° übergehenden Öles, das alle Eigenschaften des Chinolins besass.

Die besten Ausbeuten erzielt man mit einem Gemisch von Anilin und Nitrobenzol und glaube ich folgende Vorschrift als zuverlässig empfehlen zu können.

24 Grm. Nitrobenzol, 38 Grm. Anilin und 120 Grm. Glycerin werden in einem gegen 2 L. fassenden Kolben mit 100 Grm. englischer Schwefelsäure vermischt, die warm gewordene Masse geschüttelt, bis das Anilinsulfat vollständig gelöst ist und sodann auf einem Sandbade vor einem langen Rückflusskühler mit einer einfachen Bunsen'schen Lampe erhitzt. Zu Beginn muss die

Operation überwacht werden, um die erste stürmische Reaction, die sich nach etwa 5—10 Minuten einstellt, zu regeln. Wie eine eben kaum bemerkbare Dampfwicklung beginnt, wird vom Feuer genommen und nach wenigen Augenblicken tritt stürmisches Sieden ein. Wasser und Nitrobenzol sammeln sich im Kühler in um so grösseren Mengen an, je später in der beschriebenen Art für Kühlung gesorgt wurde, und dauert diese heftige Reaction einige Minuten, um nach kurzem Stillstande sich wieder einzustellen, abermals zu pausiren u. s. f. Endlich wird auf das Sandbad gesetzt, auf welchem das intermittirende Sieden von Neuem anfängt, und nachdem der Kolbeninhalt ruhiger geworden ist, kann die Flamme untergesetzt und die Operation sich selbst überlassen werden. Einige Zeit hindurch ist auch dann noch das Sieden nicht andauernd, wird es aber allmählig.

Nach zwei- bis dreistündiger Dauer ist nur wenig unverändertes Nitrobenzol bemerkbar und weiteres Erhitzen nicht mehr nothwendig. Die braune Flüssigkeit versetzt man hierauf mit dem mehrfachen Volum Wasser und leitet einen Dampfstrom durch, bis der Geruch nach Nitrobenzol vollständig verschwunden ist. Die Abscheidung des Chinolins aus der nunmehr gleichzeitig sauer und brenzlich riechenden Lösung kann nun in verschiedener Art erfolgen.

Entweder derart, dass mit Ätznatron übersättigt und die so in Freiheit gesetzte Base mit Dampf übergetrieben wird, wobei es zweckmässig ist, dass man das mit übergehende Wasser, welches, nebenbei bemerkt, vermuthlich durch Oxydation der gelösten und suspendirten Base alle Nuancen von Blassroth bis Blassblau zeigt, endlich missfarbig wird, abzieht und zum Verdünnen des nächsten Blaseninhaltes verwendet, schliesslich für sich destillirt. In der Blase bleibt ein noch immer nach Chinolin riechendes, weiches Harz zurück, das beim Erkalten erstarrt, fast in allen Lösungsmitteln nicht, leicht in Chloroform löslich ist und beim Erhitzen neben erstickend riechenden Dämpfen etwas Chinolin abgibt, oder man verfährt in der Weise, dass das ausgeschiedene Chinolin mit Äther ausgeschüttelt wird, in welchem Falle es rätlich ist, das Absättigen mit Ätznatron fractionell vorzunehmen, um die Hauptmasse der harzigen Nebenproducte vorweg abzuschneiden, die nur sehr geringe Mengen Chinolin mit nieder-

reissen, wenn die Fällung in der Hitze geschieht. Ein wesentlicher Unterschied in der Ausbeute besteht zwischen beiden Verfahren nicht, wohl aber enthält die mit Äther direct ausgeschüttelte Base weit mehr harzige und färbende Antheile.

Die Ausbeute an Rohchinolin beträgt 70—75 Procent vom Gewicht des Anilin-Nitrobenzolgemisches, d. i. rund 60 Procent der theoretisch möglichen.

Statt nach dem üblichen Verfahren, die Rohbase mit Chromsäure zu behandeln, zog ich es vor, das sorgfältig mit Ätzkali getrocknete Öl durch blosse fractionirte Destillation zu reinigen, um eventuell anderweitig entstandene Producte sicher auffinden zu können.

Es gelang aber, ausser geringen Mengen von Wasser und Äther, von denen insbesondere das erste bis in die höchsten Fractionen mit übergang, nur noch etwas Anilin (höchstens 4 Procent der Rohbase) abzuscheiden, obzwar nach der ersten Destillation die Fraction 200—205 einen Platinchlorid energisch reducirenden Körper enthielt, der bei weiter fortgesetzter Destillation vollständig verschwand.

Das Anilin wurde durch seinen Siedepunkt (182—183° uncorr.) Geruch, durch die Chlorkalkreaction und durch sein Sulfat als solches constatirt. Die Analyse des wasserfrei krystallisirenden Platinsalzes lieferte überdies:

0·3780 Grm. gaben 0·1238 Grm. Pt.

Berechnet
 —————
 33·05

Gefunden
 —————
 32·66

Das Rohchinolin geht schon bei der ersten Destillation fast ausschliesslich zwischen 225—230° über, und nach zweimaliger Wiederholung derselben bei 227—228°. Das niedersiedende wird in seinem Siedepunkte durch Anilin und durch Wasser, das zum Theil den Korken entstammt, gedrückt; die höher als 228 übergehenden Antheile sind gleichfalls wesentlich Chinolin mit Zerstellungsproducten desselben sowie der Korkstöpsel.

Auch durch häufige Destillation ist ein hartnäckig anhaftendes, nichtbasisches Harz nicht entfernenbar, dessen Anwesenheit die grosse Lichtempfindlichkeit der Base verursacht, und beim

Lösen in verdünnten Säuren an der bleibenden Trübung oder doch dem eigenthümlichen terpenartigen Geruch wahrgenommen wird. Vollständig entfernt man dasselbe durch Kochen der in Schwefelsäure gelösten Base mit Kaliumbichromat oder auch durch Überführung des Chinolins in das saure Sulfat. Dieselbe geschieht sehr einfach durch Lösen desselben in der etwa sechsfachen Menge Alkohols und durch Zufügen der berechneten Menge concentrirter Schwefelsäure. Nach dem Erkalten wird filtrirt, mit Alkohol nachgewaschen und so auch aus ziemlich dunkelgefärbtem Materiale schneeweisses Salz erhalten, das mit Ätzkali zersetzt, die reine Base liefert.

Ganz reines Chinolin ist vollkommen farblos, hält sich, zumal im Dunkeln, lange ungefärbt, nach längerem Stehen bildet sich in demselben aber wieder etwas der schon erwähnten nicht basischen Verunreinigung.

Die Analyse ergab:

0·2517 Grm. lieferten 0·7712 Grm. CO_2 und 0·1207 Grm. H_2O .
 0·3364 Grm. lieferten 34·5 Cbem. N bei 23° C. und 748·2 Mm. Druck.¹

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	Gefunden	
	1	2
C 83·72	83·56	—
H 5·42	5·32	—
N 10·86	—	11·36

Behufs Vergleiches des bisher beschriebenen Chinolins mit solchem aus anderen Quellen, habe ich mir die Base aus Cinchoninsäure dargestellt, indem ich diese in Partien zu 3 Grm. mit Ätzkalk erhitzte, und hiebei eine um etwas grössere Ausbeute

¹ Bei der Stickstoffbestimmung wende ich seit einiger Zeit den sehr bequemen Apparat von Ludwig an, und will hiebei nur hervorheben, dass in demselben eine Kalilauge vom sp. G. 1·37, wie sie im hiesigen Laboratorium zur Absorption sonst üblich ist, nicht verwendet werden kann, da regelmässig totale Verstopfung des einen Ansatzrohres eintritt. Bei einer Lauge von etwa 1·25 sp. G. ist nichts Derartiges zu fürchten und bei den Dimensionen des Apparates weitaus genug Ätzkali in Lösung, um rasche Absorption zu bewirken.

erzielt als wie sie Königs beschreibt (Ber. Ber. f. 1879, 97), gleichzeitig auch geringe Mengen des von ebendemselben beschriebenen festen Körpers beobachtet. Nebenbei bemerkt, bleibt dieser bei einzelnen Operationen fast ganz aus und zeigt sich in der Regel erst bei schon ziemlich hoher Temperatur. Die Trennung desselben vom Chinolin ist seines hohen Siedepunktes wegen, durch blosse Destillation leicht ausführbar.

Das synthetische Chinolin und das aus Cinchoninsäure, die auch sonst in vollkommenster Übereinstimmung stehen, ergaben folgende Constanten:

	Chinolin	
	synthetisch	aus Cinchoninsäure
Corr. Siedepunkt bei 746·8 Mm. Druck,	237·1	236·6
Sp. G. bezogen auf Wasser von 0°		
bei 0° . . .	1·1081	1·1088
„ 20° . . .	1·0947	1·0949
„ 50° . . .	1·0699	1·0716

Aus beiden Basen wurden die Platindoppelsalze dargestellt und gleichfalls identisch gefunden.

Die Chinolinplatindoppelverbindung stellt im vollkommen reinen Zustande durch Fällung in der Kälte erzeugt, einen licht-orangegelben, krystallinisch werdenden Niederschlag dar, der in kaltem Wasser sehr schwer, weit leichter in kochendem, sowie in heisser verdünnter Salzsäure löslich ist, und beim Erkalten in glänzenden, schön orangegelben Nadelchen anschießt, die 2 Mol. Wasser enthalten, aus welchem Lösungsmittel sie krystallisirten und ob sie mit Wasser allein, oder aber schliesslich mit Alkohol und Äther gewaschen wurden.

Das Krystallwasser entweicht grösstentheils schon bei 100°, vollständig bei 105—110°. Das Salz verliert hiebei seinen Glanz.

1. 0·4093 Grm.	lieferten	0·0206 Grm. H ₂ O	und	0·1127 Grm. Pt.
2. 0·3892	„	„	0·0200	„ „ „ 0·1075 „ „
3. 0·3858	„	„	0·0203	„ „ „ 0·1066 „ „
4. 0·3468	„	„	0·0177	„ „ „ 0·0969 „ „

Berechnet für $(C_9H_7N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$	Gefunden			
	1	3	2	4
$2H_2O \dots 5.09$	5.03	5.12	5.26	5.10
Pt 28.00	27.54	27.62	27.63	27.94

Zur Bestimmung 2 diente ein Salz aus Cinchoninsäure-Chinolin, in 1, 2, 3, wurde bloss mit Wasser, in 4 auch mit Alkohol und Äther gewaschen, wobei, wie man sieht, allein eine vollständig reine Verbindung resultirte.

Die Löslichkeit der beiden Platinsalze (1 und 2) in Wasser von 11° zeigte sich mit:

1. 60.7802 Grm. Lösung hinterliessen 0.0401 Grm. Trockensubstanz und 0.0142 Grm. Pt.
2. 64.8286 Grm. Lösung hinterliessen 0.0380 Grm. Trockensubstanz und 0.0129 Grm. Pt.

Aus den Pt-Mengen berechnet sich die Löslichkeit des wasserfreien Salzes mit 1 : 1249, resp. 1 : 1478.

Die Doppelverbindungen zersetzen sich schon beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung und wie es scheint theilweise bei längerem Stehen unter Wasser. Ersteres beweisen die übereinstimmende Abweichung zwischen Salz und Platin in obigen Bestimmungen, sowie der bei jenem deutlich wahrnehmbare Chinolingeruch, für das zweite spricht die theilweise Form- und Farbenveränderung der Krystalle.

Der Schmelzpunkt der reinsten Doppelverbindung aus synthetischem und aus Cinchoninchinolin wurde bei 225° beobachtet, einen nur wenige Grade niederen Verflüssigungspunkt zeigte das Doppelsalz des Chinolins aus Hydrocarbostyryl, die Herr Prof. Baeyer mir zum Vergleiche zu überlassen die besondere Freundlichkeit hatte. Auch in Form und Farbe zeigte dasselbe keine Unterschiede, leider reichte die Menge desselben zu einer eingehenderen Untersuchung nicht hin.

Die angeführten Daten genügen vollständig, um die Identität des nach meinem Verfahren darstellbaren Chinolins mit demjenigen, das im Cinchoninmolekül gebunden ist, darzuthun, es erscheint mir aber auch diese Identität sich auf das von Baeyer dargestellte zu erstrecken. Die Baeyer'sche Synthese zeigt, dass

die Schliessung des zweiten, des Pyridinringes, in der Orthostellung erfolgt, dies muss aber auch in der eben beschriebenen Reaction der Fall sein, da nur dann die glatte Oxydation der entstandenen Base zu Pyridinderivaten verständlich ist. Nachdem nach Hoogewerff und van Dorp's Untersuchungen Cinchoninchinolin wiederum identisch sein dürfte mit dem aus Steinkohlentheer, ist bisher nur Eines der zwei Chinoline, die entsprechend den α - und β -Derivaten des Naphtalins möglich wären, bekannt.

Oxydation des Chinolins.

Chinolin ist schon öfter der Einwirkung oxydirender Agentien unterworfen worden; ich unternahm diese Untersuchung hauptsächlich, um in eben berührtem Sinne unzweideutigen Aufschluss zu erhalten.

Chromsäure wirkt auch in ziemlich concentrirter Lösung und beim Kochen sehr schwierig ein, noch mehr concentrirte Salpetersäure, am leichtesten oxydirt noch Kaliumpermanganat bei erhöhter Temperatur.

Die Oxydation geschah, indem zu Chinolin, das etwa in der 40fachen Menge Wassers vertheilt war, unter Erwärmen am Wasserbad nach und nach eine gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat zuffloss. Die Entfärbung, am Anfang träge, wurde bald rascher und verlangsamte erst ganz auffällig, als auf 10 Thle. Chinolin etwa 87 Thle. des übermangansauren Kalis in Action kamen. Die Gleichung



würde 75 Thle. erfordern.

Die vom Manganniederschlage durch Auskochen, Filtriren und Pressen getrennte Flüssigkeit ist schwach gelb gefärbt, wird aber nach vorhergehender Neutralisation mit Salpetersäure eingedampft, merklich dunkler. Ammoniak enthält sie nur in Spuren.¹

¹ Beträchtliche Mengen desselben entstehen, wenn der Zufluss von Chamäleonlösung, besonders solcher, die heiss gesättigt ist, zu rasch vor sich geht, unter lebhaftem Kochen der Flüssigkeit. Die Ausbeute an Chinolinsäure ist dann auch ziemlich gering. Wird jedoch nur mit 3 Procent Permanganat gearbeitet, so ist der Verbrauch desselben wenig grösser als die Theorie erfordert und auch die Ausbeute sehr zufriedenstellend.

Silbernitrat fällt einen in der Kälte gallertartigen, in der Hitze krystallinisch werdenden Niederschlag, der immer und schon nach Kurzem nachdunkelt und nach dem Auswaschen in kochendem Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff unter Vermeidung längeren, als gerade nothwendigen Durchleitens zersetzt wird. Es resultirt so eine gelbbraune Flüssigkeit, die nach dem Concentriren und Erkalten gelbliche Krusten einer Säure ansetzt, die mittelst Thierkohle wiederholt aus Wasser umkrystallisirt weisse, körnige Krystalle darstellt, die selten einzeln angeordnet, in der Regel zu Krusten verwachsen sind.

Sie ist identisch mit der Chinolinsäure von Hoogewerff und van Dorp; ¹ sie sintert unter Braunfärbung und merklicher Gasentwicklung bei 190—195°, schmilzt mitunter auch bei dieser Temperatur, um gegen 200° dann wieder fest zu werden, und verflüssigt sich schliesslich, resp. das zweitemal bei 231°. Die Säure zeigt dieselbe Löslichkeit in Wasser und dasselbe Verhalten gegen Kupferacetat wie die von den zwei genannten Chemikern aus Cinchoninchinolin und aus Steinkohlentheer gewonnene Säure.

Sie krystallisirt wasserfrei und ergab bei der Analyse:

1. 0.2402 Grm. lieferten 0.4386 Grm. CO₂ und 0.0627 Grm. H₂O
2. 0.3052 „ „ 25.5 Cbem N bei 27° C. und 740 Mm.

	Berechnet für <u>C₇H₅NO₃</u>	Gefunden	
		1	2
C	50.29	49.79	—
H	2.99	2.90	—
N	8.38	—	8.93

Mit Rücksicht auf den Umstand, dass Hoogewerff und van Dorp die Chinolinsäure früher erhielten als ich, habe ich, um der ausführlichen Charakterisirung seitens der zwei Chemiker nicht vorzugreifen, die Säure hauptsächlich nur so weit untersucht, als es die Verfolgung anderer Ziele erforderte.

Neutrales Kaliumsalz. Die mit Ätzkali abgesättigte Säurelösung dunstet über Schwefelsäure zu einer aus feinen, weissen

¹ Liebig's Ann. 204, 84.

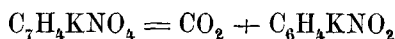
Nädelchen bestehenden Masse ein, die in Wasser äusserst leicht löslich ist und aus diesem der Hauptmenge nach schon durch Zusatz von wenig Alkohol in Form eines Öles fällt, das erst mit fortschreitender Concentration krystallinisch erstarrt. In absolutem Alkohol löst sich das Salz so gut wie nicht. Es krystallisirt mit 2 Mol. H_2O , von denen das eine schon bei 120° , das andere aber erst bei 210° entweicht, worauf bei 230° theilweise Zersetzung (Pyridingeruch) eintritt.

Zur Analyse wurde sorgfältig auf Thonplatten, dann zwischen Papier getrocknete Substanz benützt.

1. 0·3815 Grm. ·verlor bis 120° getrocknet 0·0235 Grm. H_2O
und lieferte 0·2387 Grm. K_2SO_4 .
2. 0·3869 Grm. ·verlor bis 210° getrocknet 0·0507 Grm. H_2O
und lieferte 0·2338 Grm. K_2SO_4 .

Berechnet für $C_7H_3K_2NO_4 + 2H_2O$	Gefunden	
	1	2
K ₂ 28·01	28·08	27·47
1H ₂ O 6·44	6·16	—
2H ₂ O 12·89	—	13·10

Saures Kalisalz. Dieses wurde auf zwei Arten dargestellt. Das eine Mal durch Zusammenbringen der berechneten Mengen Säure und titrirter Kalilauge. Auf Zusatz von nicht ganz dem gleichen Volum Alkohol zur warmen concentrirten Salzlösung scheiden sich während dem Erkalten hübsche, glänzende Prismen ab, die in verdünntem Alkohol sehr schwer, fast unlöslich in absolutem sind. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und krystallisiren aus demselben in grossen rhombischen Tafeln, die meist übereinander geschoben sind. In beiden Formen enthält das Salz 2 Mol. Krystallwasser, die es beim Trocknen auf $100\text{--}110^\circ$ vollständig verliert, und beim Stehen an freier Luft dann nicht wieder anzieht. Höher erhitzt, bleibt es bis 200° nahezu unverändert, von wo ab Kohlensäure und ein geringes Sublimat von Nicotinsäure entweichen, bis bei 230° der Trockenverlust dem der Gleichung



entsprechenden sehr nahe kommt, wornach auch die Trockensubstanz nahezu nur nicotinsaures Kalium ist. Bei Anwendung grösserer Mengen (1—2 Grm.) muss auf 230—240° erhitzt werden. Unter relativ sehr geringer Bräunung vollzieht sich obige Reaction, und erhält man auf diese Weise weit leichter reine Nicotinsäure, als durch Erhitzen der Chinolinsäure für sich.

Das Auftreten freier Nicotinsäure erklärt sich am einfachsten dadurch, dass analog dem Verhalten der sauren Oxalate, Succinate etc.; ein Theil des Chinolinsalzes in Neutralsalz und freie Chinolins. zerfällt, die gleich wieder unter Kohlensäureabspaltung die Monocarbonsäure liefert. Dadurch würde auch erklärt werden, warum auch nach vollständiger Beendigung der Gasentwicklung die schwach alkalisch reagirende Schmelze stets einen kleinen Antheil an chinolinsauerm Salz enthält.

Die Analyse des sorgfältig von der Mutterlauge befreiten Salzes ergab:

1. 0.4017 Grm. bis 110° getrocknet, verloren 0.0609 Grm. H₂O
 2. 0.3560 " " " " " " 0.0539 " "

Berechnet für $C_7H_4KNO_4 + 2H_2O$	Gefunden	
	1	2
2H ₂ O	14.95	14.86

1. 0.3462 Trockensubstanz gab 0.1471 Grm. K₂SO₄
 2. 0.3642 " " " " 0.1553 " "

Berechnet für $C_7H_4KNO_4$	Gefunden	
	1	2
K	19.07	19.13

Herr Prof. v. Lang hatte die Güte, das aus Wasser krystallisirte Salz zu messen und mir hierüber mitzutheilen:

Krystallsystem: triklinisch; beobachtete Flächen: (001) (010)
 (100) (110).

Normalenwinkel: 010·001 = 73° 50'
 100·010 = 69° 40'
 100·001 = 56° 0'

Die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Fläche (010).

Ein zweites saures Kalisalz suchte ich derart zu gewinnen, dass das saure Barytsalz mit Ätzkali vorerst neutralisirt und dann rasch mit Schwefelsäure der Baryt ausgefällt wurde. Wurde weiter ebenso wie oben verfahren, entstand auf Alkoholzusatz eine Krystallisation mit nur 9·9 Proc. Krystallwasser, ein zweites Mal, als das saure Barytsalz nicht wie im ersten Falle erst aus dem normalen, sondern durch directes Zufügen von 1 Mol. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zu 2 Mol. Säuren entstand, eine andere mit nur 2·3 Proc. Wasser erhalten.

Das in letzterem Falle erhaltene Salz zeigte aber bei erhöhter Temperatur keinerlei Unterschied von dem erst beschriebenen, krystallisirte in wenig Wasser gelöst bei freiwilliger Verdunstung wieder mit 2 Mol. H_2O in Tafeln, die nach Prof. v. Lang's Bestimmungen die vorerwähnten Formen besitzen, andererseits konnte durch Alkoholzusatz auch aus dem durch directe Sättigung erhaltenen Salz eine Krystallisation mit 5·3 Proc. Wasser erhalten werden, so dass es überhaupt fraglich ist, ob mehr — basische Säuren mit Carboxylgruppen von ungleicher Benachbarung verschiedene existenzfähige saure Salze zu bilden im Stande sind, und daher meine Hoffnung, aus einem eventuellen zweiten sauren Salze zu der der Chinolinsäure zweitcorrespondirenden Monocarbonsäure zu gelangen, schon aus diesem Grunde vergeblich sein musste.

In letzterer Beziehung sei noch erwähnt, dass der Versuch, durch trockene Destillation das aus dem sauren Kalisalze dargestellte Kaliumammonsalz das Nitril jener zu erlangen unter tiefgehender Zersetzung geringe Mengen eines öligen dem Pyridin ähnlich riechenden Destillates liefert, das mit Kalilauge gekocht, unter Ammoniakentwicklung und entsprechend weiterer Behandlung wieder nur Nicotinsäure (Schmelzpunkt 231°) lieferte.

Neutrales Barytsalz. Dieses fiel bei einem der früheren Versuche aus der Lösung des Baryumkaliumsalses theilweise schon bei grosser Verdünnung (circa 1·500) in der Kälte heraus, der Rest beim Einengen der Mutterlauge. Es stellt weisse, körnige Krystalle dar.

0·4046 Grm. bis 220° getrocknet, gaben 0·0225 Grm. H₂O und
0·2941 Grm. BaSO₄

	Berechnet für <u>C₇H₃BaNO₄ + H₂O</u>	Gefunden
Ba	42·80	42·73
H ₂ O	5·62	5·85

Bei höherem Trocknen verliert es noch immer an Gewicht (bis 260° im Ganzen 0·0237) ohne merklich nach Pyridin zu riechen, so dass auch bei diesem Salz für den Wassergehalt die übrigen Bestimmungen massgebender sind, als die Trocknung, wie ich es schon bei den Salzen der Tricarbonsäure des Pyridins ¹ beobachten konnte.

Das **neutrale Silbersalz** C₇H₃Ag₂NO₄ wird weiter unten beschrieben werden, es entsteht, vermischt mit wenig saurem Salz, schon bei Zusatz von Silbernitrat zur Lösung der freien Säure.

Wenn chinolinsaurer Kalk oder andere Salze mit überschüssigem Ätzkalk erhitzt werden, erhält man (etwa 30 Proc. von dem ursprünglich verwendeten Chinolin) ein öliges Destillat, das zur Hälfte aus Pyridin, zur andern aus einer hochsiedenden Substanz, wahrscheinlich Dipyridin, besteht.

Lepidine.

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass Amido- und Nitrobenzol in so glatter Weise in Chinolin überführbar sind, lag nichts näher, als die Reaction mit noch weiter substituirten Benzolabkömmlingen und zunächst mit den Toluidinen und Nitrotoluolen zu versuchen. In der That entstehen aus den leichter zugänglichen —*o*— und —*p*—Derivaten Basen, die isomer mit dem Lepidin sind; das schwer darstellbare —*m*—Amido, resp. Nitrotoluol wird demnächst gleichfalls in Untersuchung gezogen werden.

Die zwei methyilirten Chinoline sollen als Toluchinoline beschrieben werden, um in der Bezeichnung mit dem von Graebe erhaltenen Anthrachinolin und mit dem später noch zu erwähnenden Naphtochinolin in Übereinstimmung zu stehen. Dadurch

¹ Wien. Akad. Ber.

werden sie ferner präcis als im Benzolkern substituirtes Chinolin hingestellt und von den isomeren Verbindungen unterschieden, deren Methylgruppe im Pyridinkern sitzt. Für letztere den Collectivnamen Lepidin im engeren Sinne ausschliesslich zu gebrauchen empfiehlt sich um so mehr, als der bisher unter demselben Namen aus dem Chinonin gewonnene Körper zweifellos zu ihnen gehört. Consequent ist es dann auch, das Chinolin als Benzochinolin zu bezeichnen, und unter dem Namen Chinoline alle jene Körper zu begreifen, die durch Aneinanderlagerung eines Pyridinkernes mit einem um 2CH verminderten aromatischen Körper entstanden gedacht werden können. Die Darstellung der zwei Lepidine, resp. Toluchinoline ist ganz analog der des Benzochinolins.

Die Rohmaterialien wurden durch Destillation, resp. durch Überführung in das Oxalat und Krystallisation desselben aus Wasser gereinigt. ¹ Das Orthonitrotoluol etwa 12 mal fractionirt ging nahezu innerhalb eines Grades über, enthielt aber wahrscheinlich noch Spuren der Paraverbindung und gelang es mir ebenso wenig wie Widmann ² durch Oxydationsmittel eine vollkommene Zerstörung der letzteren zu erzielen.

In beiden Fällen wurde 25 Grm. Nitrotoluol, 38 Grm. Toluidin mit 120 Grm. Glycerin und 100 Grm. engl. Schwefelsäure erhitzt, die Erscheinungen sind hier ganz so wie bei Darstellung des Chinolins, nur ist das Sieden etwas weniger stürmisch. Es beginnt auch hier zwischen 150—160° und sinkt die Temperatur allmähig auf 140°. Die Reactionsmasse hat Farbe und Geruch wie die der Chinolinbereitung und wird durch Verdünnen mit Wasser, Abblasen mit Wasserdampf zur Entfernung der unzersetzten Nitroverbindungen, alkalisch machen und Übertreiben der entstandenen Basen mit Wasserdampf auch weiter so behandelt, wie es früher angegeben wurde. Auch hier bleibt in der Blase ein Harz zurück, das dem Chinolinharz vollkommen gleicht.

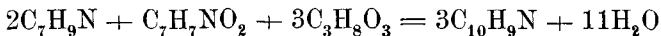
¹ Die von E. und O. Fischer, Ber. Ber. f. 1880, 2205 gemachte Beobachtung, dass das nach dem Bindschædler'schen Verfahren gereinigte Orthotoluidin noch immer Paratoluidin enthalte, das nur auf dem Wege des Acetderivates entfernt werden könne, war bei Anstellung dieser Versuche noch nicht bekannt, dürfte übrigens hier kaum irgendwie ins Gewicht fallen.

² Liebig's Ann. 193, 202.

Bei der Darstellung des Orthotoluchinolins wurde das nicht angegriffene Nitrotoluol aufgefangen und so ein Fünftel des zur Reaction gebrachten wiedergewonnen.

Die weitere Reinigung der Basen geschah durch Trocknen mit Ätzkali und wiederholte Rectification und zeigten sich hier ganz ähnliche Erscheinungen wie sie beim Chinolin ausführlich beschrieben wurden.

Die Ausbeute betrug bei der Orthoverbindung aus 50 Grm. Nitro- und 76 Grm. Amidotoluol 72 Grm. des Toluchinolins, dieselben Mengen der Paraderivate lieferten 74 des entsprechenden Methylchinolins, d. i. 45 Proc., resp. 47 Proc. der Ausbeute, die nach der Gleichung



zu erwarten wäre. ¹

Orthotoluchinolin ist eine nur schwach gelbliche Flüssigkeit, schwerer wie Wasser, leicht mischbar mit Äther und Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser, stark lichtbrechend und ohne Einwirkung auf Lakmuspapier. Vollständig rein, färbt es sich auch bei Lichtzutritt nur sehr allmählig dunkler, bräunt sich aber unter Atmosphärendruck stets bei längerem Erhitzen. Sein Geschmack ist brennend, der Geruch dem des Chinolins zum Verwechseln ähnlich, und in heissem Wasserdampf vertheilt, riecht es ebenso stechend wie Chinolin.

Der Siedepunkt wurde bei 751·3 Mm. Druck mit 247·3 bis 248·3 corr. gefunden.

Das specifische Gewicht bezogen auf Wasser derselben Temperatur ist:

bei 0°: 1·0852; bei 20°: 1·0734; bei 50°: 1·0586-

In einer Mischung von fester Kohlensäure und Äther, in der Chinolin vollständig zu weissen Krystallen erstarrte, zeigte es nicht die Spur von Krystallisation, ebenso nicht als die Temperatur durch rasche Verdunstung im Vacuum noch erniedrigt wurde.

¹ Wird für das —o-Chinolin die unangegriffene Menge von Nitrotoluol in Abrechnung gebracht, steigt die Ausbeute auf 54 Procent.

Die Analyse lieferte:

1. 0·2727 Grm. gaben 0·8362 Grm. CO₂ und 0·1534 Grm. H₂O
2. 0·2780 „ „ 23 Cbem N, bei 17° und 758 Mm.

Berechnet für	Gefunden	
C ₁₀ H ₉ N	1	2
C..... 83·92	83·63	—
H..... 6·29	6·25	—
N..... 9·79	—	9·59

Salze des Orthotoluchinolins.

Platindoppelverbindung. Die Lösung der freien Base in viel verdünnter kochender Salzsäure mit Platinchlorid versetzt, lässt gut ausgebildete Prismen von dunkelorange-gelber Farbe fallen, die besser ausgebildet und in Wasser, sowie verdünnter Salzsäure weit schwieriger löslich sind als das Chinolindoppelsalz.

Es enthält 2 Mol. Krystallwasser, die schon bei 100° grösstentheils entweichen.

0·3830 Grm. gab bis 110° getrocknet 0·0193 Grm. H₂O und lieferte 0·1015 Grm. Pt.

Berechnet für	Gefunden
(C ₁₀ H ₉ N) ₂ H ₂ Cl ₆ Pt + 2H ₂ O	
Pt..... 26·93	26·50
2H ₂ O..... 4·90	5·02

Saures schwefelsaures —o— Toluchinolin. Wenn, wie es für das analog zusammengesetzte Chinolinsalz angegeben wurde, die mit doppeltem Volumen Alkohol vermischte Base mit concentrirter Schwefelsäure versetzt wird, fällt jeder Tropfen weisse Krystalle; wird Säure so lange zugesetzt, bis die anfänglich gebildete Gelbfärbung verschwunden ist, geseht das Ganze schon in der Hitze zu einem dichten Krystallbrei schneeweisser Prismen, die in Alkohol sehr schwer, leicht in Wasser löslich sind. Dieselben mit Alkohol gewaschen, auf Thonplatten dann zwischen Papier sorgfältig getrocknet, sind wasserfrei.

0·4579 Grm. gaben 0·4439 Grm. BaSO₄

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_9N \cdot H_2SO_4$	
H_2SO_4	40·66	40·76

Salzsaures —o— Toluchinolin. Die alkoholische Lösung der Base mit Salzsäure vermischt, scheidet nichts Festes ab, auch nicht wenn man Äther zufügt. Beim Verdunsten über Schwefelsäure bildet die ganz dicke Lösung grosse, sehr gut ausgebildete, durchsichtige Prismen, die zum Theil strahlig angeordnet sind. Dies Salz ist krystallwasserhältig und kann nur über Schwefelsäure getrocknet werden, da es sich bei erhöhter Temperatur merklich verflüchtigt. Bei nicht ganz zweistündigem Erhitzen auf 105° verflüchtigte sich in einem Versuche weit über die Hälfte ohne erhebliche Zersetzung.

0·4616 Grm. verloren nach 70 Stunden 0·0738 Grm. H_2O und lieferten 0·2276 Grm. $AgCl$ und 0·0008 Grm. Ag .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_9N \cdot HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$	
Cl	15·81	15·64
$2\frac{1}{2}H_2O$	20·05	20·40

Pikrinsäureverbindung. Eine heisse weingeistige Lösung des —o—Toluchinolins mit einer kalt gesättigten kochenden Lösung von Pikrinsäure in Alkohol versetzt, lässt nach und nach kleine, intensiv schwefelgelbe Blättchen fallen, die sich während dem Erkalten reichlich vermehren. Sie sind in Äther und Benzol noch schwieriger löslich als in Alkohol. Ihrer Schwerlöslichkeit halber lassen sie sich mit letzterem leicht und vollständig auswaschen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 200°.

0·2753 gaben 37·5 Cbcm. N bei 17·8° und 746·6 Mm.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_9N \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$	
N	15·05	15·48

Methyljodverbindung. —o—Toluchinolin mit etwas überschüssigem Methyljodid im verschlossenen Rohr mehrere Stunden auf Wasserbadwärme erhitzt, ist nach dem Erkalten in gelbe

Krystalle verwandelt, die durch Äther, der sie sehr schwer löst, leicht von einer anhängenden röthlich gefärbten Verunreinigung befreit werden können. Dieselben sind leicht in Alkohol, verdünntem Weingeist, sowie in Wasser löslich. Ätzkali zersetzt dieselben schon in der Kälte unter Abscheidung eines nahezu farblosen Öles. Wahrscheinlich geht hier ein ähnlicher Process vor sich, wie ich ihn beim Chinolinmethyljodid beobachtete, und der von Claus u. Himmelmann ¹ beim Chinolinbenzylechlorid, von Claus u. A. bei den Chinaalkaloiden näher studirt wurde, wonach das Öl ein im Pyridinkern methylirtes —o— Toluchinolin sein könnte.

0·2608 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·2117 Grm. AgJ.

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NCH}_3\text{J}$	
J. . . . 44·56	44·56

Oxydation des —o— Toluchinolins. Nur Kaliumpermanganat wirkt verhältnissmässig energisch auf die Base ein. Die Oxydation geschah ähnlich wie beim Chinolin, doch nur mit einer dreiprocentigen Chamäleonlösung und sehr vorsichtig, so dass auch für 5 Grm. der Base statt der berechneten 1350 CC. nicht mehr wie 1380 CC. bis zum schliesslichen langsamen Verschwinden der Rothfärbung nothwendig waren. Als so viel des oxydirenden Agens zugeflossen war, als die Bildung einer Chinolinmonocarbonsäure erfordert, hatte sich das Toluchinolin nur sehr wenig verringert, so dass die intermediäre Entstehung jener nicht anzunehmen ist.

Die Oxydationsflüssigkeit roch noch deutlich nach unzersetzter Base, durch Destillation im Wasserdampfströme wurden aber nur wenige Tröpfchen derselben erhalten.

Die vom Manganniederschlage getrennte Lösung in derselben Art verarbeitet, wie es für Darstellung der Chinolinsäure beschrieben ist, lieferte schliesslich über 2 Grm. einer Säure, in deren Mutterlauge Oxalsäure nachgewiesen werden konnte.

Die ersterhaltene zeigte im reinen Zustande in Schmelzpunkt, Form und Löslichkeit keinerlei Unterschied mit der Chinolinsäure; das durch Fällen der mit Ammoniak abgesättigten

¹ Ber. Ber. f. 1880, 2045.

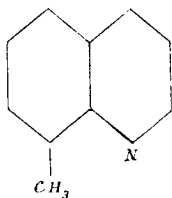
Säurelösung mit Silbernitrat gallertartig ausfallende Silber-
salz, das bald krystallinisch wird, gab überdies stimmende
Zahlen.

Es ist wasserfrei, und lässt sich ohne Zersetzung über 110°
trocknen. Stärker erhitzt, zersetzt es sich unter starkem Auf-
blähen zu schwarzen, theeartigen Blättern.

0·3205 Grm. gaben 0·1812 Grm. Ag.

Berechnet für $C_7H_3Ag_2NO_4$	Gefunden
Ag . . . 56·69	56·54

Die Überführung des —o— Toluchinolin in die Chinolin-
säure, d. i. eine Dicarbonpyridinsäure beweist, dass auch bei
dessen Bildung die Schliessung des zweiten Ringes in der Ortho-
stellung erfolgt, seine Structur deshalb nur durch die Formel



ausdrückbar ist. Die Bezeichnung als Orthoderivat hat nicht nur
in Folge seiner Entstehung aus Orthoderivaten der Benzolreihe
Berechtigung, sie ist auch sonst vollkommen klar und unge-
zwungen, wenn man das dem N zunächst liegende C-Atom mit
jenem, als Basis nimmt und von diesem Atompaare ausgehend,
in üblicher Weise die rechts und links liegenden Orte in der
gewöhnlichen Reihenfolge benennt.

Paratoluchinolin.

Das aus —p— Nitro- und —p— Amidotoluol entstehende
Methylchinolin stellt frisch destillirt eine gleichfalls nur schwach
gelblich gefärbte, lichtbrechende Flüssigkeit dar, die gegen Licht
empfindlicher ist als die Orthoverbindung oder das Benzochinolin
und darum schon nach kurzem Stehen röthlichbraun wird. In

Löslichkeitsverhältnissen und sonstigen Eigenschaften schliesst sie sich vollständig den für die genannten zwei Körper beschriebenen an. Der Geruch des —p— Toluchinolins erinnert gleichzeitig an den des Chinolins und den des Paratoluidins, ist, besonders in verdünntem Zustande, sehr angenehm und dem des spanischen Flieders (*Syringa v.*) nicht unähnlich. Durch Abkühlen konnte sie ebenso wenig wie das —o— Toluchinolin krystallisirt erhalten werden. Der Siedepunkt wurde bei 745 Mm. Druck mit 257·4 bis 258·6 ermittelt. Das specifische Gewicht, bezogen auf Wasser derselben Temperaturen, ist:

bei 0° 1,0815, bei 20° 1,0681, bei 50° 1,0560,

also stets geringer als das der Orthoverbindung, mit dem es darin übereinstimmt, dass ihre Eigengewichte kleiner sind wie die des Chinolins.

Die Analyse bestätigt die nach der Entstehungsart wahrscheinliche Zusammensetzung:

1. 0·2280 Grm. gaben 0·7022 Grm. und 0·1279 Grm. H₂O.
2. 0·3832 „ „ 35·0 CC. N bei 22° und 745·2 Mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₉ N	Gefunden	
	1	2
C. . . . 83·92	83·99	—
H. . . . 6·29	6·19	—
N. . . . 9·79	—	10·16

Das Paratoluchinolin liefert eine Reihe gut charakterisirter Verbindungen, von denen hauptsächlich diejenigen eingehender untersucht worden sind, die den bei dem —o— Derivat beschriebenen verwandt sind.

Platindoppelsalz. Durch Fällung in der Kälte erzeugt, erscheint es in Form eines schwach gelblichgefärbten krystallinischen Niederschlages, aus verdünnter Salzsäure krystallisirt, in der es, ebenso wie in Wasser, auch in der Kochhitze sehr schwer löslich ist, schießt es in lichtgelben, haarfeinen Prismen an, denen nur wenige etwas deutlicher ausgebildete prismatische Krystalle mit einem Stich ins Bräunliche beigemischt sind. Auch diese Platindoppelverbindung enthält 2 Mal Krystallwasser, die beim Trocknen bei 120° vollständig entweichen.

1. 0·4542 Grm. verloren 0·0227 Grm. H₂O und hinterliessen 0·1222 Grm. Pt.
2. 0·3963 Grm. verloren 0·0169 Grm. H₂O und hinterliessen 0·1067 Grm. Pt.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}H_9N)_2H_2ClbPt+2H_2O$	1	2
Pt. 26·93	26·90	26·92
² H ₂ O . . . 4·90	4·99	4·37

Saures Sulfat. Die Darstellung dieses gut krystallisirenden Salzes geschah wie bei der Orthoverbindung ersichtlich ist; es erfolgte aber nicht augenblicklich Krystallisation, die erst bei mehrstündigem Stehen über Schwefelsäure eintrat, wobei weisse Prismen, ganz ähnlich dem Orthosalz in reichlicher Menge anschossen. Auch das Sulfat des —p— Toluchinolin ist in Alkohol schwer, äusserst leicht in Wasser löslich.

Das sorgfältig zwischen Fliesspapier getrocknete Salz enthält Krystallwasser, das bei längerem Stehen (7 Tage) über Schwefelsäure entweicht.

0·4296 Grm. verloren 0·0306 Grm. und gaben 0·3896 Grm. BaSO₄.

Berechnet für	Gefunden
$C_{10}H_9N.H_2SO_4+H_2O$	
H ₂ SO ₄ . . . 37·83	38·14
H ₂ O 6·95	7·12

Salzsaures —p— Toluchinolin. Unter denselben Verhältnissen wie beim Orthosalz dargestellt, dunstet seine Lösung zu feinen, verfilzten Nadeln ein, die nur schwierig von der anhängenden dicken Mutterlauge befreit werden können. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. Im Exsiccator werden sie weiss, und nehmen beim darauffolgenden Trocknen im Wasserbade erheblich an Gewicht ab, wobei sie bräunlichgelb werden und etwas zusammenbacken.

0·3210 Grm. bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, verloren 0·0177 Grm.

Berechnet für	
$C_{10}H_9NHCl + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
<u>4.77</u>	<u>5.51</u>

0.3033 Grm. Trockensubstanz gaben 0.2393 Grm. ClAg und 0.00179 Ag.

Berechnet für	
$C_{10}H_9N.HCl$	Gefunden
<u>CH. . . . 20.39</u>	<u>20.17</u>

Pikrinsäureverbindung. Als so verfahren wurde, wie es für die Orthoverbindung beschrieben ist, fiel ein Pulver von schön gelber Farbe aus, das beim Erkalten sich nicht mehr vermehrte. Die Doppelverbindung ist in kochendem Alkohol noch schwerer, wie die des —o— Toluchinolins löslich, von Äther und Benzol wird sie ebenso spärlich aufgenommen. Schmelzpunkt 229°.

0.2681 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 36 CC. N bei 17° und 740.9 Mm.

Berechnet für	
$C_{10}H_9N.C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
<u>15.05</u>	<u>15.21</u>

Jodmethylverbindung. Die Darstellung dieses Körpers wurde nach einem bisher nicht beschriebenen Verfahren und zwar in der Art vorgenommen, dass eine ätherische Lösung der Base mit Jodmethyl in einem Rohre verschlossen wurde. Die anfänglich kaum gefärbte Flüssigkeit färbt sich bald gelblich und es scheiden sich schwachgelbliche feine Prismen ab, die nach und nach reichlicher ausfallen, nach eben 48stündigem Stehen sich aber nicht mehr vermehren. Durch Waschen mit Äther werden sie leicht rein erhalten. Diese Methode, die inzwischen Claus u. Mallmann¹ für die Darstellung des Jodmethylchinin's beschrieben haben, hat den Vortheil, dass die Bildung gefärbter Nebenproducte bei derselben fast ganz ausbleibt. Kalilauge zersetzt die Doppelverbindung, sowie die des —o— Toluchinolins, bei 100° getrocknet, färbt sie sich dunkler gelb ohne wesentlich an Gewicht zu verlieren.

¹ Ber. Ber. f. 1881, 76.

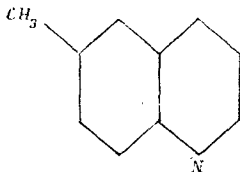
0·2544 Grm. bei 100° getrockneter Substanz lieferten
0·2060 Grm. JAg und 0·0024 Grm. Ag.

Berechnet für $C_{10}H_9N \cdot CH_3J$	Gefunden
J 44·56	44·87

Oxydation des Paratoluchinolins. Wenn die Base mehrere Stunden mit Chromsäurelösung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefelsäure gekocht wird, bleibt die Hauptmasse derselben unverändert, und es sind nur geringe Mengen einer durch Silbernitrat fällbaren Säure nachweisbar, die überdies in zur weiteren Untersuchung wenig einladender Form auftritt.

Kaliumpermanganat wirkt etwas schwieriger, sonst aber ganz so wie auf das Orthotoluchinolin ein und ist als Oxydationsproduct auch hier Chinolinsäure und zwar in reichlicher Ausbeute nachweisbar.

Im Zusammenhange mit dem vorstehend Erörterten ergibt sich für das Paratoluchinolin die folgende Lagerungsformel,



die auch die Zulässigkeit der näheren Bezeichnung als Paraderivat begründet.

α -Naphtochinolin.

Mit diesem Namen sei eine gut krystallisirbare Base bezeichnet, die aus α -Nitronaphtalin und α -Naphtylamin in der schon in drei Fällen illustrirten Weise entsteht.

Zuvor sei eine Bemerkung über die Rohmaterialien gestattet.

Das Naphtylamin aus dem Handelspräparate durch Destillation von färbenden Antheilen zu befreien, ist ziemlich umständlich und des bekannten Geruches halber nichts weniger wie angenehm. Weit rascher und bequemer erhält man ein reines

Präparat, wenn die höchstens einmal rectificirte Base in der etwa achtfachen Menge Alkohol gelöst, und dann etwas weniger als die für das Neutralsalz berechnete Menge concentrirter Schwefelsäure nach und nach zugesetzt wird.

Nach dem Erkalten erhält man durch Filtriren und Waschen mit Alkohol, endlich mit Wasser, und Absaugen auf porösen Platten ein Präparat, das vollständig weiss ist, wenn der Zutritt directen Lichtes während dem Trocknen vermieden wurde.

Das Mononitronaphtalin stellte ich in gewöhnlicher Weise, nur mit der Abänderung dar, dass Naphtalin in Kolben in Partien zu 50 Grm. mit bloss dem doppelten Gewichte concentrirter Salpetersäure übergossen und eben nur bis zum Auftreten rother Dämpfe erhitzt wurde. Wird dann vom Feuer genommen, vollzieht sich die Reaction ruhig von selber und das nach vollständigem Erkalten mit viel Wasser ausgefällte Product besteht zur Gänze aus dem Mononitroderivate mit sehr geringen Mengen einer braunen Verunreinigung.

Die ersten Versuche zur Darstellung des Naphochinolins boten insoferne Schwierigkeiten, als bei kürzerem Erhitzen und geringerem Schwefelsäurezusatz viel unverändertes Nitronaphtalin, und, was für Isolirung der neuen Base weit unangenehmer ist, Naphtylamin nachweisbar ist, bei länger dauernden Operationen und mit mehr Schwefelsäure massenhaft nichtbasische Harze unter Verminderung der Ausbeute resultiren.

Am zweckmässigsten erwies sich, 14 Grm. Nitronaphtalin, 30 Grm. Naphtylaminsulfat, mit 80 Grm. Glycerin und 30 Grm. englischer Schwefelsäure durch 5—6 Stunden vor dem Rückflusskühler zu erhitzen, dessen Anbringung weniger deshalb nothwendig ist, um die ziemlich schwierig flüchtige Nitroverbindung, als vielmehr das entstandene Wasser im Kolben zu behalten, und damit eine schädliche Temperaturerhöhung zu vermeiden. Die Reaction beginnt zwischen 150—160 und verläuft sehr mässig, gegen Ende der Operation sinkt das Thermometer auf etwa 140°.

Die entstandene dicke Flüssigkeit, die nach genannter Zeit nur sehr wenig Nitronaphtalin enthält, hat Farbe und Geruch wie die bei der Darstellung von Chinolin und der Toluchinoline, scheidet auf Wasserzusatz aber weit mehr Harz ab.

Da das Naphtachinolin mit Wasserdämpfen nur sehr schwer flüchtig ist, muss bei seiner Isolirung anders verfahren werden als bei den andern bisher beschriebenen Basen. Zweckmässig erwies sich, die vom abgeschiedenen Harz abgegossene Flüssigkeit mit Äther zu überschichten und unter Kühlung mit einem starken Wasserstrahl nach und nach Ätznatron bis zur deutlichen alkalischen Reaction zuzusetzen. Das in Freiheit gesetzte Naphtochinolin geht fast vollständig in Äther über und nur sehr geringe Mengen werden von einem gleichzeitig auftretenden, in Äther unlöslichen Harz mit niedergeschlagen. Ein nicht unbeträchtlicher Theil des letzteren wird durch das Naphtochinolin dafür aber in ätherischer Lösung gehalten, kann aber entfernt werden, wenn diese im Wasserbade abdestillirt, und der Destillationsrückstand in wenig überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure gelöst wird. Die Hauptmasse des Harzes bleibt ungelöst und wird abfiltrirt, aus der Sulfatlösung die Base wieder in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen.

Schliesslich wird sorgfältig mit Ätzkali getrocknet,¹ zuerst aus dem Wasserbade, dann über freiem Feuer destillirt. Nachdem Äther und Wasser entfernt sind, steigt das Thermometer rasch weit über 300 und geht dann ein farbloses, später ein immer dunkleres Öl über, das in der Regel nach einigem Stehen, u. z. immer schwieriger und unvollständiger erstarrt, je später es überdestillirt ist. Dies rührt von einem noch höher als das Naphtochinolin siedenden Körper her, der erst bei beginnender Rothgluth und unter sehr starker Zersetzung zu sieden beginnt, in Alkohol so gut wie nicht, leichter in Benzol löslich ist und bisher nicht näher untersucht werden konnte.

Zur weiteren Reinigung wird das rohe Naphtochinolin in etwa dem 8—10fachen Volumen Alkohol gelöst, die zur Bildung des sauren Sulfates nöthige Menge von concentrirter Schwefelsäure zugesetzt und die herausgefallene Krystallmasse durch Absaugen und Waschen mit Alkohol von der braunen Mutterlauge befreit. Die aus dem Salze mit Ammoniak abgeschiedene Base,

¹ Wenn mehr als Spuren von Wasser anwesend sind, ist die Destillation unmöglich, da unter heftigem Prasseln fast jedesmal Übersteigen eintritt, und muss dann das Trocknen durch einen Strom trockenen Wasserstoffes beendigt werden.

die nun bald fest wird¹ neuerdings destillirt, geht dann vollständig farblos über und erstarrt sehr leicht. Die Ausbeute an Naphtochinolin ist etwa 25 Procent der theoretischen; nachdem auch bei Darstellung der Toluchinoline geringere Ausbeuten erzielt wurden, als bei der von Chinolin, scheint es, dass allgemein mit steigendem Moleculargewichte der Procentsatz sich erniedrigt.²

In reinem Zustande stellt das Naphtochinolin ein farbloses Öl dar, das besonders in kleinen Tröpfchen tagelang flüssig bleiben kann, augenblicklich aber erstarrt, wenn ein Stäubchen bereits krystallisirter Substanz zugebracht wird.

Es gesteht so zu prachtvollen, meist strahlig angeordneten, blendend weissen Prismen. Ziemlich gut ausgebildete Krystalle liefert die ätherische Lösung oder die in absolutem Alkohol und Benzol, verdünnter Alkohol scheidet es in Blättchen ab. Von Äther, Benzol und Alkohol wird es sehr leicht aufgenommen, ebenso auch von einer Mischung von gleichen Voluminas Wasser und Alkohol, Wasser allein nimmt nur Spuren desselben auf. Verdünnte Säuren lösen es leicht und vollständig.

Es ist nahezu geschmacklos und besitzt einen eigenthümlich aromatischen Geruch, der etwas dem des Naphtylamins ähnelt, schwächer und weniger ekelhaft wie dieser ist, mit der Zeit aber auch lästig wird.

Der Schmelzpunkt liegt bei 50°, der Siedepunkt etwas unterhalb dem des Quecksilbers und wurde vermittelt eines Luftthermometers bei 747 Mm. Druck mit 251° ermittelt, eine Zahl, die ich mit einiger Reserve mittheile, die aber der Wahrheit nicht allzuferne stehen wird.³ Ich beabsichtige, den Versuch mit mehr Material zu wiederholen.

¹ Aus sehr verunreinigten Salzlösungen abgeschiedene Base erstarrt wochenlang nicht, auch wenn Krystalle derselben eingetragen werden.

² Einfacher und für die Ausbeute wahrscheinlich günstiger dürfte es sein, künftighin die durch die erste Fällung mit Ätzkali erhaltene Base, sammt dem ihr beigemischtem Harz von Wasser möglichst zu befreien, aus eisernen Retorten zu destilliren und das Destillat im Wege des Sulfates zu reinigen.

³ Einem freundlichen Rathe des Herrn Prof. v. Lang folgend, geschah obige Siedepunktsbestimmung in der Weise, dass ein etwa 6 Mm.

Oxydationsmittel verändern das Naphtochinolin nur schwierig. Kaliumpermanganat wirkt in der Kälte fast gar nicht, auch in der Hitze nur schwierig ein. Eisessigchromsäurelösung oxydirt auch nach längerem Kochen nur partiell; die erkaltete Flüssigkeit setzt Krystalle ab, die vorwiegend Naphtochinolinechromat sind, nebst einem in Benzol ziemlich leicht löslichen Körper, der in hübschen orangegelben Nadelchen krystallisirt und vielleicht ein Chinon ist. Gleichzeitig verschwindet ein Theil des Naphtochinolins und ist möglicherweise zu einer Chinolindicarbonsäure umgewandelt worden, Verhältnisse, die noch genauer untersucht werden sollen.

0·3159 Grm. Naphtochinolin gaben 21·3 CC. N von 17·8°
und 744 Mm.

Berechnet für $C_{13}H_9N$	Gefunden
N 7·82	7·64

Platindoppelsalz. Dasselbe fällt auch aus der stark verdünnten, kochenden Lösung der Base in verdünnter Salzsäure in kaum mit freiem Auge erkennbaren lichtgelb gefärbten Prismen aus, die in Wasser und verdünnter Salzsäure noch weit schwieriger löslich sind, als die früher beschriebenen Doppelsalze.

Wie diese, enthält es 2 Mol. Wasser, die es bei 110° vollständig verliert.

0·3865 Grm. verloren 0·0173 Grm. H_2O und hinterliessen
0·0930 Grm. Pt.

weites Glasrohr auf der einen Seite geschlossen, auf der anderen eng ausgezogen wurde. In der Mitte des engeren Theiles brachte ich eine Marke an und konnte dann das Gefässvolum bis zur Marke, durch Füllen mit Hg und Wägen leicht ermittelt werden. Beim Versuch kam das entleerte Gefäss vermittelt eines einfach durchbohrten Pfropfens in den Hals des Fractionirkölbchens derart, dass der enge Theil nur soweit herausragte, dass noch an der Marke abgeschmolzen werden konnte. Als die Destillation einige Minuten im Gange war, wurde mit dem Gaslöthrohr an der markirten Stelle geschlossen, die Spitze unter Quecksilber geöffnet, nach dem Aufsteigen auf gleiches Volum gebracht und durch Wägung die eingetretene Quecksilbermasse ermittelt. Aus den gefundenen Zahlen lässt sich mit Hilfe der in gewöhnlicher Art beobachteten Daten, wie Druck und Temperatur, die Siedetemperatur berechnen.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{13}H_9N)_2H_2Cl_6Pt+2H_2O$	
Pt. . . . 24·53	24·06
$2H_2O$. . 4·46	4·47

Saures Naphtochinolinsulfat. Dieses schon erwähnte Salz krystallisirt in schwachgelblichen Prismen, die in Wasser äusserst leicht, schwer auch in kochendem Alkohol löslich sind, aus welchem sie beim Erkalten mit unveränderter Farbe anschiessen. Es ist wasserfrei und kann bis 160° unverändert erhitzt werden.

0·4022 Grm. gaben 0·3398 Grm. $BaSO_4$

Berechnet für	Gefunden
$C_{13}H_9N \cdot H_2SO_4$	
35·38	35·53

Das **salzsaure Naphtochinolin** dunstet aus wässriger Lösung zu einem Aggregat feiner schwachgelblicher Nadelchen ein, die in absolutem Alkohol nicht, sehr leicht in verdünntem und in Wasser löslich sind.

Die **Methyljodverbindung** ist jedenfalls darstellbar, von mir aber rein noch nicht erhalten worden, da bei verschiedenen Versuchen die vollständige Überführung der Base in die Doppelverbindung nicht gelang.

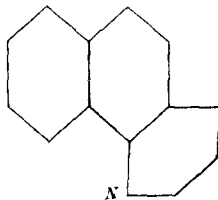
Pikrinsäureverbindung. Sie unterscheidet sich in Farbe und sonstigen Eigenschaften so gut wie nicht von den vorerwähnten Verbindungen und bildet mikroskopische Prismen. Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse:

0·2243 Grm. gaben 0·4662 Grm. CO_2 und 0·0643 Grm. H_2O

Berechnet für	Gefunden
$C_{13}H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	
C. . . . 55·88	56·68
H. . . . 2·94	3·14

Die Structur des Naphtochinolins ist nicht in dem Grade sichergestellt, wie die der vorerwähnten Basen, da die Oxydationsproducte desselben noch nicht experimentell festgestellt wurden. Mit einiger Sicherheit lässt sich nach den vorliegenden Analogien

aber der Schluss ziehen, dass seine Bildung gerade so erfolgt, wie die des Chinolins und seiner Homologen und seine Constitution durch folgende Formel daher ausgedrückt werden kann. Der Einfachheit halber ist es zweckwässiger, diese Base als α -Derivat und daher mit dem Namen α -Naphtochinolin zu bezeichnen.



Schlussbemerkungen.

Die Siedepunkte der beschriebenen Körper zeigen mit den Siedepunkten der Substanzen, aus denen sie ableitbar sind, eine Regelmässigkeit, die wohl mehr als zufällig ist und die folgende Tabelle erkennen lässt.

Siedepunkte.

	Benzolreihe		Toluolreihe		Naphthalin- reihe	Anthracen- reihe
	—o—		—p—			
Kohlenwasserstoff.	81	5	111		218	360
Nitrokörper	205		223	237	304	—
Amidoderivat	184		199	198	310	—
Chinolinderivat	237		248	258	351	446

Die Differenzen zwischen den Zahlen der letzten Reihe mit denen der voranstehenden zeigen eine gewisse Übereinstimmung, die am augenfälligsten in der dritten Reihe sich zeigt, indem die Siedepunktsdifferenz zwischen den Monamidoderivaten, und den zugehörigen Chinolinkörpern zwischen 50 und 60 beträgt und nur in der Naphthalinreihe auf 41 fällt.

Ebenso ergibt sich die Übereinstimmung zwischen der Chinolinreihe und der des Benzols, dass —p— Derivate höher sieden, wie die —o— Verbindungen.

Über die Constitution des Chinolins und demnach auch seiner Derivate ist in neuester Zeit eine Controverse aufgetaucht, in die ich hier um so weniger eintreten kann, als die in vorliegender Untersuchung mitgetheilten Thatsachen den brennenden Punkt nur nebensächlich berühren. Es scheint mir aber aus der Übereinstimmung im Bildungsverhältnisse der beschriebenen Körper ein neuer schwerwiegender Beleg für die Körner'sche Hypothese zu erwachsen und andererseits das ganze Capitel noch zu wenig erforscht zu sein, um mit Sicherheit behaupten zu können, dass die beobachteten eigenartigen Verhältnisse nicht einfach Ausfluss der durch die Körner'sche Formel ausgedrückten eigenartigen Constitution des Chinolins sind. Kurz nach Veröffentlichung meiner vorläufigen Mittheilung über die Synthese des Chinolins ist von W. König's¹ die Anschauung entwickelt worden, dass in erster Phase Acrolein-anilin gebildet, dieses dann durch den Sauerstoff des Nitrobenzols zu Chinolin oxydirt wird, worauf der Rest des seines Sauerstoffes beraubten Nitrobenzols mit dem Acrolein unter Wasserabspaltung ein weiteres Molekül Chinolin liefert.

Für diese Anschauung scheint mir vor Allem die Thatsache zu sprechen, dass der Beginn der Reaction in allen bisher beobachteten Fällen bei 150—160° eintritt, also jener Temperatur, bei der die unbedingt in erster Phase gebildete Glycerinschwefelsäure unter Acroleinbildung zerfallen dürfte, ferner, dass der Acroleingeruch nie wahrnehmbar ist, wenn die Reactionsmasse Anilin enthält, sehr deutlich aber ist, wenn nur Nitrobenzol mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzt wird.

Immerhin bleibt es auffallend, dass das Acrolein bei Anwesenheit von Anilin im Momente seiner Entstehung vollständig zum Aufbaue von Chinolinderivaten verbraucht, respective polymerisirt wird.

Für die, wie es scheint allgemein anwendbare Methode zur Synthese von Chinolinabkömmlingen ist es von Wichtigkeit, dass Versuche mit nicht correspondirenden Amido- und Nitrokörpern mit Bestimmtheit ergaben, dass stets beide Chinolinderivate entstehen, nur wie es scheint, das dem Nitrokörper entsprechende stets in geringerer Menge, eine Angabe, die ich heute schon nicht

¹ Ber. Ber. f. 1880. 911.

für überflüssig halte, mit Hinblick auf den Umstand, als die Ausbeuten in einigen Fällen den Gedanken nahelegen könnten, dass nur das Nitro-, respective Amidoderivat in die Chinolinreaction träte.

Die bisher erzielten Resultate berechtigen wohl zu dem Schlusse, dass auch nitrirte, respective amidirte, Äthyl-, Propyl- und andere Benzole in ähnlicher Weise reagiren werden, wie es jetzt an vier Beispielen dargethan ist. Es lässt sich daher eine ganze Reihe von Chinolinen mit Kohlenstoffseitenketten, aber auch mit anderen substituierenden Gruppen und zwar mit bekannter Stellung der Seitenketten mit Sicherheit voraussehen und das Ziel, das Weidel und Cobenzl¹ auf dem Wege der directen Substitution von Chinolinderivaten mit elektronegativen Elementen und Radicalen anstreben, dürfte heute schon zum grossen Theile und, wie mir scheint, in sehr einfacher Weise erreicht sein.

¹ Monatshefte 1. 844.