

Synthetische Versuche in der Chinolinreihe.

IV. Mittheilung.

Von **Zd. H. Skraup.**

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie. III.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1882.)

Schon zu einer Zeit, in der die Constitution der Chinaalkaloide so gut wie unbekannt und, wie ich zeigte¹, sogar die Zusammensetzung zweier derselben unrichtig angenommen war, ist das Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ häufig als ein Oxyderivat des Cinchonins betrachtet worden.

Diese Auffassung basirte auf der damals und noch lange nachher allgemein giltigen Ansicht, die Formel des Cinchonins wäre $C_{20}H_{24}N_2O_1$, veranlasste verschiedene erfolglose Versuche durch Hydroxylierung des Cinchonins Chinin zu erhalten, war aber in dem Augenblicke hinfällig, in dem die thatsächliche Zusammensetzung des Cinchonins und des isomeren Cinchonidins bekannt wurde.

Die Untersuchung der Oxydationsproducte der vier wichtigsten Chinaalkaloide hat nun gezeigt,² dass diese alte Vorstellung allerdings sehr zufällig der Wahrheit insofern nahekammt, als sie mit einer Modification die Beziehung von einem Theil des Chininmolecöls zu einem Theil des Cinchoninmolecöls³ ausdrückt.

¹ Wien. Akad. Ber., II. Abth., 1878, Juli-Heft, ebenso Skraup und Vortmann, ebend.

² Skraup, Wien. Akad. Ber., II. Abth., 1879, Juli-Heft und 1881, Juli-Heft.

³ Wenn hier neben dem Chinin stets nur das Cinchonin genannt wird, so soll damit durchaus nicht gesagt werden, dass letzteres und nicht etwa das isomere Chinchonidin dem Chinin näher stünde, im Gegentheil scheint letzteres fast wahrscheinlicher.

Cinchonin und Cinchonidin liefern mit Chromsäure oxydirt, Cinchoninsäure, $C_{10}H_7NO_2$, das ist Chinolinmonocarbonsäure $C_9H_6N.CO_2H$, während Chinin und Chinidin eine andere, Chininsäure genannte Verbindung der Formel $C_{11}H_9NO_3$ liefern.

Letztere hat sich nun zweifellos als Methoxychinolincarbonsäure herausgestellt, und damit steht sicher, dass der eine Theil des Chininmolecöls zu einem Theil des Cinchoninmolecöls sich verhält wie die zwei genannten Säuren, oder einfacher ausgedrückt, wie der Methyläther eines basischen Phenols zur Base.

Dieses ist auch von Butlerow und Wischnegradsky¹ durch Untersuchung der basischen Spaltungsproducte von Chinin und Cinchonin bewiesen worden, wie sie beim Erhitzen der Alkaloide mit Ätzkali entstehen.

Obige Beziehung machte die Ausdehnung der Glycerin-Chinolinsynthesen in einer bestimmten Richtung besonders wichtig.

Oxyderivate des Chinolins, und damit jener Körper, der einen Theil des Chininmolecöls ausmacht, waren zur Zeit als sich zeigte, wie leicht aus Anilin und Nitrobenzol Chinolin erhalten werden kann, so gut wie nicht bekannt.

Nur das Kynurin musste, nachdem Kretschy¹ gezeigt hatte, dass die Kynurinsäure eine Oxychinolincarbonsäure sei, als ein Oxychinolin angesehen werden, bei dem aber die Stellung der Hydroxylgruppe unbekannt war und noch ist.

Wenn nun Nitro- und Amidophenole mit Glycerin in derselben Art reagiren, wie Nitro- und Amidobenzol, dann waren Oxychinoline zu erwarten, die im Benzolkern substituiert sind; von den drei derart darstellbaren Verbindungen konnte aber möglicherweise eine identisch sein mit jenem Oxychinolin das in der Chininsäure und damit auch im Chinin enthalten ist. War ja doch nach der Oxydation der genannten Säure zur Tricarbonsäure des Pyridins mit Bestimmtheit anzunehmen, dass ihre Methoxylgruppe gleichfalls im stickstofffreien Rest des Chinolins befindlich ist.

¹ Ber. f. 1878, 1253 und f. 1879, 2093.

² Ber. f. 1879, 1673 und Monatshefte. II, 57.

Unmittelbar nachdem die Darstellung des Chinolins aus Anilin und Nitrobenzol sichergestellt war,¹ habe ich die Gewinnung von Oxychinolinen aus den drei Nitrophenolen mit Erfolg versucht, mannigfache Umstände verhinderten aber lange den Abschluss der Arbeit, von deren wichtigsten Resultaten ich indess auf privatem Wege Mittheilung gemacht habe. Diese hat nun Anregung gegeben, die Darstellung der Oxychinoline auch auf anderen Wegen zu versuchen, und so sind inzwischen schon einige Arbeiten erschienen, die über jene zum Theil eingehende Nachricht bringen.

So haben H. Weidel und A. Cobenzl² gefunden, dass die Cinchoninsäure zwei Sulfonsäuren liefert, und aus der α Säure eine Oxychinolincarbonsäure und ein Oxychinolin erhalten werden können, welch' letzteres sie α Chinophenol nannten, und Weidel³ hat isomere Körper aus der β Sulfonsäure dargestellt.

K. Bedall und O. Fischer⁴ benützten eine ähnliche, nur weniger umständliche Methode, indem sie analog der Darstellung aromatischer Phenole, durch Verschmelzen der Chinolinsulfonsäuren, zwei verschiedene Oxychinoline gewannen, von denen eines, das α Oxychinolin sehr ausführlich untersucht worden ist.

Wie schon Bedall und Fischer ausgesprochen haben, ist ihr α Oxychinolin identisch mit dem α Chinophenol von Weidel und Cobenzl, beide sind bestimmt identisch mit dem Ortho-, das β Chinophenol von Weidel vielleicht identisch mit dem Para-, das zweite bisher nicht beschriebene Oxychinolin von Bedall und Fischer zusammenfallend mit dem Metaoxychinolin dieser Mittheilung.

Es ist selbstverständlich, dass ich eine Priorität nicht reclamire, deren ich verlustig wurde, als die genannten Fachgenossen mit ihren Veröffentlichungen die meine überholten, ich glaubte aber mit Recht bemerken zu dürfen, dass meine Beobachtungen nicht nur älteren Datums, sondern auch von Einfluss auf die von Anderen bereits publicirten gewesen sind.

¹ Monatshefte I, 316.

² Wien. Monatsh. I, 844.

³ Ebend. II.

⁴ Ber. Ber. f. 1881, 442, 1366, 2570, für 1882.

Darstellung der Oxychinoline.

Die Verwandlung von Amido-, respective Nitrophenol in Oxychinolin erfolgt bei den drei isomeren Verbindungen in gleicher Weise, nur die Isolirung der Producte aus den Reactionsmassen ist verschieden.

Anfänglich kamen bei der Reaction die freien Amidophenole (*-o-* und *-p-*) in Anwendung, später ausschliesslich nur ihre Salzsäureverbindungen.

Beide müssen, um günstige Ausbeuten zu erzielen, nahezu vollständig rein sein, denn schon geringe Beimengungen drücken die Ausbeuten ganz ausserordentlich.

Es ist nun aber gar nicht so schwierig, selbst grössere Mengen von salzsaurem Amidophenol und selbst aus nicht vollständig reinem Nitrophenol mittelst Zinn und Salzsäure darzustellen, wenn einigermaßen rasch gearbeitet, insbesondere dafür Sorge getragen wird, dass die vom Zinn durch Schwefelwasserstoff befreite Lösung mit Luft möglichst wenig in Berührung kommt. Diess ist einfach dadurch zu erreichen, dass zunächst durch Decantation später erst am Filter gewaschen, die Concentrirung der Lösung über freiem Feuer ausschliesslich in Kolben vorgenommen wird, durch die ein mässiger Schwefelwasserstoffstrom geht, endlich beim Umfüllen neue Gefässe früher mit Schwefelwasserstoffwasser ausgespült werden. Wird derart verfahren, lassen sich bequem 200 Grm. Nitrophenol in zwei Tagen bis zur ersten Krystallisation des Amidosalzes verarbeiten und diese ist beim *-o-* und *-p-* Amidophenol absolut farblos und nach dem Waschen mit concentrirter Salzsäure vollständig rein. Die Mutterlauge besitzt meist eine grünliche Färbung und liefert eine schwach gefärbte zweite Krystallisation, die aber zur Darstellung des Oxychinolins noch verwendet werden kann, dunklere Krystallisationen, wie sie aus den späteren Mutterlauen kommen oder sonst bei unachtsamen Arbeiten, bei längerem Aufbewahren entstehen, oder aus Fabriken bezogen werden, sind hiezu jedoch nicht geeignet. Ihre Reinigung wollte lange nicht gelingen, schliesslich zeigte sich aber, dass sie auf eine Art leicht erreichbar ist, die auch bei vielen anderen aromatischen Aminen, dann in der ganzen Chinolinreihe mit Vortheil benützt werden

kann, dass nämlich die wässrige warme Lösung des Chlorhydrates mit etwas Zinnchlorür versetzt, und dann mit Schwefelwasserstoff ausgefällt wird. Das Filtrat ist je nach der ursprünglichen Färbung farblos bis schwach gelbbraun und muss häufig, so bei den Amidophenolen, wieder im schwachen Schwefelwasserstoffstrom kochend concentrirt werden; sollte die Krystallisation noch erheblich gefärbt sein, erreicht die einmalige Wiederholung des Verfahrens den gewünschten Zweck.

Das Zinnchlorür, respective das Zinnsulfür wirken hiebei zum mindesten häufig reducirend, denn oft sieht man schon eine starke Entfärbung unmittelbar nach Zusatz des ersteren zur heissen Lösung, und bei kleinen Zinnmengen wird durch Schwefelwasserstoff nur Zinnsulfid gefällt, bei grösseren anfänglich dieses und später erst Zinnsulfür. Endlich muss noch bemerkt werden, dass, wenn man aus sehr stark braunen Lösungen das Zinn mit Schwefelwasserstoff fällt, es, auch bei genügender Berücksichtigung von Concentration der freigewordenen Säure etc., in der Regel lange dauert, bevor die Fällung beginnt.

Bei Darstellung des *m*-Amidophenols ist trotz grosser Vorsicht beim Einkochen eine röthliche Färbung nicht zu vermeiden, indess ist die erste Krystallisation kaum gefärbt, die Mutterlaugen vermittelst Zinnchlorür wieder leicht zu reinigen. Das Krystallisiren des salzsauren *m*-Amidophenols erfolgt aus zu stark concentrirter Lösung sehr schwierig, weit leichter und vollständiger beim Stehen der mässig eingedampften über Schwefelsäure.

Nebenbei bemerkt geht das Zinnchlorürdoppelsalz des *p*-Amidophenols beim Schütteln der wässrigen Lösung mit Äther in diesen in beträchtlicher Menge über.

Zur Darstellung der Oxychinoline empfiehlt es sich, auf 7 Theile Nitrophenol, 15 Theile Amidophenolsalzsäuresalz, 25 Theile Glycerin und 20 Theile englische Schwefelsäure in einem Kolben zu mischen und unter Rückflusskühlung auf dem Sand- oder Asbestbade bis zum mässigen Sieden zu erhitzen. Bei den *o*-Verbindungen genügt drei- bis vierstündiges Kochen, bei den anderen ist fünf- bis sechsständiges zu empfehlen, da sonst Amidophenol unzersetzt bleibt, dessen Trennung vom entstandenen Oxychinolin (am besten noch in Form des schwerer

löslichen Amidophenolchlorhydrates) zwar ausführbar, aber mit grossen Verlusten verbunden ist. Die Reaktionsmasse wird noch warm in das zwei- bis dreifache Volum Wasser gegossen und, wie einzeln beschrieben, weiter verarbeitet.

-o- Oxychinolin.

Das -o- Oxychinolin entsteht aus -o- Amido- und Nitrophenol. Zur Isolirung desselben wird die verdünnte Rohlösung zunächst im Wasserdampfstrom destillirt, um unzersetztes Nitrophenol zu verjagen, von dem bei gut geleiteter Operation höchstens ein Siebentel wiedergewonnen wird.

Aus der rückständigen Flüssigkeit wird durch vorsichtige Neutralisation mit Ätzkali und Ätznatron, schliesslich mit Alkali-carbonat das Oxychinolin in Freiheit gesetzt. Kleinere Mengen können mit Äther ausgeschüttelt und nach Verjagung des Lösungsmittels durch irgend eine der folgenden Methoden gereinigt werden, nur ist dabei zu beachten, dass die ausgeschiedene feste Substanz bald von anhängender Flüssigkeit befreit wird, da sonst bei Luftzutritt Verharzung beginnt.

Bei Darstellung grösserer Mengen ist die Ausschüttlung mit Äther einerseits desshalb nicht rätlich, da das Oxychinolin sich in jenem nur schwierig löst, andererseits, wenn nicht der Zutritt von Luft beim Schütteln ganz vermieden wird, durch Oxydation eine humusartige Substanz entsteht, die theilweise von der ätherischen Oxychinolinlösung aufgenommen wird und die weitere Reinigung sehr erschwert. Am besten wird das in der Wärme ölig ausfallende Oxychinolin durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben. Zweckmässig ist es, hiebei zwischen Kolben und Kühlrohr eine Vorlage einzuschalten, in der sich ein gefärbtes Product ansammelt, zuerst nur mit Luft und erst das mit dem Kühlrohr dicht verbundene Sammelgefäss, sowie einen mit demselben verbundenen Liebig'schen Kühler mit Wasser zu kühlen.

Ein Verstopfen des Liebig'schen Kühlers ist so leicht zu beheben, bei guter Kühlung der Vorlage übrigens auch gefahrlos und erhält man so ein lichtgelbes, wässriges Destillat, je nach der Temperatur untermischt mit zolllangen Nadeln von weisser Farbe, oder mit einem gelben, schweren Öl, das nach dem

Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei Anwendung von reinem Material und vorsichtiger Destillation kann sofort nahezu chemisch reines Product erhalten werden, weniger reines, das bräunlichgelb gefärbt ist, wird durch nochmalige Destillation mit Wasserdampf oder bequemer für sich destillirt, völlig rein.

Schneller noch, doch mit Verlust, kommt man zum Ziel, wenn das direct mit Sodalösung ausgefällte Oxychinolin, das in der Hitze rein ölig ausfallen muss, wiederholt destillirt wird.

Das -o- Oxychinolin ist in Wasser, besonders in der Kälte sehr schwer, in absolutem Alkohol leicht, in verdünntem Alkohol umso schwieriger löslich, je wasserhältiger er ist, alle Lösungsmittel nehmen in der Hitze weit mehr als in der Kälte auf. Aus Wasser und verdünntem Alkohol erhält man oft viele centimeterlange spröde Prismen, aus absolutem Alkohol compactere Krystalle. Äther löst schwierig, Benzol in der Wärme in allen Verhältnissen. Der Schmelzpunkt der reinsten Substanz, die bei 72° erweicht, wurde bei 73—74° gefunden, der Erstarrungspunkt, in der Regel bei 53—55°, selten etwas höher. Der Siedepunkt liegt bei 258·2° uncorr., 266·6° corr. (bei 752 Mm. Druck).¹ Unreines Oxychinolin zersetzt sich bei der Destillation theilweise, ganz reines so gut wie nicht.

Im directen Lichte färbt es sich allmählig röthlich, es riecht eigenthümlich phenolartig, schmeckt brennend, sublimirt aus seinen Lösungen und im festen Zustand sehr leicht, so dass geringe Mengen sich nach wenig Tagen vollständig verflüchtigen, und diess selbst im geschlossenen Raum.

Die Lösung in nahezu absoluten Alkohol, sowie die in Benzol sind vollkommen farblos, die erste wird schon nach Zusatz von wenig Wasser intensiv gelb gefärbt, nach Zusatz von viel Alkohol aber wieder farblos; auch die Lösungen in Säuren und Alkalien sind gelb. Diese Beobachtung habe ich selbst gemacht, als das

¹ Ich habe mich vergeblich bemüht, durch Umdestilliren, für sich oder mit Wasserdampf, und durch Sublimation im Kohlensäurestrom den von Bedall und Fischer beobachteten Schmelzpunkt 75—76 zu erhalten. Nebenbei bemerkt schmilzt nicht absolut reines Oxychinolin etwas höher, 74—75, dann beobachtet man bei wiederholtem Schmelzen der jedesmal erstarrten Probe Variationen von 0·5—1° im Beginn des Schmelzens.

Oxychinolin wiederholt, durch Destillation mit und ohne Wasserdampf, Sublimation, Umkrystallisiren, Abscheidung aus der Acetverbindung etc. gereinigt wurde, so dass die Färbung wohl nicht einer Verunreinigung zugeschrieben werden kann.

Das Oxychinolin gibt eine Reihe charakteristischer Reactionen.

Eisenchlorid färbt die verdünnte alkoholische Lösung schwarzgrün, auf Zusatz von Natriumcarbonat wird die Färbung dunkler, endlich entsteht ein schmutzig braungrüner, feinflockiger Niederschlag.

Die Eisenchloridfärbung wird durch freie Essigsäure nicht, wohl aber durch Salzsäure verhindert.

Eisenoxydulsulfat fällt augenblicklich einen dunkelbraunrothen Niederschlag, der auf Zusatz von etwas Eisessig sich auflöst, wobei die Eisenchloridgrünfärbung auftritt.

Von Ätzkalilösung wird das Oxychinolin besonders bei gelindem Erwärmen leicht und mit tief gelber Farbe aufgenommen, durch überschüssige Kalilauge werden feine, gelblichweisse Nadelchen gefällt, die nach Zusatz von Wasser oder Alkohol sich leicht lösen.

Barytwasser färbt die weissen Oxychinolinkrystalle lichtgelb ohne sie auch beim Kochen zu lösen; auch hier ist die Metallverbindung entstanden, denn beim Kochen tritt weder Schmelzung, noch Verflüchtigung der Krystalle ein.

Die Lösung des Oxychinolins in Ätzkali gibt mit Silbernitrat einen gelbflockigen, beim Stehen krystallinisch werdenden, mit Quecksilberchlorid einen orangegelb feinkrystallinischen, mit Bleinitrat einen lichtgelb flockigen, mit Chlorbaryum einen weissen, pulverigen Niederschlag. Kaliumbichromat fällt das Oxychinolin aus der kalischen Lösung, dieselbe wird, so lange die Färbung rein gelb ist, beim Kochen nicht im geringsten verändert, die rothe, Bichromat enthaltende, trübt sich durch ausgeschiedene missfärbig braune Flocken. In saurer Lösung dagegen wird das Oxychinolin von Chromsäure schon in der Kälte angegriffen, ebenso von Salpetersäure. (S. u. das Nitrooxychinolin.)

Das -o- Oxychinolin krystallisirt stets wasserfrei, die über CaCl_2 im Exsiccator getrocknete Substanz zeigte bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung:

1. 0·2558 Grm. lieferten 7000 Grm. CO₂ und 0·1084 Grm. H₂O
 2. 0·2318 „ „ 0·6340 „ „ „ 0·1054 „ „

	Berechnet für C ₉ H ₇ NO	Gefunden	
		1.	2.
C	74·48	74·62	74·59
H	4·82	4·71	5·05

Salze des -o- Oxychinolins.

Sulfat. Die alkoholische Lösung der Substanz scheidet unmittelbar nach Zusatz der Menge concentrirter Schwefelsäure, die sich für das saure Salz berechnet, grosse lichtgelbe Prismen ab, die in absolutem Alkohol auch in der Hitze schwer, leicht jedoch in Wasser löslich sind und in wässriger Lösung auch nach Zusatz von mehr Schwefelsäure keine Fluorescenz zeigen.

- 0·3840 Grm. verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0·0278 Grm.
 0·4826 „ gaben 0·4036 Grm. BaSO₄,
 0·3560 „ „ 0·2938 „ „

Diese Zahlen stimmen für ein saures Salz mit 2 Mol. H₂O von denen nur eines über Schwefelsäure entweicht.

	Berechnet für C ₉ H ₇ NO·H ₂ SO ₄ +2H ₂ O	Gefunden	
1 Mol. H ₂ O . .	6·45	7·12	— —
H ₂ SO ₄	35·12	—	35·17 34·71

Nach den Erfahrungen indess, die beim Sulfat des -p- Oxychinolin gemacht wurden, ist es nicht unmöglich, dass das Sulfat nur 1 Mol. Wasser enthielt, ihm aber etwas Neutralsalz beigemischt war.

Chlorhydrat. Beim Verdunsten der salzsauren Lösung des Oxychinolins hinterbleiden gelbe Krystalle, die leicht in Alkohol, concentrirter Salzsäure und noch besser löslich in Wasser sind. Sie enthalten Krystallwasser, das beim Stehen über Schwefelsäure nur theilweise entweicht, leicht jedoch bei 80°, bei welcher Temperatur indess allmählig auch die Trockensubstanz etwas zersetzt wird.

0·3484 Grm. lieferten 0·2460 Grm. AgCl und 0·0052 Grm. Ag
 0·3430 Grm. verloren zuerst über H_2SO_4 , dann zwei Stunden bei
 80° getrocknet 0·0328 Grm.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{NOClH} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O	9·02	9·56
HCl	18·29	18·50

Platindoppelsalz. Platinchlorid fällt aus der concentrirten und kalten Lösung der Salzsäureverbindung kleine gelbe Nadelchen, aus verdünnter und heisser aber entstehen allmählig lange seidenweiche Nadeln von goldgelber Farbe, die schon in heissem, Wasser beträchtlich auflöslich sind.

0·4137 Grm. verloren beim Trocknen auf 100° 0·0213 Grm. H_2O
 und hinterliessen 0·1100 Grm. Pt.

	Berechnet für $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})_2\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
$2\text{H}_2\text{O}$	4·89	5·14
Pt	26·44	26·63

Pikrinsäureverbindung. Die heisse alkoholische Lösung des *-o-* Oxychinolins lässt nach Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure gut ausgebildete, schön gelbe Prismen fallen, die in kaltem Alkohol sehr schwer, leichter in heissem, fast nicht in Benzol löslich sind und bei 203—204° uncorr. schmelzen, nachdem sie von 170° etwa, stark sinterten.

Das Salz enthält kein Krystallwasser, vor der Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

0·2584 Grm. gaben 0·4519 Grm. CO_2 und 0·0620 Grm. H_2O

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$	Gefunden
C	48·12	47·69
H	2·67	2·66

Acetylderivat. Das *-o-* Acetoxychinolin wird leicht durch einstündiges Kochen des Oxychinolins mit der dreifachen

Menge Essigsäureanhydrid und dem gleichen Gewicht geschmolzenem Natriumacetat erhalten. Nachdem unverändertes Essigsäureanhydrid durch Wasser zersetzt ist, wird mit Natriumcarbonat neutralisirt; dabei fällt das Acetylproduct als gelbliches Öl aus, das von Äther leicht aufgenommen wird. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung, zuerst im Wasserbad, dann über freiem Feuer destillirt, liefert es als nahezu farbloses Öl, das bei etwa 280° uncorr. siedet, einen schwachen, an Oxychinolin und gleichzeitig an Essigsäure erinnernden Geruch besitzt und weder beim langen Stehen, noch in einer Kältemischung (—20°) erstarrt. An freier Luft liegend setzt es allmählig Krystalle des Oxychinolins ab, wie ihr Schmelzpunkt, die Kupfer- und Eisenreaction zeigte. Letzteres wird auch regenerirt, wenn man mit Pottasche getrocknete ätherische Lösung mit geglühter Pottasche einige Zeit in Berührung lässt.

Das *-o-* Acetoxychinolin ist in verdünnter Salzsäure leicht, schwer in Essigsäure löslich, auch heisses Wasser löst es und setzt es beim Erkalten ölig ab.

Die verdünnt salzsaure Lösung setzt, mit Platinchlorid vermischt, nach einiger Zeit hübsche gelbe, büschelförmig angeordnete Krystalle ab, die in kaltem Wasser schwer, weit leichter in heissem löslich sind und sich unter dem Mikroskop als Blätter erkennen lassen.

0·2691 Grm. verloren beim Trocknen auf 100° 0·0121 Grm. H₂O und hinterliessen 0·0649 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$[\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})]_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	
2H ₂ O	4·39	4·49
Pt	23·83	24·11

Kupferverbindung. Die alkoholische Oxychinolinlösung reagirt mit Kupferacetat höchst charakteristisch; schon der erste Tropfen fällt ein zeisiggelbes Pulver, das nach beendeter Fällung sich gut absetzt. Weder Wasser noch Kupferacetatlösung nehmen den Niederschlag auf. Beim mehrtägigen Trocknen über Ätzkalk auf poröser Platte nimmt er eine grünlichgelbe Farbe an, unter dem Mikroskop löst er sich in sechseckige Tafeln auf. Kochender Alkohol löst mit gelber Farbe.

Das über Ätzkalk getrocknete Präparat verliert, auf 100° erhitzt, so gut wie nichts an Gewicht.

0·2762 Grm. Trockensubstanz lieferten 0·0616 Grm. CuO.

	Berechnet für $(C_9H_6NO)_2 Cu$	Gefunden
Cu	17·91	17·80

Nitroproduct. Beim Eintragen von *o*-Oxychinolin in concentrirte Salpetersäure von Zimmertemperatur werden sehr geringe Mengen unter schwacher Braunfärbung und mässigem Zischen gelöst, irgend erheblichere aber unter Dunkelbraunfärbung und sehr lebhafter Reaction. In letzterem Falle werden nicht wie im ersten durch Wasser gelbe, sondern schmutzig braungrüne Krystalle gefällt. Am zweckmässigsten wirft man die feingepulverte Substanz in die zehnfache Menge mit Eis gekühlter, concentrirter Salpetersäure, giesst sodann in die achtfache Menge Eiswasser, wobei schwere, fast reingelbe Krystalle ausfallen. Dieselben lösen sich erheblich nur in kochendem Eisessig, in den sonst gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln fast nicht auf; concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure lösen schon in der Kälte, auf Zusatz von Wasser fällt der Nitrokörper als gelbes Pulver von der Farbe des Schwefelcadmiums, nach dem Trocknen hat er aber auch dann einen Stich ins bräunliche. Sehr verdünnte Kalilauge löst in der Hitze leicht mit hochgelber Farbe; nach dem Erkalten fallen gelbe feine Nadeln der Kaliumverbindung aus. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung intensiv granatroth, die Färbung nimmt beim Stehen an Intensität zu, wenn ungelöste Substanz vorhanden ist. Eine chromgrüne Kupferverbindung kann erhalten werden, wenn die kalische Lösung mit überschüssigem Kupferacetat und dann mit etwas Essigsäure versetzt wird. Bei zu grossem Essigsäureüberschuss entstehen endlich gelbliche Flocken (des freien Nitrokörpers?). Im Röhrechen über freier Flamme rasch oder allmähig im Kapillarrohr erhitzt, zersetzt sich der Nitrokörper unter Ausstossung rothgelber Dämpfe, ohne vorher zu schmelzen.

Die Analyse zeigte, dass ein Gemenge von viel Dinitroxychinolin mit etwas der Mononitroverbindung vorliegt, dessen Zerlegung trotz wiederholter Versuche nicht gelang.

Verschiedene Fractionen, die äusserlich kaum unterschieden werden konnten, enthielten 47·6, 47·8 und 48·6% C, dann 2·72 und 2·91 H, endlich 16·42 und 17·48% N.

	Berechnet für $C_9H_6NO(NO_2)$	Gefunden im Mittel	$C_9H_5NO(NO_2)_2$
C	56·84	48·6	45·96
H	3·15	2·8	2·13
N	14·73	16·9	17·87

Bedall und Fischer schliessen aus der Analyse eines Natriumsalzes, dass sie ein Dinitrooxychinolin unter den Händen halten.

Bromproduct. Fügt man der alkoholischen Lösung des *o*-Oxychinolins 1 Mol. Brom tropfenweise zu, beginnt gleich vom Anfang die Abscheidung von Nadeln, endlich wird die Flüssigkeit breiig dick. Die abgesaugten und mit Alkohol gewaschenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol vollständig weiss erhalten und haben dann die Form spröder Prismen. Sie lösen sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, noch besser in kochendem Benzol, während verdünnter Alkohol fast nicht, Wasser gar nicht löst. Die genannten Lösungen sind ungefärbt, die alkoholische bleibt es auch nach Zusatz von Wasser. Concentrirte Mineralsäuren lösen schon in der Kälte leicht, die Lösungen sind gelbgefärbt, auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Bromverbindung in weissen verfilzten Nadeln ab.

Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid grünlich-schwarz gefärbt, die Lösung in Ätzkali, die schwach gelblich ist, liefert unter denselben Umständen, wie der Nitrokörper, eine grünlichgelbe Kupferverbindung in Form zu Flocken vereinigter Nadelchen. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 195—196° uncorr.

Die Analyse zeigte, dass trotz der gewählten Reaktionsverhältnisse gleich ein Bibromproduct entstanden ist.

0·2666 Grm. gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk 0·3236 Grm. Ag Br und 0·0019 Grm. Ag.

	Berechnet für <u>C₉H₅Br₂NO</u>	<u>Gefunden</u>
Br.	52·30	52·18

In der alkoholischen Mutterlauge des Dibromorthoxychinolins befindet sich das bromwasserstoffsäure Salz des Oxychinolins, das aber von geringen Mengen des bromirten Körpers die beige-mischt sind, nicht zu trennen ist.

Das Bromoxychinolin entsteht auch bei allmählichem Zusatz von Bromwasser zur wässrigen Lösung. Schon der erste Tropfen fällt die charakteristischen Nadeln, die sich bei fortgesetztem Bromzusatz anfangs vermehren, dann aber in ein gelbes, körniges Pulver verwandelt werden. Dieses färbt Jodkaliumkleister blau, wird von Natrium thiosulfat und schwefliger Säure in die weissen Nadeln des Dibromproductes rückverwandelt und ist zweifellos ein Bromadditionsproduct desselben. Bedall und Fischer haben merkwürdigerweise die Bildung dieses Körpers übersehen, obzwar sie, wie ausdrücklich angegeben ist, mit überschüssigem Brom gearbeitet haben.

-o- Chinanisol. Das *-o-* Chinanisol ist nicht aus dem Oxychinolin, sondern synthetisch aus *-o-* Nitranisol und *-o-* Amidoanisol vermittelt Glycerin und Schwefelsäure dargestellt worden.

Hiezu kamen 9·4 Grm. Orthonitroanisol, 20 Grm. salzsaures Amidoanisol, 38 Grm. Glycerin und 25 Grm. Schwefelsäure in Anwendung, die 2 Stunden so stark erhitzt wurden, dass gelindes Sieden auftrat. Nachdem verdünnt und unzersetztes Nitranisol mit Wasserdampf entfernt worden war, konnte durch Überschieben der sauren Flüssigkeit mit Äther und allmählichem Zusatz von Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction unter fortwährendem Schütteln und Kühlung vermittelt eines kräftigen Wasserstrahles der gebildete Äther der Flüssigkeit entzogen werden, in der sich gleichzeitig beträchtliche Mengen eines in Äther unlöslichen Harzes abgeschieden hatten. Die ätherische Lösung wurde sodann mit Chlorcalcium entwässert, am Wasserbade, endlich über freiem Feuer destillirt. Die Hauptmasse ging zwischen 260—290 uncorr. über und bei nochmaliger Destillation zwischen 265—268° uncorr.

Das *-o-* Chinanisol ist frisch destillirt, ein schwach gelbliches Öl, das allmählig braun wird, schwach und eigenthümlich riecht. In feuchtem Zustande wird es sowohl vom festen Ätzkali sowie von geglühter Pottasche angegriffen, indem etwas Oxychinolin abgeschieden wird. Von einer Verunreinigung die Platinchlorid reducirt, wird es am zweckmässigsten durch Überführung in das saure Sulfat befreit, welches letzteres lichtgelbe in Alkohol sehr schwer lösliche Prismen darstellt.

Das mit Natriumcarbonat aus dem Salze abgeschiedene Chinanisol ist dann nahezu ungefärbt und gibt in wenig Salzsäure gelöst ein Platindoppelsalz, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in röthlichgelben, glänzenden, kurzen Prismen erscheint.

0·3407 verloren beim Trocknen auf 100°, 0·0165 Grm. H₂O und hinterliessen 0·0872 Grm. Pt.

Berechnet für	Gefunden
$(C_9H_6OCH_3)_2H_2Cl_6Pt + 2H_2O$	
$2H_2O \dots 4\cdot71$	4·84
$Pt \dots 25\cdot52$	25·59

Hydroorthoxychinolin. Diese Verbindung ist vermittelt Reduction durch Zinn und Salzsäure schon von Bedall und Fischer gewonnen und beschrieben worden und habe ich dieselbe bloss zum Vergleiche mit dem Hydroderivat des *-p-* Oxychinolins dargestellt. Wird nämlich die wässrige Lösung der Salzsäureverbindung des *-o-* Hydroderivates mit Eisenchlorid versetzt, entsteht die blutrothe Färbung, wie Bedall und Fischer beschrieben. Beim Kochen dieser Lösung ist aber keinerlei Geruch wahrzunehmen, während das *-p-* Hydroderivat unter denselben Umständen einen lebhaften Chinongeruch entwickelt.

-p- Oxychinolin.

Die wie oben beschriebene erhaltene Reactionsflüssigkeit wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit Kalilauge fractionell ausgefällt. Die ersten Fällungen sind dunkelschwarzbraun und in der Hitze pechartig, in der Kälte fest, ballen sich in der heissen Flüssigkeit bald zusammen, so dass leicht abgossen werden

kann. Die Lösung wird nun wieder so lange mit Ätzkali versetzt, bis sie nach dem Umschütteln nahezu reingelb geworden ist, wobei gleichzeitig die letzten Niederschläge nicht mehr weich sind, sondern anfangen, fest und pulvrig zu werden. Durch vollständiges Ausfällen mit Ätzkali, bis eben schwache alkalische Reaction eingetreten ist und sofortige genaue Neutralisation mit einigen Tropfen Essigsäure, erhält man nun das Oxychinolin als lichtbräunlichen krystallinischen Niederschlag, der nach kurzem Stehen filtrirt und ausgewaschen wird. Das Filtrat enthält zwar noch geringe Mengen der Substanz, die sich zum Theil allmählig in grossen bräunlichen Krystallkörnern abscheidet, es lohnt aber nicht, jene etwa durch Ausschütteln mit Äther zu gewinnen, schon deshalb nicht, weil geringe Mengen unveränderten Amidophenols, die im Wasser gelöst blieben, dann mit in die ätherische Lösung übergehen.

Das rohe Oxychinolin kann sowohl durch wiederholte Destillation (in mit CO_2 oder H gefüllten Gefässen) oder auch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Beidemal hat man erheblichen Verlust und ist es noch am zweckmässigsten, zuerst in möglichst wenig siedendem Alkohol zu lösen und die beim Erkalten ausfallenden Krystalle durch Destillation zu reinigen. Ein so erhaltenes Product ist aber noch immer stark gelb bis röthlichgelb gefärbt und verunreinigt und es bedarf oftmaliger Wiederholung der Destillation oder Krystallisation, um ein reines Product zu erhalten.

Etwas umständlicher, doch mit weniger Verlust verbunden ist es, das durch Fällung erhaltene Oxychinolin in ein Salz zu verwandeln und dieses zu reinigen. Anfänglich bediente ich mich des Oxalates, später und mit noch besserem Erfolge der Salzsäureverbindung. Dieselbe wird durch Lösen in überschüssiger Säure dargestellt in der Eingangs erwähnten Weise mit Zinnchlorür und Schwefelwasserstoff behandelt und sodann kochend auf ein kleines Volum gebracht. Nach dem Erkalten krystallisirt das in Salzsäure schwer lösliche Salz in gelben Prismen, die durch Wiederholung des Verfahrens endlich nahezu ungefärbt erhalten werden und mit einem Alkali versetzt das freie Oxychinolin liefern. Trotzdem dieses nahezu farblos ist, besitzt es doch noch einen niedrigeren Schmelzpunkt, und zwar $190\text{--}191^\circ$,

als der vollständig reine Körper, der durch Verseifen der Acetverbindungen erhalten worden ist.

Versuche aus der Reactionsflüssigkeit nicht fractionirt, sondern mit einem Male auszufällen und das auch die Harze enthaltende Oxychinolin durch das salzsaure Salz zu reinigen zeigten, dass man hierbei nichts gewinnt, da wohl die separate Aufarbeitung der ersten durch Ätzkali entstehenden Fällungen entfällt, dafür ein Theil des Salzes durch Harze am Auskrystallisiren verhindert wird, die durch starkes Einengen und Verdünnen der Lösungen mit viel Wasser nur zum Theile entfernt werden können.

Endlich habe ich auch versucht, die ursprüngliche Reactions-
masse durch genaues Ausfällen mittelst Chlorbaryum von Schwefelsäure zu befreien und durch Eindampfen der überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung direct Oxychinolin-Chlorhydrat krystallisirt zu erhalten; die Menge an krystallisirender Substanz war aber nur sehr gering.

Das *-p*- Oxychinolin ist in vollständig reinem Zustande ungefärbt, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther, noch schwieriger in Benzol und Chloroform löslich.

Die alkoholische Lösung ist ungefärbt; erst beim Verdünnen mit Wasser tritt eine schwache Gelbfärbung auf, die durch Alkoholzusatz behoben werden kann.

Es löst sich leicht in Säuren, sowie in Alkalien mit schwachgelber Farbe, aus der Ätzkalilösung scheidet überschüssige concentrirte Kalilauge nichts Festes ab.

In Barytwasser ist das *-p*- Oxychinolin bei gelindem Erwärmen gleichfalls leicht löslich.

Die verdünnt alkoholische Lösung auch der reinsten Fractionen wird durch Eisenchlorid schwach gelblich gefärbt, je unreiner die Substanz ist, desto intensiver ist die Färbung, wesshalb ich lange glaubte, dass reines Oxychinolin keine Eisenchloridreaction liefere.¹

Eisenvitriol gibt keinerlei Farbenerscheinung.

Die Ätzkalilösung gibt mit Silbernitrat einen gelblichen, gelatinösen, mit Quecksilberchlorid einen lichtgelben, fein-

¹ Ber. f. 1882.

pulvrigen, mit Bleinitrat einen nahezu weissen, feinflockigen Niederschlag, mit Baryumnitrat jedoch keine Fällung.

Kupferacetat zur alkoholischen Lösung gebracht, sodann Ammoniak bis zur beginnenden Blaufärbung und dann Essigsäure bis zum Verschwinden dieser zugesetzt, gibt einen pulvrigen grünen Niederschlag einer Kupferverbindung.

Kaliumchromat reagirt mit *-p*-Oxychinolin je nach der Reaction der Lösung sehr verschieden.

Die alkalische Oxychinolinlösung gibt mit diesem Reagenz einen gelblichweissen, in der Hitze löslichen und dann bräunlich gelb ausfallenden Niederschlag, der freies Oxychinolin ist.

Dasselbe wird von Kaliumbichromatlösung weniger angegriffen, als die *-o*- Verbindung. Das neutrale Chlorhydrat des Oxychinolins lässt mit Kaliumchromat versetzt, schöne goldgelbe Nadelchen eines Chromates fallen, das beim Kochen sich löst und beim Erkalten nahezu unverändert wieder auskrystallisirt. Nach Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure tritt beim Kochen aber Braunfärbung ein, indem ein chinonartiger Geruch bemerkbar wird.

Aus absolutem Alkohol, sowie aus Äther krystallisirt das Oxychinolin in Form kleiner spröder Prismen, aus verdünntem Alkohol mehr blätterartig, aus heissem Wasser in feinen Nadelchen. Aus kalten verdünnten Lösungen entsteht es allmählig in derben, hirsegrossen Krystallen. Bei der Destillation erhält man es als meist gelbe krystallinische Masse, die sich fettig anfühlt, sublimirt stellt es feine wollige Fädchen dar, selten bilden sich dabei einige grössere, meist oben abgestumpfte Krystalle von säulenförmiger Ausbildung. Der Siedepunkt liegt über 360° , der Schmelzpunkt bei 193° uncorr. fein zerriebene oder sublimirte Substanz wird schon unterhalb des Schmelzpunktes schwärzlich und schmilzt in Folge dieser Zersetzung, die zweifellos eine Oxydation ist, meist etwas niedriger.

Das von Weidel aus der β Sulfoceinchoninsäure dargestellte β Chinophenol (Schmelzpunkt $190\text{--}191^{\circ}$) ist leider wenig charakterisirt worden. Trotzdem ist die Annahme nicht ungerechtfertigt, dass es des so nahe übereinstimmenden Schmelzpunktes halber das *-p*-Oxychinolin ist.

1. 0·2081 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0·5670 Grm. CO₂
und 0·0923 Grm. H₂O.
2. 0·2673 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0·7280 Grm. CO₂
und 0·1160 Grm. H₂O.

Berechnet für	Gefunden	
<u>C₉H₇NO</u>	1.	2.
74·48	74·30	74·28
4·82	4·93	4·86

Salze des *p*-Oxychinolins.

Salzsäureverbindung. Das reine Salz ist vollständig farblos, in der Regel wird es aber von schwachgelber bis grünlicher Farbe erhalten. Es ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol in der Hitze schwer, noch schwieriger in der Kälte, nicht in Äther löslich, auch concentrirte Salzsäure und besonders gesättigte Chlornatriumlösung lösen es nur in geringen Mengen. Das Salz verliert sein Krystallwasser beim Stehen über Schwefelsäure nicht, leicht bei 100°, ohne sich dabei zu zersetzen.

0·2884 Grm. lieferten 0·2034 Grm. AgCl und 0·0020 Grm. Ag
= 0·0524 Grm. ClH.

0·2240 Grm. verloren auf 100° erhitzt 0·0201 Grm.

Berechnet für	Gefunden
<u>C₉H₇NO₂·HCl+H₂O</u>	
ClH . . . 18·29	18·17
H ₂ O . . . 9·02	8·97

Schwefelsäureverbindung. Es ist nicht gelungen, ein Schwefelsäuresalz unzweideutiger Zusammensetzung zu erhalten.

p-Oxychinolin in alkoholischer Lösung allmählig mit der zur Bildung des sauren Sulfates nöthigen Menge concentrirter Schwefelsäure versetzt, scheidet schon zu Beginn feine gelblich-weiße Prismen ab, die nach dem Trocknen auf poröser Platte nahezu weiss sind, in absolutem Alkohol schwer, leichter in wässrigem, sehr leicht in Wasser löslich sind.

Dieselben sind wasserfrei, beginnen beim Trocknen auf 160° sich zu zersetzen, schmelzen bei 170° und enthalten 33·57 und

33·19% H_2SO_4 , welche Zahlen noch am nächsten auf die Formel $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})_3 (\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ passen, die 31·0% H_2SO_4 verlangt.

Auch ein Versuch, ein reines normales Salz zu erhalten, scheiterte. Die mit weniger als der berechneten Menge Säure wie oben erhaltene Fällung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, lieferte feine weisse warzenförmig vereinigte Nadelchen, die 12·57% H_2O (Trocknen auf 100°) und in der Trockensubstanz 20·53% H_2SO_4 enthielten; aus diesen Zahlen könnte man die Formel $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})_5 (\text{H}_2\text{SO}_4)_2 + 11\text{H}_2\text{O}$ berechnen. Durch Auflösen des Oxychinolins in der berechneten Menge titrierter Schwefelsäure, Eindampfen bis zur Krystallisation und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol entstand abermals nicht das Neutralsalz, sondern ein wasserfreies Salz das 19·52% H_2SO_4 enthielt, ähnlich also wie das obige.

Pikrinsäureverbindung. Aus den vermischten alkoholischen Lösungen fallen beim Erkalten glänzende Nadelchen aus, die blätterartig vereinigt sind, in Alkohol in der Kälte fast gar nicht, wenig leichter in der Kochhitze löslich sind und dann wieder als goldglänzende Nadeln ausfallen, die lufttrocken bei 235—236 uncorr. zur dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Das Platindoppelsalz fällt aus der concentrirten Lösung des Chlorhydrates als röthlichgelber Niederschlag, aus der verdünnten und heissen Lösung in Form orangegelber Nadelchen, die sich gegen Lösungsmittel ebenso verhalten, wie die Doppelsalze anderer Chinolinderivate.

0·3165 Grm. verloren auf 100° getrocknet 0·0160 Grm. und hinterliessen 0·0835 Grm. Pt.

Berechnet für		
$(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})_2\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$		Gefunden
$2\text{H}_2\text{O}$. . .	4·89	5·05
Pt.	26·44	26·38

Kupferverbindung. Auf Zusatz von verdünnter¹ Kupferacetatlösung zur alkoholischen Lösung des Oxychinolins entsteht

¹ Darum verdünnt, weil sich sonst den schwarzen Krystallen leicht Kupferacetat beimischt, das allerdings durch Wasser später leicht entfernt werden kann.

augenblicklich eine intensiv schwarzgrüne Färbung. Nach einiger Zeit entstehen dunkle Krystalle, deren Bildung nach etwa 24 Stunden beendet ist. Die meist verwachsenen, ziemlich grossen, spitzkeilförmigen Krystalle sind im auffallenden Lichte fast schwarz, im durchfallenden amethystblau, werden aber nach dem Waschen mit Wasser, in dem sie unlöslich sind und nach dem Trocknen zwischen Papier schmutzig grauviolett.

In kochendem Alkohol lösen sie sich etwas mit schön laubgrüner Farbe, nach dem Erkalten krystallisieren sie wieder unverändert aus.

Sie sind wasserfrei und ein Acetat der Oxychinolinkupferverbindung.

Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse:

0·3390 Grm.	gaben 0·0572 Grm. CuO
0·3097 Grm.	gaben 0·0520 Grm. CuO, 0·6398 CO ₂ und 0·1158 Grm. H ₂ O.

Berechnet für $(C_9H_6NO)_2Cu(C_2H_4O_2)_2$	Gefunden
C . . 56·01	— 56·26
H . . 4·24	— 4·15
Cu . . 13·43	13·59 13·41

Nitroproduct. Das *p*-Oxychinolin reagiert mit Salpetersäure weniger energisch und auch in anderer Art wie das *o*-Derivat.

Beim Eintragen der feingepulverten Substanz in überschüssige kalte Salpetersäure unter stetem Verreiben, wurden augenblicklich unter jedesmaligem schwachen Zischen und wieder verschwindender brauner Färbung gelbliche Krystallkörner abgeschieden, die in viel Wasser geworfen sich nicht, wohl aber beim Waschen am Filter auflösten und das Nitrat unveränderten Oxychinolins sind. Das mit CO₃Na₂ gefällte Oxychinolin zeigte den richtigen Schmelzpunkt, gab die charakteristische Kupferverbindung u. s. f.

Verfährt man jedoch so, dass man nach dem Eintragen in die 4—5fache Menge Salpetersäure sehr vorsichtig, eben nur bis zur

vollständigen Lösung erwärmt und die rothbraune Flüssigkeit dann mit der 2—3fachen Menge Wasser verdünnt, fallen gut ausgebildete spitze Prismen von orangerother Farbe aus. Dieselben filtrirt, mit wenig Wasser gewaschen und auf poröser Platte getrocknet, nehmen eine bräunliche Farbe an, und werden beim Erhitzen auf 100° weisslich braun. In wenig Wasser lösen sie sich beim Erwärmen leicht, in viel schwieriger, beim Verdunsten fällt dann zuerst ein lichtgelber feinnadliger Körper aus, dann bilden sich wieder die früheren Prismen.

Alkohol löst in gelinder Wärme reichlich, beim Erkalten krystallisirt die Substanz fast vollständig in bräunlichgelben Prismen.

Das Verhalten und die Analyse zeigt, dass hier ein krystallwasserhaltiges Nitrat des Mononitroproductes vorliegt.

0·2176 Grm. verloren beim Trocknen auf 100° 0·0157 Grm. H₂O

0·2018 Grm. gaben 0·3162 Grm. CO₂ und 0·0455 Grm. H₂O

Berechnet für		Gefunden
<u>C₉H₆NONO₂, NO₃H+H₂O</u>		
H ₂ O	6·64	7·21
für wasserfreies Salz		
C	42·68	42·72
H	2·76	2·50

Das freie Mononitroderivat erhält man am einfachsten durch Lösen des Salzes in überschüssigem Natriumcarbonat und Zusatz von Essigsäure zur braunrothen Lösung, in Nadelchen von gelber Farbe und mitunter grosser Länge. Es löst sich in heissem Alkohol leicht, schwierig in kaltem, nicht in Wasser, leicht in Alkalien und Mineralsäuren, sehr unbedeutend in etwa 50procentiger Essigsäure.

Die verdünnt alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid röthlich gefärbt, auf Zusatz von Kupferacetatlösung entsteht eine gelblich-braune Fällung, die nach dem vollständigen Absetzen kupferbraun ist. Silbernitrat fällt einen orange gelben fein krystallinischen Niederschlag, der im Lichte bald braun wird. Das Mononitroparaoxychinolin treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus.

Das Kalisalz bildet lange spröde gelblichbraune Nadeln, das Barytsalz orangerothe seidenglänzende Krystallfäden und ist

in kaltem Wasser schwer, weit leichter in heissem löslich. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen sublimirt der Nitrokörper zum Theil unzersetzt in wolligen Nadelchen bei 139—140°(!) schmilzt er zur braunen Flüssigkeit ohne besondere Zersetzungserscheinungen.

0·2249 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten
0·4671 Grm. CO₂ und 0·0778 Grm. H₂O.

Berechnet für	Gefunden
$C_9H_5(NO_2)NOH$	
C . . . 56·84	56·64
H . . . 3·15	3·15

Bromproduct. Die Einwirkung von Brom auf das *p*-Oxychinolin verläuft ganz ähnlich wie die der Salpetersäure, auch hier entsteht zunächst das bromwasserstoffsäure Salz des einfach bromirten Oxychinolins, aus dem der freie Bromkörper leicht abgeschieden werden kann.

Die Darstellung der ersten Substanz erfolgt durch tropfenweises Zufügen von Brom zur alkoholischen Lösung. Die ersten Antheile werden langsam, die späteren rascher absorbirt, indem gleich von Beginn schwere körnige Krystalle von röthlichgelber Farbe ausfallen. Man setzt so lange Brom zu, bis die Krystalle sich nicht vermehren und die Flüssigkeit deutlich nach Brom riecht. Hiezu sind auf 1 Molekül des Oxychinolins 2 Moleküle Brom nöthwendig. (Nachdem die Färbung der Flüssigkeit den Endpunkt nicht genau beobachten lässt, wurden in der Regel bis 10 Procent über die berechnete Menge verbraucht.

Das überschüssig zugesetzte Brom verschwindet auch beim längeren Stehen nicht, durch absoluten Alkohol können die Krystalle ohne Verlust ausgewaschen werden.

Sie sind in absolutem Alkohol auch in der Hitze sehr schwer, leicht dagegen in heissem wässrigem Weingeist löslich, aus dem sie beim Erkalten unverändert auskrystallisiren. Kaltes Wasser löst sie gleichfalls schwierig, heisses leichter; je nach dem Grade der Verdünnung fallen beim Erkalten die früheren Krystalle oder die der freien Brombase aus.

Die Verbindung krystallisirt wasserfrei, bei der Analyse wurde constant zu wenig Brom gefunden, trotzdem die voll-

kommen homogene Substanz aus verschiedenen Darstellungen, darunter solchen, bei denen mit überschüssigem Brom gearbeitet wurde, erhalten und häufig umkrystallisirt wurde.

Die Brombestimmung geschah vermittelst Glühen mit Ätzkalk.

0·2192 Grm. der nicht umkrystallisirten Verbindung lieferten
0·2580 Grm. AgBr und 0·001 Grm. Ag.

0·2896 Grm. der einmal umkrystallisirten Verbindung lieferten
0·3434 Grm. AgBr und 0·0031 Grm. Ag.

0·2358 Grm. der zweimal umkrystallisirten Verbindung lieferten
0·2785 Grm. AgBr. und 0·0029 Grm. Ag.

Berechnet für $C_9H_6BrNO \cdot BrH$	Gefunden		
<u>2Br . . . 52·46</u>	1	2	3
2Br . . . 52·46	50·43	51·25	51·17

Monobromparaoxychinolin. Aus dem in verdünntem Alkohol gelösten bromwasserstoffsäuren Salze fällt Sodalösung einen gelblichen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei zarter weisser Nadeln, die nach dem Waschen und Trocknen einen leichten Stich ins Bräunliche besitzen. Sie lösen sich in verdünnten Säuren und in Kalilauge mit schwach gelber Farbe, in verdünntem Alkohol leicht in der Wärme, schwer in der Kälte, bei langsamer Krystallisation bilden sich lange gelbliche spröde Nadeln.

Die verdünnt alkoholische Lösung gibt mit salpetersaurem Silber keinen Niederschlag, erst nach vorsichtigem Zusatz von Ammoniak entstehen gelbliche Flocken, eisenhaltigem Aluminiumhydroxyd sehr ähnlich. Eisenchlorid färbt gelblich; Kupferacetat für sich wirkt nur als Verdünnungsmittel, so dass allmählig weisslichgelbe Nadeln des Monobromoxychinolins ausfallen. Es entsteht aber eine olivengrüne pulvrige Kupferverbindung, wenn eine concentrirte alkoholische Lösung nach Zusatz von Kupferacetat mit Ammoniak bis eben zur Blaufärbung versetzt und diese mit einem Tropfen Essigsäure behoben wird.

Der Schmelzpunkt liegt bei 184—185°.

Auch hier wurde der Bromgehalt der nebenbei bemerkt wasserfrei krystallisirenden Substanz zu niedrig gefunden.

0·1744 Grm. bei 100° getrocknet, gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk 0·1413 Grm. AgBr und 0·0010 Grm. Ag.

Berechnet für <u>C₉H₆BrNO</u>	Gefunden
Br. . . . 35·70	34·90

Wird zur Lösung des salzsauren Oxychinolins Bromwasser zugefügt, tritt zwar Entfärbung, aber nicht Ausscheidung des gebromten Oxychinolins ein, da letzteres in verdünnten Säuren ziemlich leicht löslich ist.

Bei weiterem Bromzusatz scheiden sich gelbliche Tröpfchen ab, die beim Umschütteln zu Krystallen gestehen, die dem Additionsproduct des Dibromorthoxychinolins gleichen.

Acetylproduct. Dasselbe erhält man in derselben Weise, wie es für die Orthoverbindung beschrieben ist, als lichtgelbes Öl, das bei 298° uncorr. siedet, geruchlos und schwerer wie Wasser ist. Bei — 20° blieb es trotz nahezu halbstündigen Verweilen in der Kältemischung noch flüssig; kurze Zeit nach dem Herausnehmen begann aber eine Krystallisation, die nach einigen Stunden nicht mehr zunahm.

Die auf einer porösen Platte gut abgetrockneten blendend weissen Krystalle erweichen bei 35°, schmelzen zwischen 36 und 38° C. zur farblosen Flüssigkeit, die mit Gasblasen erfüllt ist, nach dem Erkalten flüssig bleibt, mit der festen Substanz verrieben aber wieder erstarrt. Die Acetylverbindung ist in Alkohol und Äther sehr leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten ölig; in heissem Wasser löst sie sich gleichfalls auf und fällt beim Erkalten flüssig aus. Alle drei Lösungen sind farblos, und in allen Fällen bringt erst ein eingeworfener Krystall die Krystallisation hervor. Kochende Sodalösung löst mit gelber Farbe; nach sehr kurzem Kochen schon krystallisirt beim Erkalten regenerirtes *p*-Oxychinolin.

Das *p*-Acetoxychinolin zerfliesst in einer Spur concentrirter Salzsäure; die mit Wasser verdünnte Lösung lässt auf

Zusatz von Platinchlorid einen gelben Niederschlag fallen, der allmählig in hübsche Prismen übergeht, die wasserfrei krystallisiren.

0·2612° bei 100° getrocknet hinterliessen 0·0637 Grm. Pt.

Berechnet für	Gefunden
$[\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})]_2\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$	
Pt. . . 24·87	24·38

Benzoyläther. Beim Kochen von *p*-Oxychinolin mit der fünffachen Menge¹ Benzoylchlorid durch etwa eine Stunde entweicht lebhaft Salzsäure. Die in Wasser geworfene Masse nach dem Erhärten mit in Wasser gelöster überschüssiger Soda fein angerieben und mit Wasser gewaschen, wiegt mehr, als sich an Äther berechnet. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig, dem einzigen Lösungsmittel, das halbwegs erheblich löst, erhält man feine weisse, oft gallertartig erscheinende Nadeln, die in Wasser, Alkohol, Äther, Salzsäure fast unlöslich sind, von Ätzkali und Sodalösung auch beim Kochen schwierig aufgenommen werden und sich nur in Eisessig in der Hitze erheblich, in der Kälte sehr schwer lösen und im Röhrchen sich unzer setzt destilliren lassen. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen veranlassten, die Substanz von eventuell beigemischter Benzoesäure durch längeres Digeriren mit sehr verdünnter Kalilauge zu reinigen, wobei sich ein beträchtlicher Theil mit röthlicher Farbe löste. Die wieder aus Eisessig umkrystallisirte und mit Alkohol oftmals gewaschene Substanz, die alle früheren Eigenschaften zeigte, gab aber wieder die früheren Analysendaten.

1. 0·2472 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0·6873 Grm. CO₂
und 0·1041 Grm. H₂O.
2. 0·2361 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0·6523 Grm. CO₂
und 0·1120 Grm. H₂O.

¹ Wird weniger Benzoylchlorid genommen, ist nach kurzem Erhitzen die ganze Masse in den obern Theil des Kolbens gestiegen.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_9H_6NO \cdot C_6H_5CO$.	1.	2.
C . . .	77·10	75·82	75·34
H . . .	4·41	4·67	5·27

Vielleicht ist beim Umkrystallisiren der Benzoylverbindung ein Theil zersetzt und so freie Benzoesäure gebildet worden, die dann hartnäckig festgehalten wird; ob die Substanz nicht etwa von anfang chemisch einheitlich und ein benzoesaures Salz einer Benzoyloxychinolins ist, wofür sich C 76·01 und H 4·58 berechnet, ist zwar nicht erwiesen, aber auch nicht unmöglich, da ja auch Brom- und Nitrooxychinolin noch immer ziemlich deutlich basische Eigenschaften besitzen. Dafür würde auch der ziemlich glatte Schmelzpunkt sprechen, der bei 230 bis 231 uncorr. liegt; nebenbei sei bemerkt, dass der ersten Krystallisation aus Eisessig nicht unerheblich körnige Krystalle beigemischt waren, die sich später nicht mehr zeigten.

-p- Chinanisol. Wenn je 1 Molekül Ätzkali, Oxychinolin und Methyljodid in Methylalkohol gelöst und am Wasserbad etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht werden, so gibt nach dem Abdestilliren des Alkohols der stark alkalisch reagirende Rückstand an Äther ein eigenthümlich entfernt nach Chinolin riechendes Öl ab, das auch nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator über geschmolzenem Chlorecalcium nicht erstarrt. Die Ausbeute ist kaum ein Drittel der berechneten; in der alkalischen Flüssigkeit befindet sich noch eine zweite ölige, in Äther unlösliche Substanz, die bei vorsichtigem Zusatz von Essigsäure ausfällt und zweifellos noch unverändertes Oxychinolin.

Das *-p*- Chinanisol geht mit Salzsäure eine in langen weissen Prismen krystallisirende Verbindung ein, die in Wasser zerfließt, auch in Alkohol ziemlich leicht, schwer jedoch in Äther und Äther-Alkohol löslich ist.

Die Salzsäurelösung liefert ein in spitzen orangerothern Nadelchen krystallisirendes Platinsalz, das schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich ist.

0·2638 Grm. Substanz verloren bei 100° 0·0232 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0643 Grm. Pt.

Berechnet für die Formel (C ₉ H ₆ NOCH ₃) ₂ H ₂ Cl ₆ Pt + 4H ₂ O	Gefunden
Pt. 24·37	24·37
4 H ₂ O . . 8·99	8·79

p-Oxyhydrochinolin. Wird eine Lösung von *p*-Oxychinolin in Salzsäure mit Zinn etwa 2 Stunden gekocht, so tritt, falls die Flüssigkeit gefärbt war, anfangs fast augenblicklich Entfärbung ein und nach dem Fällen des Zinns aus der mit Wasser verdünnten Lösung erhält man ein Filtrat, das an freier Luft eingedampft werden kann, ohne sich irgendwie zu verändern. Beim langsamen Verdunsten endlich, der nur schwach nach Salzsäure riechenden Flüssigkeit über Schwefelsäure bilden sich zuerst grosse, weisse, federartig angeordnete Prismen, deren Mutterlauge bei weiterem Eindampfen kleine weisse Nadelchen fallen lässt.

Beide sind in Wasser leicht löslich und verlieren über Ätzkalk getrocknet, so gut wie gar nichts an Gewicht.

Das Verhalten beider Körper gegen Platinchlorid ähnelt sehr dem des *o*-Oxytetrahydrochinolin von Bedall und Fischer, dass wohl nicht zu zweifeln ist, auch hier habe eine Wasserstoffaddition stattgefunden. Die Analysen zeigen aber, dass zum Theil auch Chlor fixirt wurde.

I. Fraction	0·1812 Gr.	gaben	0·1764 Gr.	AgCl	u.	0·0008 Gr.	Ag
II. "	0·2330 "	"	0·1966 "	"	"	0·0008 "	"

Berechnet für C ₉ H ₁₁ NOHCl	Gefunden	
	I	II
Cl . . . 19·13	24·22	20·98

Beide Krystallisationen in Wasser gelöst und mit unzureichenden Mengen Natriumcarbonat versetzt, bleichen Lackmuspapier und setzen weisse Krystalle ab, die bald braun und endlich humusartig werden, besonders wenn mit Luft geschüttelt wird. Beide bleiben mit Platinchlorid versetzt einige Secunden gelb, gefärbt, werden dann braun, besonders rasch beim Erhitzen, wobei

sich ein sehr starker, täuschend chinonartiger Geruch wahrnehmbar macht.

Die ersten Krystalle mit Eisenchloridlösung übergossen färben dieselbe prachtvoll rothviolett, die Lösung wird beim Kochen bräunlich, riecht sehr stark nach Chinon, beim Erkalten nimmt sie eine schmutzig violette Farbe an.

Die leichter löslichen Krystalle lösen sich in Eisenchlorid gelblichbraun auf, beim Schütteln mit Luft tritt eine weinrothe Färbung auf, die dann beim Kochen ähnlich gefärbt wird wie eine in Zersetzung begriffene Lackmuslösung, indem derselbe starke Chinongeruch wie bei dem früheren Körper sich bemerklich macht.

Aus der mit Eisenchlorid gekochten Flüssigkeit lässt sich mit Äther ein krystallinischer, nach Chinon riechender Körper ausziehen. Hiemit dürfte vielleicht im Zusammenhang stehen, dass wenn die mit Platinchlorid versetzte Lösung eines der zwei Salze eingedunstet wird, ausser bräunlichen in Alkohol löslichen Prismen ein dem Platinsalmiak täuschend ähnliches gelbes Krystallpulver sich abscheidet. Ebenso lässt sich aus der mit überschüssigem Eisenchlorid gekochten Flüssigkeit nach Zusatz von Kalilauge, wobei Eisenhydroxydul mit ausfällt, Ammoniak deutlich nachweisen, alles Beobachtungen, die eine eingehende Untersuchung des Gegenstandes wünschenswerth machen, über die ich bei anderer Gelegenheit mittheilen will. Ist es ja nicht unwahrscheinlich, dass eine Rückbildung aromatischer Körper vorliegt.

Metaoxychinolin.

Das Metaoxychinolin entsteht aus *m*- Nitro- und *m*- Amidophenol. Ein Versuch, aus der Reactionsmasse direct das Salzsäure-Salz in der Weise zu erhalten, wie es bei der Paraverbindung mit geringem Erfolge ausgeführt worden ist, scheiterte gänzlich; auch nach wochenlangem Stehen war der Schaleninhalt amorph.

Das durch fractionirte Fällen erhaltene Product ist hier stets weit unreiner, wie das der Parareihe. Zweckmässig wird behufs Reindarstellung zuerst durch wenig Kalilauge ein schwarzes Harz abgeschieden, und sodann die folgende Fällung die braun und

anfangs weich ist, in das saure Oxalat verwandelt, welches mehrmals aus Wasser umkrystallisirt wird, in welchem es in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist. Auch hier kann durch Zinnsulfür ein grosser Theil der färbenden Substanzen entfernt werden, am besten derart, dass gut ausgewaschenes Zinnsulfür eingeworfen und die warme Flüssigkeit noch mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Schliesslich wird mit Kalilauge vorsichtig ausgefällt, in das Chlorhydrat verwandelt, dieses gereinigt, und durch Zersetzung desselben das Oxychinolin nach dem Trocknen als gelbliches Pulver erhalten, das aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wird.

Bei vollkommenem Luftabschluss kann es aus ziemlich unreinen Lösungen direct durch Ausschütteln mit viel Äther isolirt und nach dem theilweisen Abdestilliren des Lösungsmittels in feinen gelblich weissen Nadeln erhalten werden, die fast vollständig rein sind.

Das *-m-* Oxychinolin krystallisirt aus absolutem Alkohol in Prismen, aus verdünntem und aus Äther in Nadeln, aus Chloroform und beim Verdunsten der wässerigen Lösung in unregelmässigen, meist körnigen Aggregaten. Es besitzt, selbst aus der Benzoylverbindung freigemacht, oder wiederholt im Wasserstoffstrom sublimirt, einen schwachen bräunlichen Stich, ist geruchlos und nahezu ohne Geschmaek.

Es ist in Alkohol etwas, in Wasser viel schwerer löslich wie das *-p-* Oxychinolin, in Chloroform leichter, in den übrigen Mitteln ziemlich in demselben Masse löslich. Die Lösungen in Alkalien und Säuren sind intensiv gelb gefärbt, so lange noch freies Oxychinolin vorhanden, im entgegengesetzten Falle nahezu farblos. Ätzkali und Ätzbaryt lösen leicht, Ammoniak schwierig. Die alkoholische Lösung ist gleichfalls kanariengelb, und wird auf Zusatz von Wasser noch viel intensiver gefärbt. Alle Lösungen fluoresciren deutlich grün, besonders schön die in sehr verdünntem Weingeist.

Die verdünnt alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid schön und ziemlich intensiv braunroth, ein Tropfen Sodalösung macht die Färbung lichter, ohne einen Niederschlag hervorzurufen, Eisenvitriol gibt dagegen keine Reaction.

Die Lösung in verdünntem Ätzkali wird durch concentrirte Kalilauge nicht gefällt, Silbernitrat fällt eine weisse Gallerte, Quecksilberchlorid einen kanariengelben flockigen Niederschlag, ebenso Bleinitrat. Kaliumbichromat fällt freies *-m-* Oxychinolin, das durch Kochen in Lösung gebracht, unverändert wieder ausfällt, aus verdünnt saurer Lösung dagegen gelbe Nadeln des Chromats, das sich beim Kochen löst und beim Erkalten ohne die Spur einer stattgehabten Zersetzung in langen weichen Prismen von Seidenglanz auskrystallisirt. Das *-m-* Oxychinolin verhält sich demnach gegen Chromsäure beständiger als seine zwei Isomeren. Bei Gegenwart von freier Schwefelsäure tritt beim Kochen allmählig Oxydation ein und tritt ein schwacher sehr entfernt an Chinon erinnernder Geruch auf.

Das *-m-* Oxychinolin lässt sich beim raschen Erhitzen selbst bei Luftzutritt unzersetzt sublimiren, langsam erhitzt, bräunt es sich jedoch an der Luft sehr stark, und selbst in einer Wasserstoffatmosphäre theilweise. Der Siedepunkt liegt sehr hoch, gewiss höher als der des *-p-* Oxychinolins. Im Capillarrohr erhitzt, bräunt es sich über 200° und schmilzt unter vorhergehender totaler Schwärzung, die eine genaue Bestimmung verhindert, bei 235—238° uncorr.

Das *-m-* Oxychinolin ist geruch- und geschmacklos, krystallisirt stets wasserfrei, vor der Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0·2024 Grm. Substanz lieferten 0·5510 Grm. CO₂
und 0·0907 Grm. H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₇ NO	Gefunden
C... 74·48	74·24
H... 4·82	4·97

Salze des Metaoxychinolins.

Salzsäureverbindung. In vollkommen reinem Zustand ist das Chlorhydrat nahezu farblos, in der Regel erhält man es auch nach oftmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Salzsäure

von hellgelber Farbe. Es bildet gut ausgebildete Prismen, krystallisirt von allen dreien Oxychinolinchlorhydraten am besten und ist in Wasser sehr leicht, sehr schwierig in kaltem, leichter in heissem Alkohol, nicht in Äther, schwer in Salzsäure auflöslich. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Äther gefällt, bei allmählichem Zusatz erhält man es in feinen weissen Nadeln.

0·2662 lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0333 Grm.
H₂O und gaben 0·1783 Grm. AgCl und 0·0024 Grm. Ag.

Berechnet für	Gefunden
<u>C₉H₇NOHCl + 1½H₂O</u>	<u>12·51</u>
1½H ₂ O . . . 12·94	12·51
HCl 17·50	17·34

Bei Zusatz von Silberlösung zur neutralen oder schwach sauren Lösung dieser Salzsäureverbindung, sowie der anderen zwei vorherbeschriebenen scheidet sich neben Chlorsilber ein mehr weniger gefärbtes Oxydationsproduct ab und es tritt Silberreduction ein. Um diesem Übelstand zu begegnen, sind sämtliche früheren Halogenbestimmungen erst nach dem Glühen mit Ätzkalk ausgeführt worden. Beim Chlorhydrat des *m*-Oxychinolins hat sich gezeigt, dass die Chlorbestimmung durch directes Ausfällen erfolgen kann, vorausgesetzt, es wird etwa 1/3 des Volumens concentrirte Salpetersäure zugesetzt und der Chlorsilberniederschlag vorsichtshalber schliesslich mit heissem Alkohol gewaschen. Zweifellos hätte sich diese Abänderung sonst auch bewährt.

Platindoppelsalz. Diese Doppelverbindung krystallisirt in glänzenden orangegelben Nadeln, kalt gefällt ist sie ein röthlichgelber Niederschlag. Sie ähnelt sehr dem Doppelsalz des *p*-Oxychinolins, mit dem sie ebenso in den Lösungsverhältnissen übereinstimmt. Auch sie enthält 2 Molecüle Krystallwasser.

0·2290 Grm. verloren bei 100° 0·0111 Grm. H₂O und hinterliessen 0·0600 Grm. Pt.

Berechnet für	Gefunden
$(C_9H_7NO)_2H_2Cl_6Pt + 2H_2O$	
$2H_2O \dots 4 \cdot 89$	4 \cdot 84
Pt 26 \cdot 44	26 \cdot 20

Pikrinsäureverbindung. Durch Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung zu der in heissem Alkohol gelösten Phenolbase entsteht fast augenblicklich ein Niederschlag, bestehend aus feinen kurzen Nadelchen. Dieselben sind nach dem Trocknen lichtgelb gefärbt, in kaltem Alkohol sehr schwer, leichter in heissem löslich, aus dem sie beim Erkalten wieder als ein Haufwerk feiner Prismen ausfallen. Im Capillarrohre erhitzt, färbt sich das Salz bei 200° dunkelgelb, bei 220 unter Sinterung braun, wird dann schwarz, um bei 244—245 unter starkem Steigen zu schmelzen.

Kupferverbindung. Nach Zusatz von Kupferacetat zur alkoholischen Lösung des *m*-Oxychinolins entsteht eine smaragdgrüne Färbung und allmählig eine geringe grünliche Fällung, die erst nach mehrtägigem Stehen erheblicher wird. Es ist dies die freie Kupferverbindung, die auch erhalten wird, wenn das in verdünntem Ammoniak suspendirte Oxychinolin mit Kupferacetat übergossen wird. In letzterem Falle ist die Fällung von gallertartiger Beschaffenheit und aus feinen laubgrünen Nadeln bestehend, die filtrirt, graugrün gefärbt sind. Beim Eindampfen der erwähnten alkoholischen Mischung scheiden sich dunkelviolett gefärbte Krystallkörner ab von lebhaften Diamantglanz, denen sich grüne Krystalle der freien Kupferverbindung beimischen, die aber nach vorsichtigem Übergießen mit Essigsäure auch violett gefärbt werden. Um die violetten Krystalle rein zu erhalten, ist es am besten, auf 1 Moleküle Oxychinolin wenig mehr als 1 Moleküle Kupferacetat nebst einigen Tropfen Essigsäure anzuwenden und über Schwefelsäure verdunsten zu lassen. Die mit wenig Wasser gewaschenen Krystalle bilden kurze dicke Prismen, die bei besserer Ausbildung dunkel amethystblau, sonst licht violett gefärbt sind, letztere Farbe aber stets beim Trocknen annehmen, ohne dabei an Gewicht zu verlieren. Alkohol löst beim Erwärmen ziemlich leicht, die schön grüne Lösung hinterlässt beim Verdunsten jedoch nur den geringsten Theil unzersetzt. Auch kaltes

Wasser löst, beim Kochen tritt Trübung und Bräunung, sowie die Abscheidung eines gelben Körpers ein (freies Oxychinolin?).

0·2420 bei 100° getrocknet hinterliessen 0·0385 Grm. CuO.

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_9\text{H}_6\text{NO Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$	
$\text{Cu} \dots 13\cdot44$	$12\cdot76$

Nitroproduct. Wird das —*m*— Oxychinolin mit Salpetersäure der gewöhnlichen Concentration übergossen, so verwandelt es sich in weisse Krystalle des Oxychinolinnitrats. Beim vorsichtigen Erwärmen tritt unter gelinder Reaction Lösung und Rothgelbfärbung ein, die Flüssigkeit wird aber bei freiwilligem Verdunsten wieder farblos und scheidet allmählig weisse Krystalle ab, ganz ähnlich denen des Nitrats, denen sich erst später gelbliche beimischen.

Trägt man aber die fein gepulverte Substanz in rauchende Salpetersäure ein unter der Vorsicht, dass vor jedesmaligem Einwerfen die vollständige Lösung abgewartet und von Zeit zu Zeit mit Wasser gekühlt wird, so erhält man endlich eine rothbraune Flüssigkeit, die allmählig mit Wasser vermischt, gelbe körnige Krystalle abscheidet, die sich vermehren, bis etwa das 3—4fache Volum Wasser zugesetzt ist. Dieselben sind fast nicht löslich in kochendem Alkohol und Wasser, leichter in heissem, wässrigem Weingeist, aus dem dann beim Erkalten gelbe, glänzende Blätter anschliessen.

Die gelben Körner sind zweifellos ein Nitrat des Nitrokörpers, das beim Lösen zerlegt wird so dass dann das freie Nitroderivat auskrystallisirt. Man erkennt dies schon daran, dass die Mutterlauge der Blätter, die eine grünliche Farbe angenommen hat, beim starken Einengen deutlich nach Salpetersäure riecht und einen anfangs in Wasser leicht löslichen Körper enthält, der bei weiterem Erhitzen am Wasserbad unlöslich wird und identisch mit dem der ersten Krystallisation ist.

Das Nitrometaoxychinolin mit concentrirter Salzsäure übergossen wird anfangs weisslich gefärbt, dann zur farblosen Flüssigkeit gelöst, die mit Wasser verdünnt gelb wird, aber auch nach mehrtägigem Stehen nichts Festes abscheidet. Die verdünnt

alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rothgelb, durch Eisenvitriol nicht gefärbt, in der Hitze bereitet, scheidet sie beim Erkalten gelbe Nadeln des Nitrokörpers ab. Kupferacetat färbt grün, nach Zusatz von etwas Ammoniak fallen allmählig Kryställchen einer grünlichrothen Kupferverbindung aus. Barytwasser und Sodalösung nehmen es mit rothgelber Farbe auf, die erste Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten röthlichgelbe, mikroskopische Prismen, und wird durch Silbernitrat rothgelb gallertartig gefällt, während Kupferacetat eine schmutziggrüne Gallerte abscheidet, die beim Stehen krystallinisch und grünlich roth gefärbt wird. Beim Erhitzen sublimirt der Nitrokörper nur zum geringen Theil, im Capillarrohr erhitzt, wird er um 200 braun, dann allmählig schwarz, bei 250 sintert er stark und schmilzt unter Gasentwicklung bei 255 uncorr. Vor der Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet, sie verlor nichts an Gewicht.

0·1923 Grm. Substanz gaben 0·0563 Grm. H₂O und
0·4000 Grm. CO₂

Berechnet für	Gefunden
<u>C₉H₆NO NO₂</u>	<u> </u>
C. . . . 56·84	56·73
H. . . . 3·14	3·25

Die salpetersäurehältige Mutterlauge des gelben Nitrats scheidet auch bei weiterem Wasserzusatz nichts ab, wird jedoch Natronlauge bis zur Braunfärbung zugesetzt und diese durch einige Tropfen Essigsäure behoben, scheiden sich allmählig gelbbraune breite Prismen ab, die bei 248 erweichen und 251 schmelzen, demnach zweifellos identisch mit dem erst beschriebenen Nitrokörper sind.

Bromproduct. Löst man das Oxychinolin in titrirter Salzsäure auf und tröpfelt dann zu der kalten Lösung titrirtes Bromwasser, so fällt schon nach dem ersten Tropfen ein gelblichweisser Niederschlag aus, der beim Umschwenken wieder verschwindet.

Die Flüssigkeit färbt sich allmählig grünlich, bleibt aber in solange klar, bis pro 1 Molecul Oxychinolin 1 Molecul Brom verbraucht ist. Von da ab tritt Fällung eines gelblichweissen

Körpers ein, der unter dem Mikroskope in körnigen Krystallen erscheint und sich so lange noch vermehrt, bis wieder 1 Molecul Brom zugefügt ist.

Die vom Niederschlag durch Absaugen und Waschen mit Wasser getrennte nun schwach gelbgefärbte Flüssigkeit mit titrirtem Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, verbraucht 1 Molecul NH_3 mehr, als sich für die ursprünglich zugesetzte Salzsäure berechnet. Die mit Brom erhaltene Fällung bläut energisch feuchtes Jodkaliumstärkepapper.

Es geht hieraus mit Sicherheit hervor, dass das erste Molecul Brom substituierend gewirkt hat, das zweite jedoch addirt worden ist.

Wird das Additionsproduct mit Alkohol übergossen und dann erhitzt, löst es sich unter schwacher Bromentwicklung zu einer braungelben Flüssigkeit die im Wasserbad eingedampft und in wenig heissem Alkohol aufgenommen ein braunes Harz hinterliess. Die alkoholische Lösung heiss mit Wasser bis zur Trübung versetzt, schied wieder Harz ab, und nach Behandlung mit Thierkohle setzte sie bei langsamer Verdunstung schwach gelblich gefärbte mikroskopische Krystallkörner ab, die bei 272—273 nach vorhergehender starker Sinterung und Bräunung schmelzen und in verdünnt alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid ganz dieselbe Färbung geben wie das *m*-Oxychinolin.

Mit viel kaltem Wasser zusammengebracht zerfallen sie in feine Nadeln, von wenig heissem Wasser werden sie mit intensiv gelber Farbe reichlich gelöst, während absoluter Alkohol sich nicht färbt. Diese Eigenschaften können kaum einem Bromoxychinolin, wohl aber dem bromwasserstoffsäuren Salz desselben zukommen.

Die mit allerdings sehr geringer Menge ausgeführte Analyse spricht zum mindestens nicht gegen diese Annahme.

0·0881 Grm. bei 100° getrocknet, dann mit Ätzkalk geglüht gaben
0·1044 Grm. AgBr und 0·0021 Grm. Ag.

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_9\text{H}_6\text{BrNOBr}^2\text{H}$	·
Br . . . 52·35	52·19

Ist obige Annahme richtig, dann ist das ursprünglich additionell angelagerte Brom beim Kochen mit Alkohol bloss durch secundäre Processe in Bromwasserstoff verwandelt worden, nicht aber ins Molecül des Oxychinolins eingetreten, und die Reaction verlief ganz analog wie beim Phenanthelin, über das ich mit G. Vortmann in einer anderen Mittheilung berichten werde.

Hydrometaoxychinolin. Durch etwa zweistündiges Erwärmen des in Salzsäure gelösten Oxychinolins mit überschüssigem Zinn am Wasserbade und Eindampfen der durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten hellgelben Flüssigkeit erhält man eine bräunliche Lösung aus der beim Stehen prachtvolle weisse, sehr gut ausgebildete Prismen eines Chlorhydrates anschiessen.

Dieselben sind im Wasser sehr leicht löslich, bei allmäligen Zusatz von Eisenchlorid wird die Flüssigkeit anfangs lichtgelb, später braunroth gefärbt, beim Erhitzen wird die Färbung noch etwas intensiver und es macht sich ein eigenthümlicher, entfernt an Chinon erinnernder Geruch bemerkbar, der aber ganz verschieden von dem ist, den das Hydroproduct des *-p-* Oxychinolins unter ähnlichen Umständen zeigt.

Platinchlorid färbt die Lösung gelb, ohne dass etwas ausfällt, beim Erwärmen bräunt und trübt sich die Flüssigkeit und derselbe Geruch tritt auf wie beim Kochen mit Eisenchlorid, sowie beim Kochen des *-m-* Oxychinolins mit freier Chromsäure.

Benzoësäureäther des *-m-* Oxychinolins. Derselbe wurde in ähnlicher Weise dargestellt, wie das analoge Product des *-p-* Oxychinolins. Nach dem Einwerfen in Wasser blieb das ausgeschiedene Öl noch flüssig, als auch nicht die Spur von Benzoylchlorid bemerkt werden konnte. Als bald wurde festes Natriumcarbonat bis zur Beendigung der Gasentwicklung, sodann noch ein kleiner Überschuss eingeworfen, und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, hinterlässt bei langsamem Verdunsten ein dickes Öl, in dem sich weisse gut ausgebildete Prismen allmählig abscheiden. Dieselben sind nach dem Absaugen und Abpressen schneeweiss gefärbt, und riechen ebenso wie die dicke Mutterlauge nach Benzoesäure. In Alkohol sind sie schon in der Kälte leicht löslich, Wasser fällt auch bei gewöhnlicher Temperatur ölig, auf Zusatz einer Spur

der krystallisirten Substanz gesteht das Öl aber fast augenblicklich zu feinen Prismen. Diese schmelzen bei 88—89° unter schwacher Gasentwicklung, nach dem Erstarren etwas tiefer, bei 86—88°. Von wässeriger Kalilauge oder Sodalösung wird es schwierig, leicht dagegen von alkoholischer verseift.

Die mit Salzsäure versetzte verdünnt alkoholische Lösung in der Hitze mit Platinchlorid versetzt, schied allmählig ein gelbes krystallinisches Doppelsalz ab, das bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet bei der Analyse gab:

0·1554 Grm. Trockensubstanz hinterliessen 0·0330 Grm. Pt.

Berechnet für	Gefunden
$(C_9H_6NO C_7H_5O)_2 H_2Cl_6Pt$	
Pt. . . . 21·38	21·23

Die in Vorstehendem mitgetheilten Thatsachen haben zum Theil ein allgemeines Interesse. Sie zeigen vor Allem, dass die basischen Eigenschaften des Chinolins durch den Eintritt der Hydroxylgruppe, an welcher Stelle immer derselbe erfolgte, kaum abgeschwächt wurden, während doch die verschiedenen Chinolinbenzencarbonsäuren als Basen verschieden kräftig wirken.

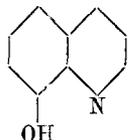
Ferner ist zu bemerken, dass auch die Nitro- und halogen- monosubstituirten Oxychinoline, sowie die Acetyl- und Benzoyläther der Oxychinoline noch ziemlich stark basisch sind.

Hervorgehoben sei auch noch, dass das Orthooxychinolin fast nur Disubstitutionsproducte liefert, die beiden anderen unter denselben Verhältnissen nur monosubstituirte Oxychinoline geben, und wie es scheint nicht leicht weiter substituiert werden.

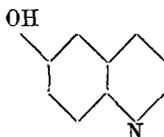
Die Ausbeuten an Oxychinolin sind nicht viel geringer als ich sie bei den Toluchinolin beobachtet habe. Vom rohen *-o-* und *-p-* Oxychinolin entstehen 35 Proc. der Menge die sich berechnet, wenn auf das Nitrophenol in Oxychinolin übergeht, vom *-m-* Oxychinolin etwa nur 25 Proc.; überdies ist die Reinigung des-

selben mit weit grösserem Verluste verbunden, als die erstgenannten.

Dass die Constitution der zwei Oxychinoline aus *-o-* und *-p-* Nitrophenol in Folge der Synthese festgestellt ist und durch die zwei folgenden Formeln ausgedrückt wird



-o- Oxychinolin aus
-o- Nitrophenol



-p- Oxychinolin aus
-p- Nitrophenol

braucht keiner besonderen Auseinandersetzung, ebenso wenig, dass für das *-m-* Oxychinolin zwei Formeln als möglich angenommen werden müssen.

Die Unsicherheit, die nicht nur bei dem *-m-* Oxychinolin, sondern bei allen Chinolinderivaten der *-m-* Reihe herrscht, dürfte vielleicht durch Studium der Producte, wie sie durch Oxydation der Hydroderivate entstehen, gelöst werden können.

In nächster Zeit werde ich über das „Chininoxychinolin“ berichten; es ist heute schon sicher gestellt, dass es mit dem *-o-* Oxychinolin nicht identisch ist.