

Studien über Reactionen des Chinolins.

(I. Abhandlung.)

Von Prof. H. Weidel.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1887.)

Gelegentlich der Studien über die Einwirkung von Natrium auf Pyridin¹ habe ich beobachtet, dass der Sauerstoff der Luft bei der Entstehung des γ -Dipyridyls ($C_{10}H_8N_2$) eine wesentliche Rolle spielt. Ich habe auf Grund dieser Beobachtung damals angenommen, dass durch die Wechselwirkung zwischen Pyridin und Natrium zunächst ein ephemeres Pyridinnatrium (C_5H_4NaN) entsteht, welches weiterhin durch Sauerstoff zu Dipyridyl condensirt wird.

Bei der Einwirkung desselben Metalls auf Chinolin² resultirt das $Py_\alpha-Py_\alpha$ -Dichinolyl ($C_{18}H_{12}N_2$). Auch hier scheint der Sauerstoff in die Reaction einzutreten; wenn auch die Betheiligung desselben weniger deutlich als beim Pyridin wahrzunehmen ist.

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass solche Condensationen unter passenden Umständen durch Sauerstoff allein hervorgerufen werden.

In der That haben eine Reihe von Versuchen die Richtigkeit dieser Voraussetzung erwiesen und haben gezeigt, dass aus dem Chinolin Dichinolyl entsteht und weiters ergeben, dass mit besonderer Leichtigkeit Condensationsproducte gebildet werden, wenn Gemische von Chinolin und aromatischen Basen der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt werden. Die aus solchen Gemischen erhaltenen Producte haben aus mehrfachen Gründen ein grosses Interesse und desshalb erlaube ich mir in den folgen-

¹ Monatshefte für Chemie, 1882, pag. 850.

² Monatshefte für Chemie, 1881, pag. 491 und 1886, pag. 326.

den Blättern die gesammelten Erfahrungen mitzuthellen. In dieser Abhandlung soll jedoch nur das Verhalten des Chinolins und das eines Gemisches von Anilin und Chinolin beschrieben werden. Eine grössere Versuchsreihe, die ich mit Mischungen von Chinolin und Tolidin, sowie mit solchen von aromatischen Basen mit den Homologen des Chinolins ausgeführt habe, zeigt, dass sich diese in analoger Weise verhalten. Ich werde aber erst in der Folge über die Resultate dieser Versuche berichten.

I. Einwirkung von Sauerstoff auf Chinolin.

Hiedurch entsteht ein Dichinoly, welches identisch mit der seinerzeit als Py_x — Py_x -Dichinoly beschriebenen Substanz ist.

Die Bildung derselben erfolgt durch die folgende Behandlungsweise. 50 Grm. Chinolin werden in concentrirter Salzsäure gelöst und eingedampft. Die hinterbleibende Salzmasse wird in eine Retorte übertragen und bei 150° C. durch Einleiten von Kohlensäure getrocknet, dann werden 50 Grm. reines, trockenes Chinolin und 10 Grm. platinirter Asbest¹ zugegeben. Dieses Gemenge erhitzt man anfänglich auf 170° , später auf 200° und lässt während des Erhitzens einen sehr schwachen Strom von völlig getrocknetem Sauerstoff durch die Flüssigkeit streichen. Die erst gelbgefärbte Masse wird allmählig röthlich, dann tief roth und schliesslich braunroth, dabei verändert sich auch die Consistenz, die Schmelze verdickt sich immer mehr und mehr und nach einigen Stunden ist sie so zäh geworden, dass die Gasblasen nicht mehr aus dem Zuleitungsrohre austreten können. Nun wird der Retorteninhalt in verdünnter Salzsäure gelöst, wodurch eine bedeutende Menge harziger Producte abgeschieden werden.

Die filtrirte, intensiv roth gefärbte Lösung wird etwas concentrirt, mit Ätzkali zersetzt und hierauf mit Wasserdampf destillirt, um das unveränderte Chinolin zu entfernen. Der hinterbleibende harzige Rückstand wird nach dem Auswaschen in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und vorsichtig mit einer concentrirten Natriumacetatlösung fractionirt gefällt. Die ersten Abscheidungen sind dunkel gefärbt und harzig, während die späteren Fällungen

¹ Der platinirte Asbest, den ich verwendet habe, war durch inniges Vermischen von 100 Grm. Asbest und 80 Grm. Platinmohr dargestellt.

eine lichtgelbe Farbe besitzen. Diese letzteren werden nun wieder in Salzsäure gelöst und liefern beim Eindampfen eine noch dunklere Krystallmasse, die nach öfterem Umkrystallisiren endlich ein Salz liefert, welches mit Ammoniak zersetzt eine fast ungefärbte Substanz abscheidet, die mehrmals aus Alkohol krystallisirt, völlig rein wird und sich in grossen, glänzenden Blättchen abscheidet.

Die Substanz schmilzt bei 173° C. und zeigt in allen Eigenschaften völlige Übereinstimmung mit den Py_{α} — Py_{α} Dichinolyll. Die Analyse der getrockneten Substanz ergab Werthe, die mit der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2$ vollkommen in Einklang stehen.

- I. 0·2652 Grm. Substanz gaben 0·8195 Grm. Kohlensäure und 0·1143 Grm. Wasser.
 II. 0·3100 Grm. Substanz gaben 29·8 CC. Stickstoff bei $13\cdot8$ C. und $735\cdot5$ Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2$
C.....	84·27	—	84·37
H.....	4·78	—	4·67
N.....	—	10·95	10·96

Die Identität dieser aus Chinolin durch Vermittlung von Sauerstoff gewonnene Base, mit dem Py_{α} — Py_{α} Dichinolyll wurde unzweifelhaft durch den krystallographischen Vergleich der beiden Substanzen festgestellt. Herr Dr. Brezina hatte die Freundlichkeit, diese Untersuchung auszuführen, er theilt hierüber Folgendes mit.

Winkel		Rechnung (alt)	Neue Messung
<i>cm</i>	(001) (110)	77°55'	77°16'
<i>cd</i>	(001) ($\bar{2}$ 01)	79 17	79 44
<i>mm</i> ¹	(110) ($\bar{1}$ 10)	75 38	75 59
<i>dm</i> ¹	($\bar{2}$ 01) ($\bar{1}$ 10)	58 11	58 7

Die Übereinstimmung der gefundenen Winkelwerthe mit den früher berechneten beweist die Identität.

Die Ausbeute von Dichinolyll ist nicht günstig, sie beträgt circa 8%, da ein grosser Theil des Chinolins in eine rothbraune, harzige Masse verwandelt wird, aus welcher charakterisirbare Producte vorläufig nicht abgeschieden werden konnten.

Dass die Gegenwart von Sauerstoff bei der Bildung des Dichinolylls erforderlich ist, beweist der Umstand, dass beim Erhitzen des Gemisches von salzsaurem Chinolin und Chinolin in einer indifferenten Atmosphäre diese Substanz nicht entsteht, selbst dann nicht, wenn die Temperatur so hoch gesteigert wird, dass das salzsaure Chinolin zu destilliren beginnt.

Auch bei Behandlung von salzsaurem Chinolin mit Sauerstoff wird Dichinolyll, aber erst bei 250° gebildet. Bei Abwesenheit von Sauerstoff kann das Salz unverändert destillirt werden.

Nicht uninteressant dürfte die Thatsache sein, dass Spuren von Dichinolyll auch bei gewöhnlicher Temperatur durch Sauerstoff bei Gegenwart von Platinmohr entstehen können.

II. Einwirkung von Sauerstoff auf ein Gemisch von Chinolin und Anilin.

129 Grm. Chinolin werden in concentrirter Salzsäure gelöst, die eingedampfte Lösung in der früher beschriebenen Weise in der Retorte getrocknet und hierauf mit 93 Grm. trockenem, reinem Anilin gemischt und 25 Grm. platinirtem Asbest zugegeben. Diese Mischung wird während des Durchleitens eines schwachen Sauerstoffstromes anfänglich auf 160°, dann mehrere Stunden auf 175° und endlich auf 180° erhitzt. Die Masse hat nach dem Eintragen des Anilins eine gelbe Farbe angenommen, die allmählig in Rothgelb übergeht und am Schlusse der Einwirkung braunroth wird. Mit der Farbenwandlung tritt auch eine Veränderung der Consistenz des Gemisches ein. Dasselbe ist am Schlusse so zähflüssig, dass die Gasblasen nicht mehr durchstreichen können. Ist dieses Stadium erreicht, dann unterbricht man das Erhitzen und entleert die Retorte. Die Schmelze besitzt eine dunkle Farbe und zeigt Metallglanz, sie ist leicht in Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, löslich. Die

Lösung wird behufs Entfernung des platinirten Asbestes filtrirt, und dann bis zur Syrupsdicke eingengt. Hierauf wird Ätzkalilösung zugegeben und im Dampfstrom destillirt. Dadurch wird eine kleine Menge von unverändertem Anilin und etwas Chinolin entfernt.

Das hinterbleibende, schmutziggelb gefärbte Harz wird in verdünnter Salzsäure gelöst. Durch vorsichtige Zugabe von Chlornatrium kann aus dieser Lösung eine schmierige, braunschwarz gefärbte Masse ausgefällt werden. Das Filtrat von dieser Ausscheidung ist nunmehr von hellrothgelber Farbe und scheidet auf Zusatz von Sodalösung eine Base ab. Diese Fällung wird nach dem Auswaschen mit Wasser wieder in verdünnter Salzsäure gelöst und hierauf eingedampft. Bei passender Concentration tritt nach dem Erkalten die Bildung einer röthlichgelb gefärbten Krystallmasse (*A*) ein. Diese besteht aus feinen Nadeln, die sich rasch vermehren und die Flüssigkeit breiig erstarren machen. *A* wird von der braungelb gefärbten Mutterlauge (*B*) durch Absaugen mittelst der Pumpe getrennt, letztere liefert beim weiteren Concentriren noch eine kleine Menge von *A*.

Die Ausscheidung *A* ist im Wasser leicht und mit intensiv gelbrother Farbe löslich, schwieriger ist sie in Alkohol und in concentrirter Salzsäure löslich. Zur weiteren Reinigung wird sie mehrmals aus siedender concentrirter Salzsäure umkrystallisirt. Dadurch erhält man schliesslich eine nahezu weisse, aus feinen, langen Krystallnadeln bestehende Ausscheidung, die nun in einer grösseren Menge Wasser gelöst und hierauf mit verdünntem Ammoniak versetzt wird. Durch Zusatz dieses Reagens wird die prächtig gelb gefärbte Lösung milchig getrübt und scheidet bei längerem Stehen eine gelblichweise, krystallinische Substanz ab, die in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist. Diese so abgeschiedene Base wird, nachdem die Mutterlauge durch sorgfältiges Auswaschen entfernt ist, getrocknet und hierauf mehrmals aus Benzol, eventuell unter Zugabe von Thierkohle umkrystallisirt. In Benzol ist die Verbindung, welche, wie ich gleich vorausschicken will, als Paraamido- α -Phenylchinolin zu betrachten ist, sehr leicht in der Hitze löslich und krystallisirt aus der etwas eingengten Lösung in fast farblosen glänzenden Krystallnadeln aus, die dem monoklinen Systeme angehören dürften.

Die Krystalle werden beim Liegen an der Luft matt und schon durch die Kohlensäure der Luft schwach röthlichgelb gefärbt.

Die Substanz ist, wie der Vergleich gezeigt hat, identisch mit der von Jellinek¹ beschriebenen Base, welche beim Erhitzen von salzsaurem Chinolin mit Anilin entsteht.

Das Paraamido-Phenylchinolin besitzt alle die von Jellinek beobachteten Eigenschaften, wie die Löslichkeit in heissem Wasser, die Destillationsfähigkeit etc. Der Schmelzpunkt wurde bei 138° C. (uncorr.) gefunden. Die Analyse der Verbindung ergab Werthe, die mit den für die Formel $C_{15}H_{12}N_2$ berechneten im Einklange stehen.

- I. 0.2322 Grm. Substanz gaben 0.6956 Grm. Kohlensäure und 0.1133 Grm. Wasser.
 II. 0.2230 Grm. Substanz gaben 26.5 CC. Stickstoff bei 26.4° C. und 741.6 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{15}H_{12}N_2$
C.....	81.70	—	81.81
H.....	5.42	—	5.45
N.....	—	12.82	12.72

Der Beschreibung, die Jellinek von seinem Amido-Phenylchinolin und von den Verbindungen desselben gibt, habe ich nur zuzufügen, dass diese Base sich nicht nur mit 2 Molekülen Salzsäure verbindet, sondern sich auch mit einem Molekül vereint. Erstere ist farblos, letztere hingegen gelb und besitzt ein ziemliches Färbevermögen für Seide, verhält sich demnach ähnlich dem Flavanilin, welches aber der gefärbten Seide eine grüne Fluorescenz ertheilt.

Die Verbindung ist isomer mit dem von W. v. Miller und F. Kinkelin² aus dem α -Phenylchinolin dargestellten Meta-amido- α -Phenylchinolin und steht in nächster Beziehung zu dem vom O. Fischer³ gewonnenen Flavanilin oder Para-amido- α -Phenyl- γ -Lepidin.

¹ Monatshefte für Chemie 1886, pag. 351.

² Berl. Ber. XVIII. 1900.

³ Berl. Ber. XV. 1500, XVI 68, XVII 2625.

Die Ausbeute an Paraamido- α -Phenylechinolin nach der beschriebenen Methode ist günstig, sie beträgt 25—40% der Theoretischen. Die Ausbeute ist abhängig, wie es scheint, von der vollkommenen Entwässerung, von der Art des Erhitzens und von der Güte des platinirten Asbestes. Da ich grosse Quantitäten dieser Verbindung leicht darstellen konnte, so habe ich eine Reihe von Derivaten behufs genauerer Charakterisirung untersucht und habe die Constitution dieses Körpers ermittelt.

Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid.

Man erhält aus dem Paraamido- α -Phenylechinolin mit Leichtigkeit und in quantitativer Ausbeute ein Acetylproduct, wenn man eine Lösung dieses Körpers in Essigsäure-Anhydrid während einiger Zeit im Sieden erhält. Nach dem Erkalten scheidet sich die Verbindung in farblosen Nadeln ab, die von dem Überschusse des Anhydrids durch Absaugen getrennt werden können. Nach dem Umkrystallisiren der Rohausscheidung aus Alkohol wird das Acetylproduct in glänzenden, anscheinend rhombischen Krystallblättchen erhalten, die beim Trocknen opak werden. Der Schmelzpunkt der getrockneten Substanz liegt bei 189° C. (uncorr.).

Die Analyse zeigt, dass der Ersatz eines H durch Acetyl stattgefunden hat.

0.2311 Grm. Substanz gaben 0.6597 Grm. Kohlensäure und 0.1154 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_{15}H_{11}N_2(C_2H_3O)$
C.	78.85 77.86
H	5.54 5.34

Aus dem Paraamido- α -Phenylechinolin lässt sich leicht durch die

Einwirkung von Kaliumnitrit

ein Oxyproduct $C_{15}H_{10}N-OH$ gewinnen.

Die Darstellung dieses Körpers wurde in der von O. Fischer ¹ beschriebenen und gelegentlich der Darstellung des Flavenols in Anwendung gebrachten Methode vorgenommen.

¹ Sitzungsberichte d. k. bayer. Akad. 1885, pag. 333.

Obzwar bei dieser Reaction über 90% der theoretischen Ausbeute an Oxyproduct gewonnen werden, so entstehen doch constant in kleinen Mengen zwei Verbindungen, die als Nitro-Paraoxy- α -Phenylchinolin und als Dioxy- α -Phenylchinolin zu betrachten sind, und welche von dem Oxyproduct getrennt werden müssen. Die Darstellung und Trennung der drei Producte habe ich in folgender Weise bewerkstelligt.

Der Lösung der Base in einer etwas grösseren Menge Salzsäure, als 2 Moleküle erfordern würden, wird die wässrige Lösung von einem Molekül Kaliumnitrit in kleinen Partien zugegeben. Auch hier ist wie bei der Darstellung des Flavenols ein Hellerwerden der Farbe der Flüssigkeit zu beobachten. Nachdem alles Kaliumnitrit eingetragen ist, wird durch Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes der Überschuss der freien salpetrigen Säure verdrängt, und wird die Flüssigkeit, nachdem ihr noch etwas concentrirte Salzsäure zugesetzt wurde, rasch aufgekocht. Unter lebhaftem Aufschäumen entweicht Stickstoff und findet die Abscheidung von Spuren einer harzigen Substanz statt, von welcher die Lösung noch heiss filtrirt wird. Das Filtrat wird mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge solange versetzt, bis der anfänglich ausfallende Niederschlag wieder gelöst ist. Nach dem Erkalten wird die hellgelb gefärbte Lösung, in der meist kleine, glänzende Kryställchen suspendirt sind, mit Äther ausgeschüttelt. Dieses Lösungsmittel entfernt das Dioxy-Phenylchinolin (a), welches auffallenderweise in Kalilauge nicht löslich ist. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit wird am Wasserbade zur Vertreibung des Äthers erwärmt und dann in der Kochhitze mit Kohlensäure gesättigt. Hiedurch tritt die Abscheidung einer farblosen, krystallinischen Substanz (b) ein, die als Paraoxy- α -Phenylchinolin zu bezeichnen ist. Sie wird nach dem Erkalten filtrirt und gewaschen. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich beim Neutralisiren mit Essigsäure das Nitroproduct (c) ab, welches zweckmässigerweise auch mit Äther ausgeschüttelt wird.

Untersuchung von (a).

Die Substanz (a) enthält noch eine kleine Quantität von (b), da die Kaliumverbindung dieses Körpers etwas zersetzlich ist.

Behufs Reinigung wird der krystallinische Rückstand aus einer kleinen Retorte destillirt, das erstarrte Destillat in Benzol, dem etwas Ligroin zugesetzt, aufgelöst. (b) wird von diesem Lösungsmittel nicht aufgenommen und kann durch Filtriren abgetrennt werden. Nach dem Abdunsten der Flüssigkeit hinterbleibt das Dioxyproduct als eine fast farblose, blättrig krystallisirte Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande erhalten wird.

Das Dioxy- α -Phenylechinolin stellt so dargestellt ein Aggregat von prächtig glänzenden, farblosen, prismatischen Nadeln dar. Es ist im Wasser unlöslich, leicht aber wird es von Benzol, Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton aufgenommen. Ligroin löst die Verbindung erst bei der Siedehitze. Die Substanz ist unzerstört flüchtig. Der Schmelzpunkt wurde bei 114° C. (uncorr.) gefunden. Die im Bayonettrohr mit Bleichromat ausgeführte Verbrennung ergab Werthe, aus welchen die Formel $C_{15}H_{11}NO_2$ berechnet wurde.

- I. 0.2700 Grm. Substanz gaben 0.7483 Grm. Kohlensäure und 0.1196 Grm. Wasser
 II. 0.2676 Grm. Substanz gaben 0.7420 Grm. Kohlensäure und 0.1041 Grm. Wasser.
 III. 0.2848 Grm. Substanz gaben 16 CC. Stickstoff bei 17.7° C. und 743.2 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$C_{15}H_{11}NO_2$
C	75.58	75.62	—	75.94
H	4.94	4.32	—	4.64
N	—	—	6.35	5.90

Diese Formel konnte bestätigt werden durch die Bestimmung der Dampfdichte. Dieselbe wurde nach der von V. Meyer angegebenen Methode im Bleibade vorgenommen.

0.0373 Grm. Substanz verdrängten 3.8 CC. Luft bei 18.9° C. und 749.9 Mm.

Daraus berechnet sich das Moleculargewicht

$$M \text{ zu } 242.5 \qquad \underbrace{\text{Theoretisch}}_{237}$$

Die kleine Quantität von Dioxy-Phenylchinolin, die ich gesammelt habe, ermöglichte nur die Feststellung, dass diese Substanz von α -Phenylchinolin derivirt.

Unterwirft man ein Gemisch dieses Dioxy-Phenylchinolins mit Zinkstaub der trockenen Destillation, so erhält man ein Product, welches nach passender Reinigung den Schmelzpunkt von 82° C. zeigt (α -Phenylchinolin schmilzt bei 83). Weiters wurde es mit folgenden Resultaten der Analyse unterworfen.

0·2470 Grm. Substanz gaben 0·7945 Grm. Kohlensäure und 0·1256 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$\underbrace{C_{15}H_{11}N}$
C	87·72	87·80
H	5·65	5·36

Die gefundenen Zahlen beweisen die Identität des, aus dem Dioxy-Phenylchinolin erhaltenen Reductionsproductes mit α -Phenylchinolin. Um die letzten Zweifel zu beseitigen, habe ich einen Theil desselben mit Chromsäure oxydirt und wirklich die bei 157° C. schmelzende Chinaldinsäure erhalten. Das aus dem Paraamido- α -Phenylchinolin entstehende Dioxyproduct ist nach den gewonnenen Resultaten als Derivat des α -Phenylchinolins zu bezeichnen, leider konnte eine Bestimmung der Stellung der Hydroxylgruppen wegen Mangel an Material nicht durchgeführt werden.

Untersuchung von (b).

Die Verbindung (b) wird zur weiteren Reinigung nochmals in verdünnter Kalilauge gelöst und wieder mit Kohlensäure in der Siedehitze abgeschieden. Die Ausscheidung wird, nachdem sie getrocknet ist, öfters aus Alkohol umkrystallisirt.

So dargestellt bildet das Paraoxy- α -Phenylchinolin eine lockere Masse von farblosen, feinen, glanzlosen, monoklinen Krystallnadeln, welche in kaltem und heissem Wasser nicht, leicht aber in siedendem Benzol, Xylol, Alkohol löslich sind. Salzsäure sowie Kalilauge nehmen die Verbindung leicht und mit gelber Farbe auf. Beim Erhitzen verflüchtigt sich die Sub-

stanz, erleidet aber Zersetzung. Unverändert lässt sich das Oxyproduct nur bei vermindertem (62 Mm.) Druck destilliren. Der Schmelzpunkt liegt bei 237—238° C. (uncorr.). Die Analyse ergab Werthe, die mit den für die Formel $C_{15}H_{11}NO$ berechneten vollkommen übereinstimmten.

I. 0·2697 Grm. Substanz gaben 0·8058 Grm. Kohlensäure und 0·1234 Grm. Wasser.

II. 0·3826 Grm. Substanz gaben 22·5 CC. Stickstoff bei 26·1° C. und 745·6 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{15}H_{10}NOH$
C.....	81·48	—	81·44
O.....	5·08	—	4·97
N.....	—	6·39	6·33

Die Richtigkeit der gegebenen Formel wurde durch die Untersuchung einer Anzahl von Derivaten controlirt.

Salzsaures Paraoxy- α -Phenylchinolin. Diese Verbindung wird durch Auflösen der Base in heisser, mässig verdünnter Salzsäure erzeugt. Sie scheidet sich beim allmöglichen Abkühlen in kleinen, haarförmigen Kryställchen aus, welche eine citronengelbe Farbe besitzen. Die Substanz ist in Wasser ohne Zersetzung zu erleiden, löslich.

Die Chlorbestimmung in der bei 100° getrockneten Verbindung ergab:

0·3480 Grm. Substanz gaben 0·1944 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	$C_{15}H_{10}NOH + HCl$
Cl.....	13·83
	13·78

Die lufttrockene Substanz enthält, wie die Krystallwasserbestimmung zeigt, 2 Moleküle Wasser.

0·4018 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0538 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_{15}H_{10}NOH + HCl + 2H_2O$
H ₂ O.....	13·38
	12·26

Platindoppelverbindung. Dieselbe wird in goldgelben, krystallwasserfreien, schwach glänzenden, dünnen Blättchen erhalten, wenn eine Lösung des Paraoxy- α -Phenylchinolin in Salzsäure mit Plationchlorid versetzt und langsam erkalten gelassen wird.

Die Analyse der bei 105° C. getrockneten Verbindung ergab:

I. 0·5107 Grm. Substanz gaben 0·1152 Grm. Platin.

II. 0·3432 Grm. Substanz gaben 0·3520 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$\underbrace{2(C_{15}H_{11}NO + HCl) + PtCl_4}$
Pt.....	22·55	—	22·83
Cl.....	—	25·37	25·01

Acetylproduct. Wird ein Gemisch von gleichen Theilen Oxy-Phenylchinolin und geschmolzenem Natriumacetat mit 5 Theilen Essigsäure-Anhydrid längere Zeit im Sieden erhalten, so entsteht eine Acetylverbindung, welche sich nach beendigter Reaction durch Wasser abscheiden lässt. Die rohe Ausscheidung wird durch öfteres Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt. Das Acetylproduct ist eine prächtige, in grossen, perlmutterartig glänzenden, farblosen, dünnen, rhombischen Tafeln krystallisirende Verbindung, die in Äther, Benzol, Essigäther und dergleichen leicht löslich ist. Der Schmelzpunkt dieser nicht unzersetzt flüchtigen Verbindung liegt bei 123° C. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0·2713 Grm. Substanz gaben 0·7717 Grm. Kohlensäure und 0·1189 Grm. Wasser.

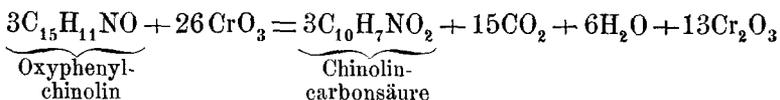
In 100 Theilen:

		$\underbrace{C_{15}H_{10}NO \cdot C_2H_3O}$
C	77·57	77·56
H	4·86	4·94

Die Constitution des Oxyproductes, respective der Amidverbindung ergibt sich aus den folgenden Reactionen.

Oxydation des Oxy-Phenylchinolins.

Wird das in verdünnter Schwefelsäure gelöste Oxyproduct mit der Lösung einer etwas grösseren Menge Chromsäure als die Gleichung



erfordert, versetzt und längere Zeit erhitzt, so wird Chinaldinsäure in reichlicher Quantität gebildet.

Die Gewinnung dieser Säure kann auf sehr einfache Art bewerkstelligt werden, wenn nach beendeter Oxydation die stark saure Flüssigkeit mit Ammoniak in der Siedehitze neutralisirt wird. Das Filtrat vom Chromoxydhydrat scheidet bei gehöriger Concentration die gesammte Menge der Chinaldinsäure als solche ab. (Das Ammonsalz der Chinaldinsäure besitzt nämlich dieselbe Eigenschaft wie das Ammonsalz der Chinchoninsäure und zerlegt sich schon in wässriger Lösung bei höherer Temperatur.) Dieselbe kann aus der getrockneten Salzmasse durch Extraction mittelst Alkohol leicht gewonnen werden. Nach dem Abdunsten desselben hinterbleibt sie in fast reinem Zustande und kann am schnellsten durch Umkrystallisiren aus Benzol rein dargestellt werden.

Die Identität des Oxydationsproductes des Oxyphenylchinolins mit Chinaldinsäure geht durch den Schmelzpunkt, der zu 157° C. gefunden wurde, durch die rothe Eisenreaction und durch den krystallographischen Vergleich der Platindoppelverbindungen hervor. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab:

- I. 0·2727 Grm. Substanz gaben 0·6935 Grm. Kohlensäure und 0·1039 Grm. Wasser.
 II. 0·2740 Grm. Substanz gaben 20·1 CC. Stickstoff bei 21·4° C. und 737·9 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$
C	69·35	—	69·36
H	4·22	—	4·04
N	—	8·07	8·09

Aus einem Theile der Säure habe ich das Platindoppelsalz hergestellt, welches von Herrn Dr. Brezina krystallographisch untersucht wurde.

Er theilt hierüber Folgendes mit:

Winkel		Rechnung (alt)	Messung (neu)
<i>a p</i>	(100) (111)	46° 0'	45°53'
<i>p q</i>	(111) ($\bar{1}11$)	90 27	90 36
<i>a s</i>	(100) ($\bar{1}\bar{1}1$)	54 11	54 16
<i>p s</i>	(111) ($\bar{1}\bar{1}1$)	75 47	76 8

In den seinerzeit gegebenen Elementen ist zu schreiben $\eta = 76^\circ 54'$ statt $75^\circ 54'$. Mit Zuziehung der später gewonnenen Krystalle dieser Substanz leiten sich folgende genauere Elemente ab:

$$a : b : c = 0.84195 : 1 : 1.3406$$

$$\xi = 86^\circ 25.8'; \eta = 77^\circ 22.9'; \zeta = 96^\circ 1.0'$$

oder nach Umdrehung um die *Z*-Axe:

$$a : b : c = 0.84195 : 1 : 1.3406$$

$$\xi = 93^\circ 34.2', \eta = 102^\circ 37.1'; \zeta = 96^\circ 1.0'$$

wobei dann die folgenden Formenbezeichnungen gelten:

$$a (100), b (010), m (1\bar{1}0), p (\bar{1}\bar{1}1), q (1\bar{1}1), s (\bar{1}11), t (111)$$

Aus der Übereinstimmung der gefundenen Werthe mit den früher berechneten geht die Identität hervor.

War durch das Ergebniss der Oxydation die Stellung des Phenyls im Chinolinring sicher gestellt, so habe ich doch einen weiteren Beweis für die Richtigkeit gesucht und konnte durch die

Reduction mit Zinkstaub

bei hoher Temperatur wirklich das α -Phenylchinolin erhalten. Man gewinnt die Substanz in nahezu theoretischer Ausbeute, wenn ein Gemisch des Oxyproductes mit der 15fachen Menge

Zinkstaub im Rohre allmählig erhitzt wird. Das Rohdestillat wird durch Verwandlung in das salzsaure Salz, durch Umdestilliren der wieder abgeschiedenen Base und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Verbindung wurde zu 83.5° C. gefunden. Die Analyse ergab:

0.2968 Grm. Substanz gaben 0.9536 Grm. Kohlensäure und 0.1463 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$\underbrace{C_{15}H_{11}N}$
C	87.62 87.80
H	5.47 5.36

Es erübrigte nun noch die Stellung der OH-Gruppe im Oxy- α -Phenylchinolin, beziehungsweise die Stellung der NH_2 -Gruppe im Amido- α -Phenylchinolin zu ermitteln.

Zur Beantwortung dieser Fragen musste ein Umweg eingeschlagen werden, da weder die Oxydation mit Chromsäure, noch die diesbezüglichen Versuche mit anderen Oxydationsmitteln ein positives Resultat ergaben. Ich habe daher zunächst durch die

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff

ein Hydroproduct zu gewinnen gesucht. In der That erfolgt die Bildung eines solchen Körpers sehr glatt, wenn zu der Lösung des Oxy- α -Phenylchinolins in concentrirter Salzsäure die, von der Gleichung



geforderte Menge Zinn eingetragen wird.

Die Auflösung des Zinns erfolgt sehr langsam und es ist ein tagelanges Erhitzen nothwendig, um die Reduction zu vollenden. Am Schlusse der Einwirkung ist die anfänglich gelb gefärbte Lösung entfärbt und scheidet schon beim Abkühlen eine reichliche Menge einer krystallinischen, weissen Masse aus, die nicht etwa die Zinndoppelverbindung des Reductionsproductes ist, sondern die Salzsäureverbindung des hydrirten Oxyproductes

darstellt. Diese Ausscheidung kann ihrer Schwerlöslichkeit wegen durch Waschen von der Hauptmenge des Zinnchlorürs befreit werden. (Das Filtrat liefert beim Einengen noch eine kleine Quantität des Reductionsproductes). Die Reindarstellung der Salzsäureverbindung gelingt nicht durch Umkrystallisiren, weil durch das Abdampfen der zur Lösung nothwendigen Flüssigkeitsmengen eine partielle Zersetzung eintritt. Zweckmässig ist es, die Salzsäureverbindung in Wasser zu vertheilen und durch Zugabe von Magnesiumcarbonat zu zersetzen. Die so abgeschiedene Hydrobase wird mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen desselben hinterbleibt ein farbloser Syrup, des erst nach längerer Zeit zu einem krystallinischen Magma erstarrt. Dasselbe ist in Wasser kaum, etwas in heisser Sodalösung löslich. Die Substanz löst sich in Kalilauge, Äther, Alkohol und Benzol, scheidet sich aber aus diesen Lösungen nicht krystallinisch aus. Desswegen habe ich auf die Analyse der freien Hydrobase verzichtet und habe den Syrup gleich wieder in die Salzsäureverbindung umgewandelt. Zu diesem Zwecke wurde er in verdünntem Alkohol gelöst und mit concentrirter Salzsäure versetzt. Sofort beginnt die Abscheidung eines Krystallmehles, welches aus weissen, glasglänzenden, prismatischen Krystallen besteht. Die Verbindung löst sich nur schwierig im Wasser beim Erwärmen auf. Die Lösung derselben gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Farbenreaction, beim längeren Stehen dieser Flüssigkeit scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag aus. Salpetersäure färbt sie anfänglich rothviolett, beim Stehen geht die Farbe in braunroth über. Silbernitrat, Platinchlorid, Goldchlorid werden durch die Lösung des Hydroproductes zum Theil reducirt. Die Verbindung ist in Bezug auf ihre physiologische Wirkung nicht uninteressant und es soll über diese vorläufig noch nicht abgeschlossene Untersuchung seinerzeit berichtet werden. Die Analyse der im Wasserstoffstrom bei 100° getrockneten Verbindung ergab:

- I. 0.3598 Grm. Substanz gaben 0.9048 Grm. Kohlensäure und 0.2013 Grm. Wasser.
- II. 0.4850 Grm. Substanz gaben 0.2683 Grm. Chlorsilber.
- III. 0.4425 Grm. Substanz gaben 20.5 CC, Stickstoff bei 17.2° CC. und 753.8 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$C_{15}H_{15}NO + HCl$
C	68·86	—	—	68·87
H	6·21	—	—	6·11
Cl	—	13·68	—	13·37
N	—	—	5·32	5·35

Die gefundenen Zahlen zeigen, dass das Oxy- α -Phenylchinolin gleich den meisten Chinolinderivaten 4 Wasserstoffatome addirt und ein, als Tetrahydro-Oxy- α -Phenylchinolin aufzufassendes Hydroproduct gibt.

Doppelverbindungen mit den Metallchloriden konnten nicht gewonnen werden. Ich habe das Hydroproduct hergestellt, um durch Oxydation die Stellung der Hydroxylgruppe zu ermitteln; denn durch Oxydation dieser Substanz ist es wahrscheinlich, dass eine Zerstörung des Pyridinringes eintritt. Diese Voraussetzung hat der Versuch bestätigt und ich konnte durch die

Oxydation mit schmelzendem Kali

leicht eine Oxybenzoësäure erhalten, durch welche diestellungsfrage endgiltig entschieden wurde.

Das Verschmelzen des Hydroproductes mit Kali gelingt nicht leicht, und man muss folgendes Verfahren befolgen, um gute Ausbeuten zu erzielen. Ein Theil des syrupösen Hydroproductes wird mit der 20fachen Menge Ätzkali und einer kleinen Menge Wasser im Silbertiegel erhitzt. Anfangs löst sich die Substanz, scheidet sich aber wieder bei zunehmender Concentration ab.

Man muss die Temperatur sehr hoch, aber mit Vorsicht steigern, bis Reaction erfolgt. Dann entweicht Wasserstoff und Ammoniak, die Schmelze schäumt lebhaft auf und man muss rasch die Temperatur mässigen, damit nicht Verkohlung eintritt. Wenn der Schaum einzusinken beginnt, erhitzt man wieder und setzt dies solange fort, bis eine herausgenommene Probe beim Ansäuern mit Schwefelsäure nur eine unbedeutende Menge von humösen Flocken abscheidet. Hierauf wird die Schmelze in Wasser gelöst mit Schwefelsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Derselbe entzieht der Flüssigkeit das in Lösung befindliche Oxydationsproduct. Der nach dem Verjagen des Äthers

bleibende krystallinische Rückstand wird in Wasser gelöst und durch Zugabe von Bleizucker gereinigt. Das entbleite Filtrat liefert nach dem Abdampfen eine Säure, die nach entsprechender Reinigung in schönen, wasserhaltigen Krystallen erhalten wurde, und die leicht als Paraoxybenzoësäure erkannt werden konnte. Der Schmelzpunkt der getrockneten Säure wurde zu 209° C. (uncorr.) gefunden. (Paraoxybenzoësäure schmilzt bei 210.) Eisenchlorid gab die der Paroxybenzoësäure eigenthümliche Farbenreaction.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Säure ergab Werthe, die mit den für Paraoxybenzoë berechneten vollkommen übereinstimmen.

0.2125 Grm. Substanz gaben 0.4729 Grm. Kohlensäure und 0.0865 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$
C	60.69	60.86
H	4.52	4.34

Die Krystallwasserbestimmung lieferte folgendes Resultat:

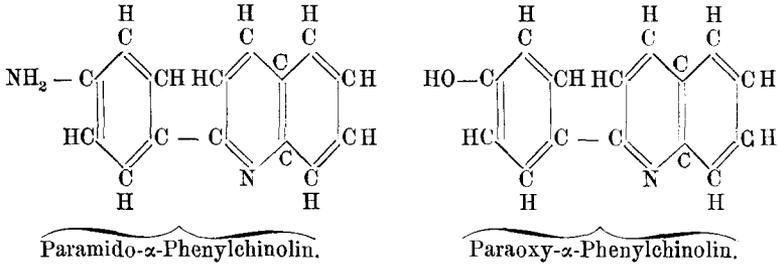
0.3026 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0.0350 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
H ₂ O	11.56	11.53

Die Ausbeute an Paraoxybenzoësäure aus dem Hydroproduct ist eine befriedigende. Ich habe, um die letzten Identitätszweifel zu beseitigen, einen Theil der Säure mit Kalk gemischt der Destillation unterworfen und hiebei Phenol gewonnen, welches an seinem Geruch und an der Eisenreaction zu erkennen war. Durch die Entstehung der Paraoxybenzoësäure aus dem Hydroxy-Phenylchinolin ist die Para-Stellung der Hydroxylgruppe festgestellt. Durch das Ergebniss der Oxydation des Oxy-Phenylchinolins mit Chromsäure und durch die Reduction mit Zinkstaub ist die α -Stellung des Phenyls im Chinolinkern bewiesen.

Die folgenden Formelbilder bringen daher die Constitution des Para-Oxy- α -Phenylchinolins und des Paraamido- α -Phenylchinolins zum Ausdrucke.



Untersuchung von (c).

(c) ist das Nitroproduct des Paraoxy- α -Phenylchinolins. Man reinigt es durch die Natriumverbindung. Es löst sich leicht im Wasser, dem etwas kohlessaures Natron zugesetzt ist und man entfernt dadurch eine kleine Menge des Oxy-Phenylchinolins, welche das Nitroproduct begleitet.

Aus der Lösung des Natronsalzes wird die Substanz durch Zugabe einer Säure abgeschieden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren dieser Ausscheidung aus Alkohol erhält man das Nitroproduct als ein Haufwerk von matten, mikroskopischen, citronengelben Krystallblättchen. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, wird aber ziemlich leicht von Alkohol, Äther und Essigäther aufgenommen. Es ist nicht destillirbar und schmilzt bei 151° C. Die Analyse ergab Zahlen, aus welchen hervorgeht, dass die Substanz ein Mononitroproduct des Para-Oxy- α -Phenylchinolins ist.

0·3220 Grm. Substanz gaben 0·7988 Grm. Kohlensäure und 0·1230 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_{15}H_{10}N_2O_3$
C 67·65	67·70
H 4·25	3·75

Die verfügbare Menge des Nitroproductes war zu gering, um Versuche anzustellen, welche die Stellung der Nitrogruppe erwiesen hätten.

Die Unterschiede in den Eigenschaften der Derivate des α -Phenylchinolins und des α -Phenyl- γ -Methylchinolins soll durch die folgende Zusammenstellung besonders hervorgehoben werden:

	Paraverbindung des α -Phenylchinolins	Metaverbindung des α -Phenylchinolins	Paraverbindung des α -Phenyl- γ -Methylchinolins
Amidoverbindung schmilzt bei	138° C.	120° C.	97° C.
Nitroverbindung schmilzt bei	—	124	—
Acetylproduct der Amidoverbindung schmilzt bei	189	—	162—163
Oxyproduct schmilzt bei ..	237—238	156	238
Acetylproduct des Oxyproductes schmilzt bei	123	—	128—129
Oxyproduct liefert bei der Reduction	{ α -Phenyl- chinolin }	{ α -Phenyl- chinolin }	{ α -Phenyl- γ -Methyl- chinolin }
Oxyproduct liefert bei Oxydation	{ Chinaldin- säure }	—	{ γ -Lepidin- (α carbonsäure) }
Tetrahydroxyproduct liefert bei Oxydation	{ Paraoxy- benzoe- säure }	—	—

Untersuchung von B.

Die Mutterlaugen *B*, aus welchen kein Amidophenylchinolin mehr abzuscheiden war, wurden mit den gleichartigen Rückständen von der Reinigung des Paraamido- α -Phenylchinolins vereint und durch Ammoniak zersetzt. Dadurch findet die Abscheidung eines bräunlichgelb gefärbten harzigen Productes statt, das mit Äther ausgeschüttelt wurde. Der hinterbleibende Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung liefert beim Destilliren für sich eine ölige, röthlichgelb gefärbte Masse, die beim Abkühlen zu einem durchsichtigen Firniss erhärtet. Derselbe ist in Salzsäure mit intensiv rother Farbe löslich und kann durch wiederholtes Destilliren (nach der Zersetzung und Ausschüttelung mit Äther) in Form eines lichtgelb gefärbten Harzes erhalten werden, das in absolutem Äther gelöst, beim längeren Stehen eine gelbliche Krystallmasse abscheidet. Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle zeigen nach passender Reinigung (wiederholtes Umkrystallisiren) einen Schmelzpunkt von 143 bis 145° C. Die Substanz besitzt, wie die Analyse zeigt, die

Zusammensetzung des Dichinolyls, ist aber mit keinem bisher beschriebenen Producte dieser Art identisch.

0·2872 Grm. Substanz gaben 0·8878 Grm. Kohlensäure und 0·1225 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$\underline{C_{18}H_{12}N_2}$
C	84·30	84·37
H	4·70	4·67.

Dieses Dichinolyl war der einzige Körper, welcher in nicht unerheblicher Menge aus den Mutterlaugen B zu isoliren war.

Aus den harzigen Producten, die bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf das Gemisch von salzsaurem Chinolin und Anilin entstehen, konnten bis nun keine Substanzen gewonnen werden, die einen Schluss auf die Structur derselben zuliessen.

Die Constitution dieses neben Paraamido- α -Phenylchinolin entstandenen Dichinolyls ergibt sich durch die in der Folge beschriebenen Versuche.

W. v. Miller und F. Kinkelin¹ haben aus dem Metaamido- α -Phenylchinolin mittelst der Skraup'schen Reaction zwei Verbindungen ($C_{18}H_{12}N_2$) gewonnen, die als Py_α - B_3 -Dichinolyle anzusprechen sind.

Das grosse Interesse, welches die Dichinolyle der Alkaloidfrage wegen in Anspruch nehmen, veranlasste mich, das Paraamido- α -Phenylchinolin auch in dieser Richtung zu untersuchen, da aus demselben bei gleicher Behandlungsweise ein Py_α - B_3 -Dichinolyl zu gewärtigen war.

Es gelingt leicht, ein solches Product darzustellen durch die

Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure

bei Gegenwart von Nitrobenzol. Die Umwandlung des äusserst reactionsfähigen Paraamido- α -Phenylchinolin in Dichinolyl vollzieht sich aber auch bei Behandlung eines Gemisches aus Amidobase, Schwefelsäure, Glycerin und Platinmohr mit Sauerstoff, nur sind die Ausbeuten weniger günstig, da in diesem Falle das Ende der Reaction schlecht zu beobachten ist.

Behufs Darstellung habe ich ein Gsmisch von 20 Grm. Paraamido- α -Phenylchinolin, 20 Grm. Glycerin, 40 Grm. Schwefel-

¹ Berl. Ber. XVIII, pag. 1900.

säure und 5 Grm. Nitrobenzol solange auf 180° C. erhitzt, bis die anfänglich lebhaft aufschäumende Flüssigkeit in ruhiges Sieden gekommen war. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gelöst, von ausgeschiedenen humösen Flocken filtrirt. Das mit Soda-lösung neutralisirte Filtrat wurde zu wiederholten Malen mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten einen Rückstand, der zumeist krystallinisch erstarrt. Derselbe wird durch Auflösen in Salzsäure in das Chlorat verwandelt, welches öfters umkrystallisirt wird. Aus der so gereinigten Verbindung scheidet Ammoniak eine fast farblose krystallinische Substanz ab. Dieselbe wird nach dem Trocknen mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das Dichinolyl, welches identisch mit der vorhin beschriebenen, aus B dargestellten Substanz ist, als eine blättrige Masse, die in Benzol, Alkohol, Xyolol leicht, etwas schwieriger in Äther löslich ist. Es ist unzersetzlich flüchtig und schmilzt bei 144° C. (uncorr.). Bei der Analyse wurden Werthe erhalten, aus welchen die Formel $C_{18}H_{12}N_2$ abgeleitet wurde.

I. 0·2234 Grm. Substanz gaben 0·6903 Grm. Kohlensäure und 0·0949 Grm. Wasser.

II. 0·2636 Grm. Substanz gaben 26·8 CC. Stickstoff bei 24·7° C. und 744 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{18}H_{12}N_2$
C	84·34	—	84·37
H	4·72	—	4·67
N	—	11·11	10·96

Besonders schön ausgebildete Krystalle des Py_{α} - B_4 -Dichinolyls können erhalten werden, wenn eine mässig concentrirte alkoholische Lösung desselben bei niederer Temperatur abdunsten gelassen wird. Es scheiden sich dann grosse, farblose, zu Drusen verwachsene Tafeln ab, die Fettglanz besitzen. Herr Dr. Brezina war so freundlich, eine krystallographische Untersuchung auszuführen und theilt über dieselbe Folgendes mit:

Krystallsystem: Monoklin.

Elemente: $a : b : c = 1·3685 : 1 : 2·3778$.

$\eta = 102^{\circ}54'$.

Formen: a (100), c (001), n (210), m (110), p (221).

Winkel:

Flächen		Rechnung	Messung
<i>a c</i>	(100).(001)	77°6'	77°22'
<i>a p</i>	(100).(221)	—	52 1
<i>c p</i>	(001).(221)	—	72 48
<i>p p'</i>	(221).(2̄21)	—	100 57

Die gegebene Formel wurde bestätigt durch die Untersuchung einer Reihe von Derivaten.

Platindoppelverbindung. Dieselbe scheidet sich als mikrokrystallinisches, glanzloses, gelblichweisses Pulver bei Zugabe von Platinchlorid zu einer Lösung des Dichinolyls in Salzsäure aus. Die Verbindung ist wasserfrei und nahezu unlöslich.

Die Analyse ergab:

I. 0·5018 Grm. Substanz gaben 0·1452 Grm. Platin.

II. 0·3241 Grm. Substanz gaben 0·4227 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$\underbrace{C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4}$
Pt.....	39·24	—	29·21
Cl.....	—	32·26	32·01

Monojodmethylat. Das Py_α - B_4 -Dichinolyll besitzt wie das Py_α - B_3 , und das Py_α - Py_α -Dichinolyll die Eigenschaft Jodmethyl zu addiren, und zwar findet nur die Aufnahme eines Moleküls statt, wenn die Substanz mit einem Überschuss des Jodides im Rohre auf 120° C. erhitzt wird. Das Additionsproduct ist selbst in siedendem Wasser schwer löslich und scheidet sich deshalb in hellgelb gefärbten, kleinen, schwachglänzenden Krystallnadeln beim Abkühlen der farblosen Lösung aus. Es enthält Krystallwasser und schmilzt bei 231—232° C. Beim Schmelzen findet theilweise Zersetzung statt. Eine Jodbestimmung in der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

0·3094 Grm. Substanz gaben 0·1773 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen:



Die Wasserbestimmung ergab:

0·3228 Grm. Substanz verloren über Schwefelsäure 0·0134 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:



Monosulfosäure. Wird das Py_α-B₄-Dichinolyll mit der fünffachen Menge Vitriolöl längere Zeit auf 160°—180° C. erhitzt, so tritt, wie dies bei der Untersuchung des Py_α-Py_α-Dichinolyll gezeigt wurde¹ die Bildung von Sulfosäuren ein.

Das Erhitzen muss so lange fortgesetzt werden, bis eine herausgenommene Probe beim Neutralisiren mit Kalilauge keine Abscheidung von unzersetztem Dichinolyll liefert. Erst dann wird die Reactionsmasse mit einer grösseren Menge Wasser verdünnt und stehen gelassen. Es scheidet sich nun ein sandiges, schwach bräunlichgelb gefärbtes Krystallpulver ab, welches in Wasser nahezu unlöslich ist. Dieses Product wird zur weiteren Reinigung in Ammoniak gelöst, entfärbt, und mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Die Monosulfosäure ist nur in verdünnten Alkalien löslich und bildet ein kreibiges, weisses Pulver, welches erst bei sehr hoher Temperatur unter totaler Zersetzung schmilzt.

Eine Schwefelbestimmung in der geringsten Substanz zeigt, dass die Säure eine SHO₃-Gruppe enthält.

0·5455 Grm. Substanz gaben 0·3491 Grm. Baryumsulfat.

In 100 Theilen:



In der sehr schwefelsäurereichen Mutterlauge von der Rohausscheidung der Monosulfosäure ist noch eine zweite Substanz gelöst, die in der, von mir und Gläser angegebenen Weise dargestellt wurde. Dieses Product ist eine Disulfosäure. Die Quantitäten, die ich erhalten konnte, waren aber zu gering, um eine weitere Untersuchung auszuführen.

¹ Weidel und Gläser, Monatshefte f. Chem. 1886, pag. 308.

α -Oxy-Py_α-B₄-Dichinoly. Die Monosulfosäure liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 220° C. ein entsprechendes Oxyproduct, dessen Abscheidung aus der im Wasser gelösten Kalischmelze durch Einleiten von Kohlensäure bewerkstelligt wurde. Nach wiederholtem Umkrystallisiren dieser Rohabscheidung aus Alkohol wird das Oxyproduct in Form eines weissen, glanzlosen Krystallpulvers erhalten, welches bei 186° bis 187° C. schmilzt. Es ist in Benzol und Alkohol in der Siedehitze sehr leicht löslich.

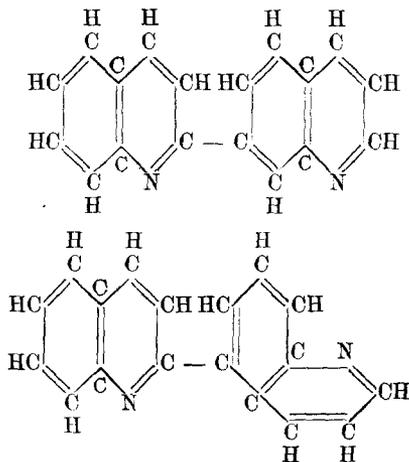
Die Analyse ergab:

- I. 0·2789 Grm. Substanz gaben 0·8104 Grm. Kohlensäure und 0·1142 Grm. Wasser.
 II. 0·3412 Grm. Substanz gaben 31·8 CC. Stickstoff bei 18·5° C. und 740·1 Mm.

In 100 Theilen:

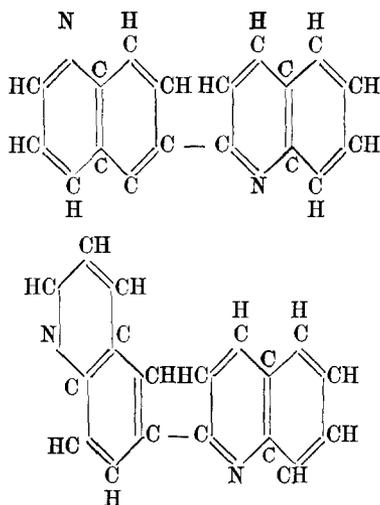
	I	II	<u>C₁₈H₁₂N₂O</u>
C.....	79·24	—	79·41
H.....	4·54	—	4·41
N.....	—	10·45	10·29.

W. v. Miller und F. Kinkelin haben aus ihren Metaamido- α -Phenylchinolin zwei als Py_α-B₃-Dichinolye zu betrachtende Verbindungen erhalten, welche durch die Formeln



ausgedrückt sind.

Das Paraamido muss in gleicher Weise zwei isomere als $\text{Py}_\alpha\text{-B}_4$ -Dichinolyle liefern, welchen die folgenden Formeln zukommen



Ich konnte trotz der grössten Achtsamkeit nur eine der beiden möglichen Verbindungen aus dem Paraamido- α -Phenylchinolin erhalten.

Welche von beiden Formeln die Constitution des $\text{Py}_\alpha\text{-B}_4$ -Dichinolyl zum Ausdrucke bringt, konnte einstweilen nicht festgestellt werden.

Zum Schlusse will ich noch die Unterschiede der Eigenschaften, welche zwischen den bis jetzt bekannten in der Py_α -Stellung durch Chinolin substituirten Dichinolylen obwalten, kurz zusammenfassen:

	$\text{Py}_\alpha\text{-B}_4$ - Dichinolyl	$\text{Py}_\alpha\text{-B}_3$ - Dichinolyl	$\text{Py}_\alpha\text{-Py}_\alpha$ - Dichinolyl
Schmelzpunkt	144° C.	a—159° b—115°	173°
Schmelzpunkt des Monjod- methyلاتes	231—232	a—263	286
Schmelzpunkt des Monoxy- productes	186—187	—	208

Fasst man die Resultate der vorstehenden Untersuchung zusammen, so ergibt sich:

1. Durch die Einwirkung von Sauerstoff auf ein Gemisch von salzsaurem Chinolin und Chinolin wird $\text{Py}_\alpha\text{-Py}_\alpha$ -Dichinolyl gebildet.

2. Die Einwirkung von Sauerstoff auf eine Mischung von Anilin mit salzsaurem Chinolin liefert eine als Paraamido- α -Phenylchinolin ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$) aufzufassende Base und ein neues Dichinolyl.

3. Aus dem Amidophenylchinolin entsteht durch Kaliumnitrit ein Oxyphenylchinolin, welches bei der Reduction mit Zinkstaub das α -Phenylchinolin ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}$) und bei der Oxydation mit Chromsäure Chinaldinsäure liefert, dadurch ist die α -Stellung des Phenyls im Chinolin festgestellt.

4. Das Oxyphenylchinolin gibt durch die Behandlung mit nascirendem Wasserstoff ein Tetrahydroproduct ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$), aus welchem beim Verschmelzen mit Kali Paraoxybenzoësäure gewonnen werden kann. Die Bildung dieser Säure beweist die Parastellung der OH-Gruppe im Oxyphenylchinolin, beziehungsweise die Stellung der NH_2 -Gruppe im Amidoprodukt.

5. Das bei der Einwirkung von Sauerstoff als Nebenproduct entstehende Dichinolyl ist als $\text{Py}_\alpha\text{-B}_4$ -Dichinolyl zu bezeichnen, weil es aus dem Paraamido- α -Phenylchinolin durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure dargestellt werden kann.
