

Eine neue Bildungsweise des Phenanthrolins.

Von **Zd. H. Skrap.**

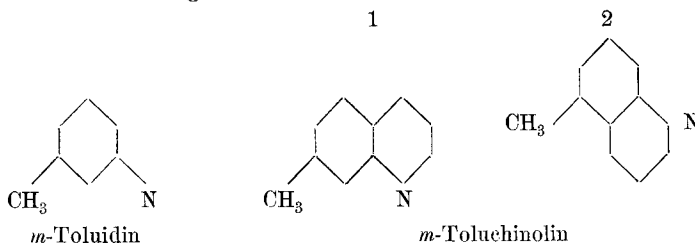
(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie. XII.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1884.)

Nach den gegenwärtigen Vorstellungen über die Constitution des Chinolins sind sieben Monosubstitutionsderivate desselben denkbar, von denen vier die substituierende Gruppe im Benzolring drei im Pyridinring besitzen.

Zwei der ersteren vier sind ihrer Stellung nach bekannt, jene nämlich, die vermittelt der Glycerinreaction aus dem Ortho-, beziehlich Paraderivat des Anilins dargestellt werden können. Anders ist es bei den sogenannten Metaderivaten der Chinolinreihe, die aus in der Metastellung substituirten Anilinen entstehen, da letztere bei der Glycerinreaction in zwei der Stellung nach verschiedene Chinoline übergehen können und gegenwärtig keine anderen Thatsachen vorliegen, welche es ermöglichen, für die wirklich erhaltenen die Stellung ausser Zweifel zu setzen.

So kann beispielsweise das *m*-Toluidin zwei verschiedene *m*-Toluchinoline geben:



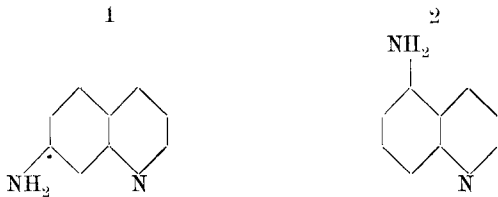
von denen das der Formel 1 das wirkliche Metaderivat wäre, das der Formel 2 die Methylgruppe in jener Stellung besitzt, die nach dem Vorschlage von O. Fischer als ana-Stellung bezeichnet werden sollte.

In der Hoffnung, zur Klärung dieser Frage beizutragen, versuchte ich die Glycerinreaction bei einem Amidochinolin

auszuführen, das ich der Freundlichkeit des Herrn geheimen Commercierrathes Siegle verdanke und das R. Laiblin im Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik dargestellt hat; beiden Herren danke ich auch an dieser Stelle auf das Beste.

Dieses Amidochinolin erhielt H. Laiblin aus einem Nitrochinolin, das neben dem *o*-Nitrochinolin von Königs bei Nitrirung des Chinolins entsteht, es ist, wie H. Laiblin mir weiter mitgetheilt hat, identisch mit dem β -Amidochinolin von Riemerschmid und geht nach der Diazotirung in das β -Oxychinolin von O. Fischer und Riemerschmid über.

Vorausgesetzt, dass die Amidogruppe desselben mit Glycerin ähnlich reagire, wie die aromatischer Amine, konnten je nach der Stellung jener verschiedene Basen entstehen.



Hat das β -Amidochinolin die Stellung 2, so kann dasselbe bei der Glycerinreaction wohl nur in Phenanthrolin übergehen, besitzt es aber die Formel 1, dann kann es ebensogut Phenanthrolin, wie auch eine mit demselben isomere Base liefern, wenn die Schliessung des Pyridinringes nicht in der Ortho-, sondern in der Parastellung erfolgt.

Gelang es nun, die Bildung einer mit dem Phenanthrolin isomeren Base nachzuweisen, dann war die Stellung 1 für das β -Amido- und für das β -Oxychinolin zum Mindesten sehr wahrscheinlich gemacht.

Das β -Amidochinolin liefert nun mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erhitzt in ziemlich guter Ausbeute Phenanthrolin (aus 5 Grm. etwa 3 Grm.), das durch seine physikalischen Eigenschaften, Schmelzpunkt der wasserfreien und krystallwasserhaltigen Base, der Pikrinsäureverbindung, endlich Analyse des Chromates leicht erkannt werden konnte; eine zweite Base zu isoliren gelang aber nicht, die gewünschte Entscheidung muss daher auf anderem Wege versucht werden.

Immerhin hat der Nachweis einiges Interesse, dass die grosse Ähnlichkeit zwischen Chinolinderivaten und solchen der aromatischen Reihe sich auch in der Fähigkeit zeigt, abermals die Chinolin-Glycerinreaction einzugehen.

Das β -Amidochinolin habe ich in einer Ausbeute von etwa 50 Percent in ein Oxychinolin verwandelt, welches alle Eigenschaften des β -Oxychinolins zeigt. Ob letzteres mit meinem Metaoxychinolin identisch ist, halte ich für sehr fraglich. Die Differenzen im Schmelzpunkt sind sehr bedeutend (β -Oxychinolin 224—228 Riemerschmid, 223—224 Skraup, Metaoxychinolin 235 bis 238), das Metaoxychinolin zeigt grüne Fluorescenz, das β -Oxychinolin nicht, letzteres scheint weit luftempfindlicher und weit schwieriger ganz rein darstellbar zu sein, wie ersteres. Ebenso krystallisirt die Pikrinsäureverbindung des β -Oxychinolins stets in Blättern, die des Metaoxychinolins immer in Nadeln.
