

Studien über Reactionen des Chinolins.

II. Abhandlung

von

Prof. H. Weidel und M. Bamberger.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1888.)

Vor einiger Zeit hat der Eine ¹ von uns gezeigt, dass durch die Einwirkung von Sauerstoff auf ein Gemisch von salzsaurem Anilin und Chinolin eine Condensation der beiden Körper unter Wasserstoffaustritt erfolgt und als Hauptproduct eine basische Verbindung entsteht, welche als Para-Amido- α -Phenylchinolin ($C_{15}H_{12}N_2$) erkannt wurde.

In der betreffenden Abhandlung ist hervorgehoben, dass auch die Homologen des Anilins mit Chinolin unter ähnlichen Verhältnissen Condensation erleiden. Versuche mit diesen Substanzen wurden angestellt, um zu entscheiden, ob diese eigenthümliche Reaction von weitergehender Anwendbarkeit sei, und um zu constatiren, in welcher Weise die substituierenden Gruppen den Verlauf der Reaction beeinflussen. Aus diesen Gründen haben wir eine Untersuchung des Verhaltens der Toluidine angestellt, und erlauben uns die hiebei erhaltenen Resultate in den folgenden Blättern mitzutheilen.

Einwirkung von Sauerstoff auf Chinolin bei Gegenwart von salzsaurem Orthotoluidin.

In ein Gemisch von nahezu gleichen Theilen entwässertem Chinolin und trockenem salzsaurem Orthotoluidin mit etwas platinirtem Asbest, welches auf 180—190° C. erhitzt war, wurde langsam Sauerstoff eingeleitet. Die Temperatur wurde schliesslich

¹ Monatshefte für Chemie 1887, S. 120.

während einiger Stunden auf 200—205° C. erhalten. (Die Einwirkung wird so lange vorgenommen bis die Masse zähflüssig und dunkelroth erscheint.)

Dieselben Erscheinungen, wie sie bei der Gewinnung des Para-Amido- α -Phenylchinolins (l. c.) beobachtet wurden, konnten auch hier wahrgenommen werden. Ebenso haben wir, wie dort angegeben, die Aufarbeitung und Reinigung der Reactionsmasse durchgeführt und verweisen wir in Bezug der Details, auf die in der genannten Abhandlung gegebenen Vorschriften.

Nach der Entfernung des unveränderten Toluidins und Chinolins hinterbleibt ein lichtbraun gelb gefärbtes Harz, welches nach entsprechender Reinigung (partielles Fällen mit Kochsalz) endlich ein basisches Rohproduct liefert, welches in verdünnter Salzsäure gelöst bei entsprechender Concentration eine Krystallisation (*A*) liefert, die durch Absaugen von der dicklichen, gelbrothgefärbten Mutterlauge (*B*) getrennt werden kann.

Durch Zugabe von Ammoniak zu der wässrigen Lösung, der mehrmals aus Salzsäure umkrystallisirten Ausscheidung (*A*) wird endlich eine gut krystallisirende Base gewonnen, die wir als Pseudoflavanilin bezeichnen wollen und welche, wie die später zu beschreibenden Reactionen zeigen werden, als *p*-Amido-*m*-Methyl- α -Phenylchinolin zu betrachten ist. Der mit (*B*) bezeichnete Theil enthält noch eine bedeutende Menge der Base, die aber nicht so einfach abzuschneiden ist, weil diese Lauge selbst bei längerem Stehen nichts Krystallinisches abscheidet. Die Aufarbeitung gelingt durch das folgende Verfahren: Die wässrige Lösung von *B* wird mit Ammoniak zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Derselbe nimmt die Base leicht und vollständig auf. (Die gelbbraune Lösung zeigt eine prachtvolle blaue Fluorescenz.) Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt ein braungelb gefärbter Syrup, welcher nicht krystallisirt und beim Stehen über Schwefelsäure zu einer firnissartigen Masse eintrocknet. Diese wird nun aus einer kleinen Retorte im Vacuum destillirt. Der erst übergelende Antheil ist dünnflüssig, besitzt einen chinolinartigen Geruch und ist ziemlich luftempfindlich (die Zusammensetzung dieses Körpers konnte nicht ermittelt werden, da die verfügbare Quantität für weitere Reinigung unzureichend war), weiterhin destillirt ein dickes

röthlichgelbes Öl (*a*), welches meist schon im Retortenhalse zu krystallisiren beginnt, schliesslich entwickeln sich schwere weisse Dämpfe und färbt sich der Retorteninhalt dunkel. Nun unterbricht man die Destillation. Der Rückstand, der Quantität nach nicht sehr erheblich, ist von braunschwarzer Farbe und lieferte keine charakterisirbare Substanzen bei den Reinigungsversuchen, die wir anstellten.

Das Product *a* kann durch wiederholtes Destilliren im luftverdünnten Raume endlich als eine lichtgelb gefärbte, harzige Masse erhalten werden, die in verdünnter Salzsäure gelöst, nach dem Concentriren eine reichliche Krystallisation liefert, welche identisch mit der Ausscheidung *A* ist, mit dieser vereint und weiter verarbeitet wird.

Pseudoflavanilin.

Man scheidet dasselbe aus der sehr verdünnten wässerigen Lösung der gereinigten Salzsäureverbindung (*A*) mit Ammoniak aus. Es entsteht, wenn die Flüssigkeit gut gekühlt war, eine gelblichweisse Emulsion, die erst nach einiger Zeit die Base in feinen, schwach glänzenden, gelben Nadeln liefert. Diese werden durch Filtration und Waschen mit kaltem Wasser von der Lauge befreit und dann aus siedendem Wasser wiederholt umkrystallisirt. In diesem Lösungsmittel ist das Pseudoflavanilin zwar sehr schwierig löslich, es scheidet sich aber beim Erkalten völlig rein in nahezu farblosen, haarförmigen, biegsamen Kryställchen ab. Leicht löslich, fast zerfliesslich ist die Base in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton.

Die Substanz ist isomer mit dem von O. Fischer¹ entdeckten Flavanilin und zeigt mit diesem in vielen Eigenschaften auch grosse Ähnlichkeit. So färbt sich dasselbe beim Liegen an der Luft durch den Einfluss der Kohlensäure gelb. Es liefert wie das Flavanilin zwei Reihen von Salzen, von welchen jene mit 1 Molekül Säure ein bedeutendes Färbevermögen (insbesonders für Seide) besitzen.

Der Schmelzpunkt des Pseudoflavanilins wurde zu 112° C. (uncorr.) gefunden. Beim weiteren Erhitzen verflüchtigt sich die

¹ Sitzungsber. der königl. bayer. Akad. 1885, S. 333.

Base, erleidet aber eine theilweise Zersetzung, nur im luftverdünnten Raume (60 mm) ist sie destillirbar. Das Pseudoflavanilin ist das einzige charakterisirbare Product, welches wir nach beendeter Reaction aus der Schmelze isoliren konnten, denn die braunroth gefärbten Niederschläge, welche wir bei der partiellen Fällung mit Kochsalz erhielten, widerstanden bis jetzt allen Reinigungsversuchen, so dass wir eine Bearbeitung dieser Producte vorläufig aufgaben.

Die Ausbeute an vollkommen reinem Flavanilin betrug 20 Procent der theoretischen.

Die Analysen der krystallwasserfreien, bei 100° C. getrockneten Verbindung lieferten Werthe, welche mit der aus der Formel $C_{16}H_{14}N_2$ gerechneten vollkommen übereinstimmen.

- I. 0·2690 g Substanz gaben 0·8070 g Kohlensäure und 0·1445 g Wasser.
 II. 0·2302 g " " 0·6933 g " " 0·1259 g "
 III. 0·2925 g " " 32 cm³ Stickstoff bei 743 mm und 26° C.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_{16}H_{14}N_2$
C.	81·81	82·13	—	82·05
H.	5·96	6·07	—	5·98
N.	—	—	11·86	11·96

Die Formel des Pseudoflavanilins haben wir durch die Untersuchung einiger Salze und Verbindungen verificirt.

Zweifach salzsaures Pseudoflavanilin. Diese Verbindung bildet sich beim Auflösen der Base in concentrirter Salzsäure und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in weissen, seidenglänzenden, langen Nadeln ab. Die Verbindung ist sehr labil und erleidet sowohl beim Auflösen in Wasser, als auch durch die Einwirkung von feuchter Luft oder durch höhere Temperatur (100°) Zersetzung. Eine Chlorbestimmung in der im Vacuum über Kalk getrockneten Verbindung ergab:

0·3277 g Substanz gaben 0·3092 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:	$C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl$
Cl.	23·34
	23·12

Salzsaures Pseudoflavanilin. Dasselbe entsteht beim Auflösen der zweifach salzsauren Verbindung in heissem Wasser.

Die Lösung besitzt eine prächtig gelbe Farbe und scheidet beim allmäligen Verdunsten kleine, röthlichgelb gefärbte Krystallnadeln ab, die dem monoklinen System anzugehören scheinen. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, leicht aber in der Wärme löslich. Die durch Umkrystallisiren gereinigte Substanz erwies sich krystallwasserhältig und gab bei 100° getrocknet, folgende Werthe:

0·3785 g Substanz gaben 0·1995 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:	$C_{16}H_{14}N_2 + HCl$
Cl 12·99	13·12

Die Wasserbestimmung ergab:

0·4330 g Substanz verloren bei 100° C., 0·0530 g Wasser.

In 100 Theilen:	$C_{16}H_{14}N_2 + HCl + 2H_2O$
H ₂ O 12·14	11·74

Platindoppelverbindung. Beim Vermischen heisser Lösungen von Platinchlorid und Pseudoflavanilin in mässig verdünnter Salzsäure scheidet sich beim Abkühlen ein Haufwerk von feinen, zu Drusen vereinten Krystallnadeln ab, welche eine lichterangerothe Farbe besitzen. Die Verbindung wird auch von heissem Wasser nicht zersetzt. Die Analyse der bei 105° C. getrockneten Substanz ergab:

- I. 0·4895 g Substanz gaben 0·1475 g Platin.
- II. 0·3150 g „ „ 0·4220 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:	$C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$
I. II.	
Pt 30·13	— 30·20
Cl — 33·11	33·11

Wie die Wasserbestimmung zeigt, enthält die lufttrockene Verbindung 3 Moleküle Wasser.

0·5240 g Substanz verloren bei 105° C., 0·0345 g Wasser.

In 100 Theilen:	$C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$
H ₂ O 7·04	7·73

Acetylproduct. Pseudoflavanilin löst sich in Essigsäureanhydrid mit röthlichgelber Farbe auf, welche beim Erwärmen

in Lichtweingelb übergeht. Beim Abkühlen scheidet sich die Acetylverbindung in fast weissen Krystallen ab, die durch Absaugen von der Lauge, welche nur geringe Mengen der Substanz enthält, getrennt werden kann. Sie ist in absolutem Alkohol in der Siedhitze leicht löslich und krystallisirt beim langsamem Verdunsten desselben in farblosen, dünnen, schwach glänzenden Blättchen aus. Das Acetpseudoflavanilid wird auch von Äther, Benzol und Chloroform leicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 176—177° C. (uncorr.).

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Productes ergab:

0.2960 g Substanz gaben 0.8470 g Kohlensäure und 0.1550 g Wasser.

	In 100 Theilen:	$C_{16}H_{13}N_2(C_2H_3O)$
C	78.04	78.26
H	5.81	5.79.

Der Weg, den wir einschlugen, um die Constitution des Pseudoflavanilins zu ermitteln, war gleich dem, der bei der Untersuchung des Par-Amido- α -Phenylchinolin eingehalten wurde und dort zu befriedigenden Resultaten führte. Desshalb haben wir zunächst aus dem vorliegenden Amidoprodukt durch Einwirkung van Kaliumnitrit die entsprechende Oxyverbindung dargestellt, welche wir als

Pseudoflavenol

bezeichnen wollen.

Die in Eis gekühlte Lösung des Pseudoflavanilins in concentrirter Salzsäure liefert beim Zusammenbringen mit der berechneten Menge Kaliumnitrit zunächst eine Diazoverbindung, die durch anhaltendes Kochen in das Oxyproduct übergeführt wird. Bei der Darstellung des Paroxy- α -Phenylchinolins ($C_{15}H_{11}NO$)¹ wurde beobachtet, dass neben dem Oxyproduct eine Nitroverbindung ($C_{15}H_{10}(NO_2)NO$) und ein Dioxy- α -Phenylchinolin entsteht.

Auch hier werden neben dem Pseudoflavenol zwei analoge Producte constant erzeugt, von welchen das Phenol in der dort beschriebenen Weise getrennt werden kann. Die stark saure Lösung der drei Verbindungen, die man nach beendeter Umsetzung mit Kaliumnitrit erhält, wird mit einem Überschuss von

¹ Monatshefte für Chemie 1887, S. 138.

Kalilauge in der Hitze versetzt. Dadurch scheidet sich das Oxypseudoflavenol (*a*) ab, welches durch Ausschütteln mit Äther gewonnen werden kann.

In die ausgeschüttelte, zum Sieden erhitzte Flüssigkeit wird Kohlensäure eingeleitet, wodurch unreines Pseudoflavenol (*b*) abgeschieden wird. Die gelbgefärbte, von *b* filtrirte Lösung gibt nach dem Ansäuern mit Essigsäure das Nitropseudoflavenol (*c*) leicht an Äther beim Schütteln ab.

Das Pseudoflavenol, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren der Ausscheidung (*b*) aus absolutem Alkohol leicht rein gewonnen werden kann, stellt ein Krystallaggregat dar, das aus kleinen farblosen, glänzenden, anscheinend rhombischen Blättchen besteht, die in heissem Alkohol leicht, schwieriger in Äther, Benzol und Chloroform löslich sind. Das Pseudoflavenol wird sowohl von verdünnten Säuren, als auch von Alkalien, nicht aber von den kohlensauen Salzen des Natriums oder Kaliums gelöst. Der Schmelzpunkt dieser nicht unzersetzt destillirbaren Verbindung liegt bei 195—196° C. (uncorr.). Zur Analyse diente eine bei 100° C. getrocknete Substanz, dieselbe lieferte mit der Formel $C_{16}H_{13}NO$ übereinstimmende Werthe.

I. 0·2520 g Substanz gaben 0·7510 g Kohlensäure und 0·1295 g Wasser
 II. 0·2885 g " " 15·5 *cm*³ Stickstoff bei 20° C. und 752 *mm*

	In 100 Theilen:		$C_{16}H_{13}NO$
	I.	II.	
C.....	81·27	—	81·70
H.....	5·70	—	5·53
N.....	—	6·08	5·95.

Die Ausbeute an Flavenol ist sehr gut und beträgt circa 80% der Theoretischen.

Behufs genauerer Charakterisirung haben wir einige Verbindungen des Pseudoflavenols untersucht.

Salzsaures Pseudoflavenol. Die Lösung des Pseudoflavenols in verdünnter heisser Salzsäure scheidet beim Erkalten lichteitronengelbe, feine, verfilzte Krystallnadeln ab, welche Krystallwasser enthalten. Die Verbindung ist in heissem Wasser leicht und ohne Zersetzung löslich. Die Chlorbestimmung ergab:

0·3785 g Substanz gaben 0·1995 g Chlorsilber.

	In 100 Theilen:	$\underbrace{C_{16}H_{13}NO + HCl}$
Cl.....	12·99	13·07.

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

0·4330 g Substanz verloren bei 100° C., 0·0530 g Wasser.

	In 100 Theilen:	$\underbrace{C_{16}H_{13}NO + HCl + 2H_2O}$
H ₂ O	12·24	11·70.

Platindoppelverbindung. Dieselbe stellt ein glanzloses, hellgelb gefärbtes, lockeres Krystallpulver dar, welches aus feinen Krystallnadeln besteht, die aus einer Lösung des Pseudoflavenols in mässig verdünnter Salzsäure auf Zugabe von Platinchlorid ausfallen. Die Analyse der bei 105° C. getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0·2985 g Substanz gaben 0·0660 g Platin.
 II. 0·4235 g „ „ 0·4105 g Chlorsilber.

	In 100 Theilen:		$\underbrace{2(C_{16}H_{13}NO + HCl) + PtCl_4}$
	I.	II.	
Pt.....	22·11	—	22·09
Cl.....	—	23·96	24·22.

Acetylproduct. Dieses wurde in der gewöhnlichen Weise durch Erhitzen des Pseudoflavenols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Die Einwirkung ist bald beendet. Nach Zersetzung des überschüssigen Anhydrids wird das in Wasser unlösliche Acetylproduct mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich in farblosen, glasglänzenden, monoklinen Krystalltafeln ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 106° C. (uncorr.).

Die Analyse ergab:

0·2350 g Substanz gaben 0·6735 g Kohlensäure und 0·1155 g Wasser.

	In 100 Theilen:	$\underbrace{C_{16}H_{12}N-O-C_2H_5O}$
C	78·16	77·97
H	5·46	5·41.

Nitropseudoflavenol. Bei der Darstellung des Pseudoflavenols aus dem Pseudoflavanilin entsteht, wie schon bemerkt, als Nebenproduct eine Nitroverbindung (*c*), welche nach der Analyse als Mononitropseudoflavenol betrachtet werden muss. Die Reinigung der Ausscheidung *c* wird durch wiederholtes Umkrystallisiren derselben aus Alkohol bewerkstelligt. Schliesslich wird die Verbindung in Form kleiner seidenglänzender Krystallnadeln erhalten. Sie ist in kohlen saurem Natron löslich und scheidet beim Abdampfen eine Natronverbindung ab, welche eine dunkelrosenrothe Farbe besitzt. Der Schmelzpunkt wurde zu 160° C. (uncorr.) gefunden. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz muss mit Bleichromat ausgeführt werden.

I. 0·2790 *g* Substanz gaben 0·7080 *g* Kohlensäure und 0·1150 *g* Wasser.
 II. 0·2805 *g* " " 25·5 *cm*³ Stickstoff bei 750 *mm* und 26° C.

	In 100 Theilen:		$\underbrace{C_{16}H_{12}(NO_2)NO}$
	I.	II.	
C.....	69·20	—	68·57
H.....	4·57	—	4·28
N.....	—	9·75	10·00.

Das Nitroproduct tritt bei der Darstellung des Pseudoflavenol nur in geringen Mengen auf, und wir konnten daher mit dem verfügbaren Material nur die Zusammensetzung des Körpers feststellen.

Oxypseudoflavenol. Dieses ist das zweite mit (*a*) bezeichnete Nebenproduct, welches bei der Darstellung des Pseudoflavenols gewonnen wird. Behufs Reindarstellung wird die Ausscheidung (*a*) in kaltem Benzol gelöst (hiedurch werden kleine Mengen des Phenols entfernt). Der nach dem Verjagen des Lösungsmittels bleibende Rückstand wird aus einer kleinen Retorte destillirt. Das Destillat, welches schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrt, wird einige Male aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Oxypseudoflavenol bildet farblose, glänzende Blättchen, die in Wasser, Kalilauge und verdünnten Säuren unlöslich sind. Der Schmelzpunkt der leicht flüchtigen Verbindung liegt bei 89° C. (uncorr.). Leider war die Menge des Oxypseudoflavenols, die wir gesammelt haben, zu gering für eine ausführliche Unter-

suchung, und deshalb müssen wir es dahingestellt sein lassen, wie sich die Oxydation des Pseudoflavenols durch die Einwirkung der salpetrigen oder Salpetersäure vollzieht.

Die Analysen ergaben:

I. 0·2615 g Substanz gaben 0·7345 g Kohlensäure und 0·1285 g Wasser.
 II. 0·2135 g „ „ 10·3 cm³ Stickstoff bei 749 mm und 17·4° C.

	In 100 Theilen:		$C_{16}H_{13}NO_2$
	I.	II.	
C	76·60	—	76·49
H	5·45	—	5·17
N	—	5·52	5·57.

Die Constitution des Pseudoflavenols, respective die des Pseudoflavanilins, ergibt sich aus den folgenden Versuchen.

Oxydation des Pseudoflavenols.

Eine Lösung des Pseudoflavenols in verdünnter Schwefelsäure wird bei anhaltendem Kochen mit Chromsäurelösung oxydirt und bildet eine Säure, deren Reindarstellung in der bei der Untersuchung des Paroxy- α -Phenylchinolins beschriebenen Art am zweckmässigsten vorgenommen wird. Das gereinigte Oxydationsproduct hat den Schmelzpunkt von 156·8° C., hat saure Eigenschaften, gibt mit Eisensulfat eine rothe Reaction und liefert beim Erhitzen für sich oder gemengt mit Kalk Chinolin und ist demnach identisch mit Chinaldinsäure, auf eine Analyse wurde verzichtet. Die Ausbeute ist nicht sehr beträchtlich.

Reduction des Pseudoflavenols mit Zinkstaub.

Bei der Destillation von 1 Theil Pseudoflavenol und 30 Theilen Zinkstaub wird aus demselben eine Base $C_{16}H_{11}N$ erhalten, welche entsprechend der gewählten Bezeichnung „Pseudoflavin“ genannt werden soll. Die Bildung dieser Verbindung erfolgt jedoch nicht in quantitativer Ausbeute, weil neben diesem Producte noch andere Substanzen entstehen. Beim Erhitzen des Gemisches im Wasserstoffstrom beobachtet man, dass anfänglich ein chinolinartig, dann ein dickliches, erstarrendes Öl übergeht und endlich destillirt, bevor die Bildung von uncondensirbaren Dämpfen eintritt, eine Substanz, die einen entschieden phenolartigen Geruch

besitzt. In der That besteht das Rohdestillat aus: Pseudoflavin, Orthokresol und Chinolin. Die Trennung dieser Körper wurde folgendermassen durchgeführt: Das in verdünnter Salzsäure aufgelöste Destillat schüttelt man mit Äther, welcher beim Verdunsten eine ölige Substanz (a_1) hinterlässt. Die von (a_1) befreite Flüssigkeit wird, nachdem sie alkalisch gemacht wurde, mit Wasserdämpfen destillirt, wodurch man das Chinolin (b_1) entfernt. Der Destillationsrückstand wird mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren desselben erhält man eine ölige Masse (c_1).

Das zunächstölige Product (a_1) wird mehrmals aus einem Retörtchen fractionirt. Auf diese Art wird endlich ein farbloses Öl erhalten, welches in Eis gestellt nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 32° C. Die wässrige Lösung derselben gibt mit Eisenchlorid eine äusserst schwache violette Färbung. Diese Eigenschaften, sowie die Analyse bestätigt die Identität dieser Verbindung mit Orthokresol.

0·2297 g Substanz gaben 0·6509 g Kohlensäure und 0·1589 g Wasser.

	In 100 Theilen:	C_7H_8O
C.....	77·29	77·77
H.....	7·68	7·40.

Das Destillat (b_1) wurde mit Salzsäure versetzt, concentrirt und hierauf mit Platinchlorid versetzt. Es schied sich ein Platindoppelsalz aus, welches einen Platiningehalt erwies, der die Identität mit dem Chlorplatinat des Chinolins sicherstellte. Die Quantitäten von Orthokresol und Chinolin, die aus dem Pseudoflavenol entstehen, sind nicht bedeutend, bedingen aber doch die geringe Ausbeute an Pseudoflavin, welches in dem ätherischen Verdunstungsrückstande (c_1) enthalten ist. Derselbe wird zunächst durch fractionirtes Destilliren gereinigt. Man erhält so ein fast farbloses Öl, welches krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden von einer unbedeutenden Menge eines flüssigen Nebenproductes durch Absaugen getrennt und hierauf aus Benzol, dem etwas Ligroin zugesetzt wurde, umkrystallisirt. Aus dieser Lösung scheidet sich das Pseudoflavin in farblosen, dem α -Phenylchinolin ähnlichen seidenglänzenden Nadeln ab, die unzersetzt flüchtig sind und bei 77° C. zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

Ein Platindoppelsalz, welches wir durch Fällung einer Lösung der Base in Salzsäure mit Platinchlorid hergestellt haben, wurde nach dem Umkrystallisiren in Form kleiner, glänzender, orange-gelber Krystalle, die einen tafelförmigen Habitus besitzen, erhalten.

Die bei 105° C. getrocknete Doppelverbindung gab folgende Werthe:

I. 0·3389 g Substanz gaben 0·0775 g Platin.

II. 0·4471 g „ „ 0·4562 g Chlorsilber.

		In 100 Theilen:	
		I.	II.
			$2(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N} + \text{HCl}) + \text{PtCl}_4$
Pt.....	22·86	—	22·93
Cl.....	—	25·24	25·13.

Eine kleine Probe des Pseudoflavolins wurde in schwefelsaurer Lösung oxydirt und gab Chinaldinsäure, welche durch ihren Schmelzpunkt und durch ihre Eisenreaction erkannt wurde.

Hydropseudoflavenol.

Aus dem Paraoxy- α -Phenylchinolin lässt sich, wie seinerzeit mitgetheilt, leicht ein Tetrahydroproduct gewinnen, welches geeignet war für die Bestimmung der Stellung der OH-Gruppe, deshalb haben wir auch versucht, aus dem Pseudoflavenol eine Hydrobase herzustellen und haben gefunden, dass die Bildung derselben sehr glatt erfolgt, wenn die Lösung des Pseudoflavolins in verdünnter Salzsäure mit der berechneten Menge Zinn behandelt wird.

Da die salzsaure Hydroverbindung keine Doppelverbindung mit Zinnchlorür gibt und ziemlich schwer in concentrirter Salzsäure löslich ist, so scheidet sich dieselbe als gelblichweisses, sandiges Krystallpulver zum grössten Theile ab, wenn die Lösung nach beendeter Einwirkung concentrirt wird.

Nach entsprechender Reinigung (Ausfällen des Zinns) wird die Salzsäureverbindung in fast farblosen, schwach glänzenden Krystallkörnern erhalten, die beim Liegen an der Luft sich gelb färben. Die Substanz ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung wird sowohl durch Eisenchlorid, als auch durch concentrirte Salpetersäure blutroth gefärbt. Die Reaction ist sehr empfindlich.

Eine eingehende Untersuchung dieses Körpers, der unzweifelhaft eine Tetrahydroverbindung darstellt, haben wir nicht ausgeführt, sondern haben gleich durch die

Oxydation mit schmelzendem Kali

versucht, eine Ortsbestimmung der OH-Gruppe in Pseudoflavenol durchzuführen.

Zum Verschmelzen haben wir direct die Salzsäureverbindung der Hydrobase verwendet und darauf die zwanzigfache Menge Ätzkali wirken lassen.

Die Reaction tritt erst bei sehr hoher Temperatur ein und es muss grosse Vorsicht verwendet werden, um ein totales Verbrennen der Substanz zu vermeiden.

Nach beendeter Oxydation wird die Schmelze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. (Bei gelungener Operation scheiden sich durch das Ansäuern nur wenig humöse Flocken aus.)

Nach dem Abjagen des Äthers hinterbleibt ein Syrup, der gleich in Wasser gelöst und in der Siedhitze mit Calciumcarbonat neutralisirt wird. Die von harzigen Zersetzungsproducten filtrirte, fast farblose Lösung der Kalksalze haben wir mit Salzsäure angesäuert und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben bleibt ein lichtgelb gefärbter Syrup zurück, der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

Durch mehrmaliges fractionirtes Krystallisiren der abgeseugten Krystallmasse aus siedendem Wasser kann eine schwer lösliche Säure (a_2) von einer leichter löslichen Substanz (b_2) abgetrennt werden.

Die nur in siedendem Wasser lösliche Säure (a_2) ist α -Oxyisophtalsäure, welche wir endlich in weissen Nadelchen erhalten haben, die sich bei 285° noch nicht verflüssigten und deren Lösung mit Eisenchlorid eine kirschrothe Farbenreaction gab, kurz alle Eigenschaften besass, die Ost¹ und Tiemann und Reimer² als Merkmale für diese Substanz angeben.

¹ Journal für praktische Chemie [2] 14, S. 99 u. 15, S. 305.

² Berl. Ber. 1887, S. 1571.

Die Analyse ergibt Werthe, welche mit der Formel $C_8H_6O_5$ übereinstimmen.

0·2285 g Substanz gaben 0·4397 g Kohlensäure und 0·0704 g Wasser.

	In 100 Theilen:	$C_8H_6O_5$
C	52·48	52·74
H	3·42	3·29.

Der mit (b_2) bezeichnete Theil enthält Paraoxybenzoesäure und kleine Quantitäten Salicylsäure. Die Trennung der letzteren wurde durch Extraction des Trockenrückstandes mit Chloroform bewerkstelligt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb eine äusserst geringe Menge eines krystallinischen Rückstandes, der den qualitativen Reactionen nach (Eisenreaction) sich als Salicylsäure erwies.

Der in Chloroform unlösliche Theil wurde in bekannter Weise (partielle Fällung mit Bleizucker) gereinigt und gab schliesslich eine Krystallmasse, deren Schmelzpunkt zu $209^\circ C$. (uncorr.) gefunden wurde. Die wässrige Lösung gab mit Eisenchlorid beim Stehen einen braungelben Niederschlag. Die Analyse der krystallwasserhaltigen bei 100° getrockneten Verbindung lieferte Zahlen, welche die Identität mit Paraoxybenzoesäure ausser Frage stellen.

0·2408 g Substanz gaben 0·5366 g Kohlensäure und 0·0985 g Wasser.

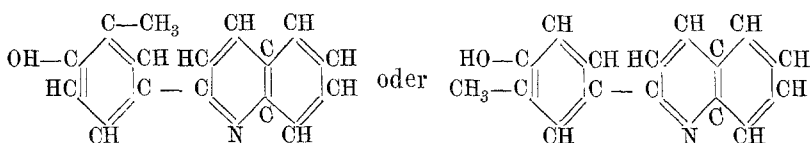
	In 100 Theilen:	$C_7H_6O_3$
C	60·78	60·86
H	4·51	4·34.

Die Paraoxybenzoesäure, die sich in überwiegender Menge bei der Oxydation des Hydropseudoflavenol mit schmelzendem Kali bildet, verdankt ihre Entstehung offenbar der vorher gebildeten α -Oxyisophtalsäure, welche, wie durch Ost¹ nachgewiesen wurde, beim Erhitzen ihres Trikaliumsalzes in Paraoxybenzoesäure zerfällt.

Die Ergebnisse der Oxydationsversuche, die wir mit dem Pseudoflavenol und dessen Derivaten ausgeführt haben, erlauben

¹ Journal für praktische Chemie [2] 15, S. 306.

die Aufstellung einer Constitutionsformel. Denn die Bildung von Chinaldinsäure aus dem Pseudoflavenol, respective aus Pseudoflavanilin beweist, dass bei der Condensation der Eintritt des Toluidinrestes im Pyridinkern des Chinolins an der α -Stelle erfolgt. Weiters beweist die Entstehung der Paraoxybenzoesäure und noch vielmehr die der α -Oxyisophtalsäure, welche, wie bekannt, die Stellung 1, 3, 4 besitzt, dass die OH-Gruppe im Pseudoflavenol, respective die NH_2 -Gruppe im Pseudoflavanilin sich in der Parastellung befindet; demnach kann die Constitution nur durch die



Formeln zum Ausdrucke gebracht werden.

Wenn es auch vorläufig nicht gelingt, zu entscheiden, welche von beiden Formeln als endgiltiger Ausdruck des thatsächlichen Verhältnisses anzusehen ist, so muss jedenfalls das Pseudoflavenol (von der Bindungsstelle aus gerechnet) als *p*-Oxy-*m*-Methyl- α -Phenylchinolin betrachtet werden.

Verhalten der Gemische von Chinolin mit salzsaurem Meta- oder Paratoluidin bei der Einwirkung von Sauerstoff.

Die Condensation des Orthotoluidins, als auch die des Anilins mit Chinolin sind, wie die Untersuchungen gezeigt haben, im gleichen Sinne verlaufen, denn in beiden Fällen erfolgt eine Vereinigung der Reste an der α -Stelle im Pyridinkern des Chinolins und ist die NH_2 -Gruppe zur Bindungsstelle in die Parastellung getreten. Es war demnach zu erwarten, dass aus dem Metatoluidin bei gleicher Behandlungsweise eine analog constituirte Verbindung entsteht, während das Paratoluidin kein, oder ein in Beziehung auf seine Constitution völlig verschiedenes Condensationsproduct geben müsste.

Die Versuche, die wir mit dem Gemisch von salzsaurem Metatoluidin und Chinolin ausführten, haben denn auch gezeigt, dass unter ähnlichen Bedingungen ein Condensationsproduct (Amidproduct) in reichlicher Menge gewonnen wird, aus welchem wir durch Oxydation Chinaldinsäure erhalten haben.

Eine ausführliche Untersuchung dieses Körpers müssen wir uns auf spätere Zeit versparen, da wir uns die erforderlichen Mengen des sehr kostbaren Metatoluidins noch nicht verschaffen konnten. Aus salzsaurem Paratoluidin konnten wir weder bei Einhaltung der beschriebenen Bedingungen, noch unter variirten Verhältnissen charakterisierbare Producte erhalten. Wir sahen nur harzige Producte entstehen, aus welchen charakterisierbare Individuen nicht isolirt werden konnten. Es scheint demnach, dass die Para-Amidoverbindung in dieser Richtung nicht reactionsfähig ist.

Die vorstehende Untersuchung hat, wenn wir die hauptsächlichsten Resultate zusammenfassen, ergeben:

1. Durch Erhitzen eines Gemisches von salzsaurem Orthotoluidin und Chinolin bei Zutritt von Sauerstoff wird ein als Pseudoflavanilin bezeichnetes Condensationsproduct ($C_{16}H_{14}N_2$) gebildet, welches durch salpetrige Säure in ein entsprechendes, als Pseudoflavenol bezeichnetes Oxyproduct ($C_{16}H_{12}N-OH$) übergeführt wird.

2. Das Pseudoflavenol liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Chinaldinsäure ($C_{10}H_7NO_2$). Das aus dem Pseudoflavenol leicht herstellbare Hydroproduct gibt bei der Oxydation mit schmelzendem Kali ein Gemisch von Paraoxybenzoesäure und α -Oxyisophtalsäure.

3. Aus den Oxydationsversuchen geht hervor, dass das Pseudoflavanilin als *p*-Amido-*m*-Methyl- α -Phenylchinolin zu betrachten ist, und weiters, dass die Condensation im selben Sinne verläuft, wie sie zwischen Anilin und Chinolin beobachtet wurde.

4. Das Metatoluidin liefert unter ähnlichen Verhältnissen ein ähnliches Condensationsproduct, während das Paratoluidin nicht reactionsfähig ist.
