

Über einige Derivate des α -Phenylchinolins

von

Ernst Murmann.

Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung von 4. Februar 1892.)

Bisher sind nur wenige Substitutionsproducte der Phenylchinoline dargestellt worden. So haben La Coste und Sorger¹ durch Sulfurirung des Bz.-Paraphenylchinolins zwei als α und β bezeichnete Monosulfosäuren erhalten, von welchen die erstere das einzige direct gewonnene Substitutionsproduct ist, dessen Constitution vollkommen feststeht — die Sulfogruppe tritt hiebei in den Phenylkern in die Parastellung zur Bindung ein. Weiter sind noch einige Nitroderivate bekannt, welche sich vom Bz.-Paraphenylchinolin ableiten und welche die erwähnten Forscher als Mono- und Dinitrokörper² bezeichnen. Endlich wurden von Koenigs und Nef³ aus Py 4-Phenylchinolin drei als α , β und γ bezeichnete Mononitroderivate gewonnen, deren Constitution nur insoferne feststeht, als beim α und β nachgewiesen ist, dass sich die Nitrogruppe im Phenylkern befindet.

Aus den Phenylchinolinen können durch den Eintritt eines Substituenten drei Reihen von Substitutionsproducten gebildet werden, da der Ersatz des Wasserstoffs im Benzol- und Pyridinkern des Chinolins oder auch im Phenylrest erfolgen kann. Es scheint daher die Frage, welcher Theil des Phenylchinolins reactionsfähiger sei, nicht ohne Interesse zu sein und deshalb

¹ Annalen, 230, 30.

² Annalen, 230, 28.

³ Berl. Ber., XX, 624.

habe ich es versucht, Sulfosäuren des α -Phenylchinolins durch directe Einwirkung von Schwefelsäure herzustellen und habe dabei gefunden, dass der Eintritt des Schwefelsäurerestes sehr leicht erfolgt und dass hiebei ausnahmslos bei den Verhältnissen, unter welchen ich gearbeitet habe, zwei isomere Sulfosäuren gebildet werden, welche die SHO_3 -Gruppe im Phenylkern des Phenylchinolins enthalten. Über die Darstellung und Reactionsweisen dieser Producte will ich in den folgenden Blättern berichten.

Ich habe meine Versuche mit dem α -Phenylchinolin begonnen, weil dieses verhältnissmässig leicht zu beschaffen ist und dasselbe mit einigen Modificationen nach der Methode von Grimaux¹ dargestellt. Anilin und Nitrobenzol wurden in einem Kolben vermischt, dann die Schwefelsäure eingetragen, und während die Masse noch heiss und dünnflüssig war, der Zimmtaldehyd zugesetzt. Unter starker Erhitzung wurde die Masse dickflüssig und dunkel. Nach einstündigem Erhitzen am Rückflusskühler auf $130\text{--}150^\circ\text{C}$., wobei die Reaction langsam verläuft, habe ich die Temperatur allmählig bis 190°C . gesteigert. Die vortheilhaftesten Verhältnisse waren: 66 Theile Zimmtaldehyd, 46 Theile Anilin, 31 Theile Nitrobenzol (nach dem molekularen Verhältniss) und 70 Theile Schwefelsäure. Durch dieses Verfahren wurde die Ausbeute wesentlich günstiger und ich habe bis zu 20% reines Phenylchinolin, vom Zimmtaldehyd gerechnet, erhalten. (Im Durchschnitte bei fünf Operationen 14% , also um 4 bis 10% mehr, wie in der oben citirten Abhandlung angegeben ist.)

Zur Darstellung der Sulfosäure habe ich nach mehrfachen vergeblichen Versuchen endlich folgendes Verfahren als das beste befunden: 10 g α -Phenylchinolin wurden mit 10 g concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade gelöst und dann ein Gemenge von 10 Theile Pyroschwefelsäure und 20 g concentrirter Schwefelsäure eingetragen und so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, keine Trübung mehr gab. Hierauf goss ich die Masse in 150 cm^3 Wasser, wobei sofort die Ausscheidung eines

¹ Grimaux, Compt. rend., 96, 584.

krystallinischen Niederschlag erfolgte. Sobald eine Vermehrung desselben auch durch längeres Stehen nicht mehr eintrat, wurde die Lauge von den Krystallen abgesaugt. Man erhält so circa 12 bis 13 g der Ausscheidung.

Diese Rohausscheidung erwies sich als Gemenge zweier Sulfosäuren, welches trotz öfteren Umkrystallisirens nicht vollständig getrennt werden konnte. Da die Bariumsalze eine grosse Differenz in ihrer Löslichkeit zeigen, so gelang es mit Hilfe derselben eine Trennung der beiden Säuren herbeizuführen.

Hiezu wurden je 12 bis 13 g des Gemisches der Sulfosäuren in wenigstens fünf Litern kochenden Wassers suspendirt und mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Bariumcarbonat versetzt. Im Filtrat begann sofort die Ausscheidung feiner, voluminöser Blättchen (*a*), die nach einem Tage ruhigen Stehens abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Die Mutterlauge lieferte, bis auf etwa 1—2 l eingedampft, beim Abkühlen wieder dieselben Krystalle. Nach weiterem Concentriren begann in der Kälte die Abscheidung von feinen, kurzen verfilzten, oder in Büscheln angeordneten Nadeln (*b*). Die Menge der Nadeln ist etwa fünfmal so gross wie die der Blättchen. Wie ich später zeigen werde, sind die Blättchen das Bariumsalz der Chinolin- α -phenylparasulfosäure, die Nadeln aber das Bariumsalz der Chinolin- α -phenylmetasulfosäure.

Die freien Säuren habe ich aus diesen Salzen durch Zerlegung mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure gewonnen. Das Filtrat vom Bariumsulfat, welches weingelb gefärbt ist, wurde mit etwas Kohle entfärbt. Aus der so gereinigten und durch Abdampfen eventuell concentrirten Flüssigkeit schied sich in der Kälte der grösste Theil der Säure ab. Hiebei mag bemerkt sein, dass die Abscheidung beider Säuren aus ihren Lösungen, namentlich aber die der Metasäure viel Zeit beansprucht.

Chinolin- α -Phenylparasulfosäure.

Die Säure scheidet sich aus heissem Wasser in krystallwasserhaltigen, sehr voluminösen, unregelmässig begrenzten, gelblichen, glänzenden Blättchen ab, die sich gegen das Ende

der Ausscheidung zu Büscheln aneinander reihen. Sie ist im kalten und heissen Wasser schwer löslich; Alkohol vermag sie kaum aufzunehmen. Der Fpt. liegt weit über 300°C .

Die Analyse der bei $160\text{--}180^{\circ}\text{C}$. getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

1. $0\cdot1898\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot4388\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot0576\text{ g}$ Wasser.
2. $0\cdot2607\text{ g}$ Substanz gaben bei 750 mm Barometerstand und 21°C . $11\cdot7\text{ cm}^3$ Stickstoff.
3. $0\cdot2598\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot2034\text{ g}$ Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NSO}_3$
C	63·05	—	—	63·16
H	3·42	—	—	3·86
N	—	5·04	—	4·90
S	—	—	11·51	11·23

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

$0\cdot2792\text{ g}$ Substanz verloren bei $160\text{--}180^{\circ}\text{C}$. $0\cdot0185\text{ g}$.

In 100 Theilen:

	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
H_2O	6·62
	5·94

Zur näheren Charakterisirung der Säure habe ich die folgenden Salze hergestellt:

Das **Bariumsalz** ist sehr schwer in kaltem, nur wenig leichter in heissem Wasser löslich und scheidet sich daraus beim Abkühlen in weissen, silberglänzenden Blättchen aus, die kein Krystallwasser enthalten.

Die Analyse des bis zu 220°C . getrockneten Salzes ergab nachstehendes Resultat:

1. $0\cdot2532\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot4709\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot0688\text{ g}$ Wasser.
2. $0\cdot2945\text{ g}$ gaben $0\cdot0962\text{ g}$ Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{NSO}_3)_2\text{Ba}$
C	50·72	—	51·08
H	3·02	—	2·84
B	—	19·19	19·41

Das **Ammonsalz** ist ziemlich schwer in kaltem Wasser, viel leichter in heissem löslich. Es krystallisirt aus der concentrirten heissen Lösung in kleinen Blättchen, aus verdünnter, aber in grossen rechteckigen Tafeln von starkem Glasglanz, die kein Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen auf 140° C. werden sie trübe.

. Die Analyse ergab:

0·2358 g Substanz lieferte 0·5166 g Kohlensäure und 0·0977 g Wasser.

In 100 Theilen:

		$\underbrace{C_{15}H_{14}N_2SO_3}$
C	59·75	59·60
H	4·60	4·63

Eine nicht zu verdünnte Lösung des Ammonsalzes wird durch Eisenchlorid, Eisenoxydulsulfat, Mangansulfat, Nickel-sulfat, Kobaltnitrat, Calciumchlorid, Bleiacetat, Silbernitrat und Kupferacetat gefällt.

Die Niederschläge entstehen sofort, sind sämmtlich krystal-linisch und nicht gefärbt mit Ausnahme des charakteristisch gefärbten Nickel-, Kobalt- und Kupfersalzes. Beim Kochen lösen sich die Niederschläge mehr oder weniger leicht auf. Hievon ausgenommen sind die beiden Eisen-, das Blei-, Kupfer- und Kalksalz. Beim Erkalten der Lösungen scheiden sich die Salze in gut ausgebildeten Krystallen aus. Besonders charakte-ristisch durch sein Aussehen und seine Schwerlöslichkeit in der Kälte ist das Silbersalz, das in einzelnen rhombischen Körnchen ausfällt.

Paroxy- α -Phenylchinolin.

Um die Stellung der Sulfogruppe zu ermitteln, wurden 3 g der Säure mit der fünffachen Menge Ätzkali und etwas Wasser im Ölbade mit eingesenktem Thermometer einige Zeit auf 240° bis 250° erhitzt, die Schmelze in Wasser gelöst, filtrirt und das Phenol durch Kohlensäure ausgefällt. Der Fpt. dieser Aus-scheidung lag bei 235—237° C. (uncorr.) Sie wurde zur Reini-gung aus Benzol umkrystallisirt und in Form kleiner, gelb-licher, glanzloser Körnchen erhalten, welche den Fpt. 238° C.

(uncorr.) hatten. Weiteres Umkrystallisiren erwies ihn als constant.

Die Analyse ergab:

1. 0.1814 g Substanz verbrannte zu 0.5407 g Kohlensäure und 0.0769 g Wasser.
2. 0.2752 g Substanz lieferte bei 742 mm Barometerstand und 21° C. 15.7 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{15}H_{11}NO$
C	81.29	—	81.45
H	4.71	—	4.98
N	—	6.47	6.33

Schon der Schmelzpunkt deutete darauf hin, dass dieses Phenol identisch sei mit dem von Weidel¹ aus dem Paramido- α -Phenylchinolin durch Diazotiren hergestellten, dessen Fpt. zu 237—238° C. angegeben ist.

Der directe Vergleich der beiden Substanzen hat diese Voraussetzung bestätigt. Um ihn zu ermöglichen, habe ich das aus dem Amidokörper gewonnene Phenol ebenfalls aus Benzol krystallisirt. Die Löslichkeit erwies sich als gleich. Unter dem Mikroskope hingegen zeigte das aus dem Amidokörper hergestellte sehr kleine, aus wenig sich gegenseitig durchdringenden Täfelchen bestehende Drusen, das aus der Sulfosäure gewonnene aber bildete Körnchen ohne weitere auffallende Kennzeichen. Da ersteres früher aus Alkohol krystallisirt worden war, so vermuthete ich, dass Alkohol vielleicht auch beim zweiten dieselbe Art der Krystallisation hervorrufen werde. Ein Tropfen Alkohol zur Benzollösung gegeben, bewirkte nun in der That die Bildung derselben Art von Krystallen. Der Vergleich der Schmelzpunkte ergab völlige Übereinstimmung. Daher ist die Identität beider Körper als feststehend zu betrachten.

Aus der Identität meines Productes mit Paraoxy- α -phenylchinolin folgt, dass die das Ausgangsproduct bildende Sulfosäure als Chinolin- α -phenylparasulfosäure anzusprechen ist.

¹ Monatshefte, 8, 130.

Chinolin- α -phenylmetasulfosäure.

Das früher mit (*b*) bezeichnete Product ist noch nicht völlig rein, weil es neben dem Bariumsalz der Metasäure auch noch die Barytverbindung der Parasäure enthält. Man gewinnt aus dem Gemisch durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure die Metasäure jedoch rein, weil beim Krystallisiren der Lösung zuerst die Metasäure, welche in überwiegender Menge vorhanden ist, ausgeschieden wird, obwohl die Parasäure anscheinend schwerer löslich ist. In der Mutterlauge hinterbleibt dann die ganze Menge der Parasäure.

Die Chinolin- α -phenylmetasulfosäure krystallisirt beim Abkühlen der heissen Lösung in harten Körnern, die etwas gelblich gefärbt sind und kein Krystallwasser enthalten. Der Fpt. liegt weit über 300° C.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

1. 0·2168g Substanz, bei 120° C. getrocknet, gaben 0·5012g Kohlensäure und 0·070g Wasser.
2. 0·5709g bei 120° C. getrocknet, gaben bei 18° C. und 752 mm Barometerstand 23·5 cm³ Stickstoff.
3. 0·4917g gaben 0·4085g Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_{15}H_{11}NSO_3$
C	63·05	—	—	63·16
H	3·59	—	—	3·86
N	—	4·7	—	4·91
S	—	—	11·42	11·23

Die gegebene Formel habe ich durch die Untersuchung einiger Salze festgestellt. Diese unterscheiden sich durch ihre verschiedene Löslichkeit und ihr Aussehen von denen der Parasäure.

Das **Bariumsalz** wurde hergestellt durch Neutralisation der reinen Säure mit Bariumcarbonat, weil es durch einfaches Umkrystallisiren des Productes (*b*) nicht völlig rein zu erhalten war. Es ist in heissem Wasser leicht löslich, in kaltem schwer, doch viel leichter, als das der Parasäure und krystallisirt in

farblosen, verfilzten Nadeln, welche oft zu Drusen und Büscheln vereinigt sind. Es enthält $1\frac{1}{2}$ Molekel Krystallwasser, das erst bei 200° vollständig entweicht.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

1. $0\cdot275$ g Substanz gaben bei 200° C. getrocknet $0\cdot5099$ g Kohlensäure und $0\cdot074$ g Wasser.
2. $0\cdot2755$ g Substanz gab $0\cdot09$ g Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$(C_{15}H_{10}NSO_3)_2Ba$
C	50·57	—	51·08
H	2·98	—	2·84
Ba	—	19·2	19·41

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

$0\cdot2868$ g lufttrockenes Salz verlor im Exsiccator, oder bei 100° C. $0\cdot0053$ g, entsprechend $\frac{1}{2}$ Molekel Wasser, bei weiterem Erhitzen auf 200° C. $0\cdot0108$ g, gleich $1\frac{1}{2}$ Molekel Wasser.

In 100 Theilen:

	$(C_{15}H_{10}NSO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	3·76
	3·69

Das **Kalisalz** ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten mit 1 Molekül Wasser in regelmässigen, gelblichen Tafeln. Verliert bei 100° sein Krystallwasser.

$0\cdot3799$ g Substanz verlor bei 100° C. $0\cdot0215$ g.

In 100 Theilen:

	$C_{15}H_{10}NSO_3K + H_2O$
H_2O	5·65
	5·28

Das **Silbersalz** fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur kalten Lösung des Baryt- oder Kalisalzes nach einiger Zeit in kugelförmigen Drusen aus, welche aus sehr feinen Nadeln bestehen. Es enthält $1\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser, das erst bei 100° vollständig entweicht und erleidet weder beim Liegen an der Luft, noch beim Kochen der Lösung Zersetzung.

Bei der Silberbestimmung gab:

0·4978 g bei 100° C. getrocknetes Salz 0·1811 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	$\underbrace{C_{15}H_{10}NSO_3Ag}$
Ag	27·37 27·48

Bei der Krystallwasserbestimmung verlor:

0·5528 g Salz bei 100° C. 0·0550 g Wasser.

In 100 Theilen:

	$\underbrace{C_{15}H_{10}NSO_3Ag + 2\frac{1}{2}H_2O}$
H ₂ O	9·95 10·30

Aus heisser concentrirter Lösung des Silbersalzes fallen derbere Nadeln von etwas verschiedenem Aussehen, aber mit demselben Krystallwassergehalte aus.

Die mässig concentrirte Lösung des Kalisalzes gibt mit Kupfer- und Bleiacetat, sowie Mangansulfat sofort krystallinische Niederschläge, Chlorcalcium, Eisenchlorid und Silbernitrat fällen die Lösung erst nach einiger Zeit.

Besonders charakteristisch ist das schon oben erwähnte Silbersalz und das Mangansalz. Letzteres scheidet sich in kugeligen Aggregaten ab, die aus äusserst feinen, prismatischen Nadeln bestehen. Das Blei- und Kupfersalz löst sich auch beim Kochen nicht wieder auf.

Das Ammonsalz unterscheidet sich von dem der Parasäure durch seine grössere Löslichkeit im Wasser. Aus heisser Lösung fällt es in dünnen, gelblichen, unregelmässigen Blättchen aus.

Auch die Metasäure lässt die Sulfogruppe leicht gegen Hydroxyl austauschen und es entsteht das

Metaoxy- α -phenylchinolin.

Zur Herstellung dieses Körpers wurden je 10 g der Säure mit der fünffachen Menge Ätzkali und etwas Wasser im Ölbade mit eingesenktem Thermometer einige Zeit auf 240—260° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe beim Neutralisiren mit Schwefelsäure eine ansehnliche Menge Phenol abschied und bei weiterer Zugabe von Säure eine kräftige Entwicklung von

schwefliger Säure eintrat. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und mit Kohlensäure gesättigt. Dabei scheidet sich das Phenol anfänglich amorph ab, wird aber in der Flüssigkeit schnell krystallinisch. Die Umsetzung der Sulfosäure ist fast quantitativ und liefert durch die erwähnte Behandlung ein nahezu reines Product, welches dem Fpt. $150-154^{\circ}$ C. zeigt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol lässt sich die Verbindung völlig rein erhalten und stellt ein Aggregat von glanzlosen, etwas gelblichen, derben, körnigen Krystallen vor, die sich manchmal auch zu Drusen vereinigen. Der Fpt. lag bei 156° und veränderte sich nicht mehr bei weiterem Umkrystallisiren.

Die Analyse ergab nachfolgendes Resultat:

1. 0.1828 g Substanz lieferte 0.5471 g Kohlensäure und 0.0741 g Wasser.
2. 0.4075 g Substanz gab bei 19° C. und 736 mm Barometerstand 22.7 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{15}H_{11}NO$
C	81.62	—	81.45
H	4.50	—	4.98
N	—	6.19	6.33

W. v. Miller und Fr. Kinkelin¹ haben durch die Einwirkung von *m*-Nitrozimmtaldehyd, Anilin und Salzsäure ein Product erhalten, welches sie als Metanitro- α -Phenylchinolin bezeichneten und daraus durch Amidirung und Diazotirung einen als Metaoxy- α -Phenylchinolin bezeichneten Körper gewonnen, der nach ihren Angaben den Fpt. 156° besitzt. Der gleiche Schmelzpunkt der nach den beiden Darstellungsweisen gewonnenen Phenole liess vermuthen, dass sie identisch seien. Versuche, die ich in dieser Richtung unternommen habe und über welche ich in Folgendem berichten werde, haben die Identität erwiesen. Der Nachweis gestaltete sich aber umständlich, da jener Körper zu einer directen Vergleichung nicht vorhanden war, anderseits aber auch die von jenen beiden

¹ Berl. Ber., XVIII, 1908.

Forschern angegebenen Eigenschaften zu einer sicheren Identifizierung nicht ausreichen.

Bevor ich die betreffenden Versuche beschreibe, werde ich noch über einige Producte, die ich zur genaueren Charakterisierung des Phenols dargestellt habe, berichten.

Die **Salzsäure-Verbindung** scheidet sich aus der heissen Lösung des Phenols in verdünnter Salzsäure beim Abkühlen in gelben, kugeligen, aus Nadeln bestehenden Drusen ab, die $1\frac{1}{2}$ Molekel Krystallwasser enthalten, das bei 100° C. abgegeben wird. Das Chlorhydrat ist in kaltem Wasser und verdünnter Salzsäure schwer löslich, sintert bei 224° C. und schmilzt bei 228° C. (uncorr.)

Die Analyse ergab:

1. $0\cdot5961$ g Substanz, bei 100° getrocknet, gab $0\cdot3367$ g Chlorsilber.

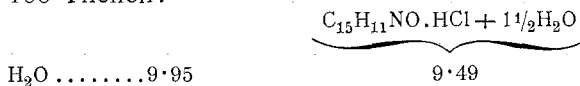
In 100 Theilen:



Die Krystallwasserbestimmung ergab:

$0\cdot6616$ g Substanz verlor bei 100° C. $0\cdot0655$ g.

In 100 Theilen:



Das salzsaure Salz gibt mit Platinchlorid eine sehr schwer lösliche Doppelverbindung, die sich beim Vermischen der heissen Lösungen der beiden Körper in Form langer, flacher, rothgelber Nadeln abscheidet. Sie schmilzt nicht, sondern zersetzt sich nach und nach, unter deutlicher Braunfärbung bei ungefähr 225° C. (uncorr.)

Acetylverbindung. $1\frac{1}{2}$ g des reinen Métaoxy- α -phenylchinolins wurden mit $1\frac{1}{2}$ g Natriumacetat und 15 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden erhitzt, dann mit wenig Wasser versetzt und stehen gelassen. Dabei schied sich das Acetylproduct in kurzen, flachen, farblosen Nadeln ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol stellt die Verbindung ein Haufwerk lockerer, glänzender Krystalle dar, welche bei 92° C. (uncorr.) schmelzen.

Die Analyse gab die erwarteten Zahlen:

0·2081 g im Exsiccator getrocknete Substanz gab 0·5931 g Kohlensäure und 0·091 g Wasser.

In 100 Theilen:

	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{NO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$
C	77·73
H	4·85
	$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{77·64}}$
	4·94

Dieses Acetylproduct ist in Benzol, Chloroform, Äther und heissem Alkohol sehr leicht, schwerer aber in kaltem Alkohol löslich.

Um endlich die Stellung der Hydroxylgruppe zu ermitteln, habe ich die Oxydation des

Tetrahydrokörpers

durch schmelzendes Kali vorgenommen, eine Methode, welche Weidel¹ bei der Untersuchung der Condensationsproducte des Chinolins mit Anilin seinerzeit mit Erfolg angewendet hat.

Zur Herstellung der Hydrobase wurden 10 g des reinen Phenols in circa 250 cm³ 15⁰/₁₀₀ Salzsäure gelöst und durch mehrere Tage mit Zinn, welches in kleinen Portionen zugegeben wurde, auf dem Wasserbade erhitzt, bis die gelbe Farbe der Lösung verschwunden war. Beim Abkühlen schied sich das Chlorhydrat der Base in farblosen Körnchen aus. Beim Eindampfen der Mutterlauge auf etwa 50 cm³ wurde noch eine erhebliche Menge desselben gewonnen. Dieses Salz habe ich, wie in der oben citirten Abhandlung angegeben ist, in Wasser suspendirt, mit Magnesiumcarbonat versetzt, und die dadurch in Freiheit gesetzte Base mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb sie als zäher Syrup, der, sobald der Äther vollständig verdunstet war, beim Reiben des Glasgefäßes krystallinisch erstarrte. Zur weiteren Reinigung wurde der Krystallkuchen in heissem Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Am Boden des Gefäßes schieden sich ziemlich compacte Krystalle des Hydrokörpers ab, welche schwach gelblich-

¹ Monatshefte, 8, 134.

braun gefärbt waren, während an den Glaswänden sich einzelne aus Körnchen bestehende Drusen ansetzten. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 113° C. (uncorr.) Er erhöht sich jedoch auf $113\text{--}115^{\circ}$ C. (uncorr.), wenn die Base aus heisser Lösung in Chloroform durch langsames Abdunsten desselben in gut ausgebildeten Krystallen erhalten wird.

Diese Hydrobase löst sich äusserst leicht in Äther, und leicht in Benzol, Eisessig und Chloroform. In Alkohol ist sie etwas weniger löslich, die Lösung wird durch Wasser gefällt.

Die Verbindung wurde mit folgendem Resultate der Analyse unterworfen:

1. $0\cdot1973$ g Substanz gaben $0\cdot5785$ g Kohlensäure und $0\cdot1180$ g Wasser.
2. $0\cdot2705$ g Substanz bei 750 mm Barometerstand und 17° C. $15\cdot3$ cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	I.	II.	<u>C₁₅H₁₅NO</u>
C	79·96	—	80·00
H	6·64	—	6·96
N	—	6·47	6·30

Eisenchlorid, sowie verdünnte Salpetersäure färbt die salzsaure Lösung der Base goldgelb bis braunroth.

Die **Salzsäure-Verbindung** habe ich aus der gereinigten Base gewonnen, indem ich diese in Alkohol löste und concentrirte Salzsäure zufügte. Nach einiger Zeit schied sich in farblosen Würfeln das Chlorhydrat aus. Es schmilzt, indem es sich lebhaft carminroth färbt, bei $187\text{--}188^{\circ}$ (uncorr.).

Die Analyse ergab:

$0\cdot3971$ g Substanz gaben $0\cdot2062$ g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	<u>C₁₅H₁₅NO.HCl</u>
Cl.	13·54

Den gesammten Vorrath an der Hydrobase, nämlich $\frac{7}{8}$ g, habe ich der

Oxydation durch schmelzendes Kali

unterworfen. Es war zu erwarten, dass sie sich bei der Zersetzung ähnlich anderen hydrirten Körpern dieser Klasse verhalten werde und der α -Kohlenstoff mit dem Oxyphenylrest eine Oxybenzoësäure bilden werde, wodurch Aufschluss über die Stellung der Hydroxylgruppe erlangt ist. Wenn diese Annahme richtig ist, so musste im Falle der Identität des Phenols mit dem von W. v. Miller und F. Kinkelin dargestellten, die Metaoxybenzoësäure entstehen. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt.

Zu dem Zwecke habe ich die Hydrobase in zwei Portionen mit der zwanzigfachen Menge Ätzkali geschmolzen. Die Reaction tritt erst bei hoher Temperatur ein, wobei die Masse dunkelbraun wird, und es entweicht Wasser, dann Ammoniak und Wasserstoff. Das Schmelzen wurde so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Schwefelsäure nur mehr wenig humöse Substanzen abschied. Die in verdünnter Schwefelsäure gelöste Masse wurde mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Letzteren blieb ein brauner Syrup zurück, der bald krystallinisch erstarrte. Zur weiteren Reinigung wurde derselbe mit Wasser gelöst, mit Bleiacetat partiell gefällt, dann durch Schwefelwasserstoff entbleit, das Filtrat mit Kohle entfärbt und bis auf etwa 2 cm^3 eingedampft. Nun schied sich beim Erkalten die Oxybenzoësäure in violettbraunen Krystallen aus, welche in Äther gelöst und neuerdings mit Kohle entfärbt wurden. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt die Säure in völlig weissen Krystallen vom Schmelzpunkt $199\cdot5^\circ\text{C}$. (uncorr.) Die Analyse gab Zahlen, die mit den für die Oxybenzoësäure berechneten vollkommen übereinstimmen.

0·1116 g Substanz lieferte 0·2489 g Kohlensäure und 0·0441 g Wasser.

In 100 Theilen :

		$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$
C	60·83	60·88
H	4·39	4·35

Die Analyse, der Schmelzpunkt, sowie der Umstand, dass mit Eisenchlorid keine Färbung eintritt, die geringe Löslich-

keit in Wasser, die Löslichkeit in Äther, endlich die charakteristische Art des Krystallisirens beweisen die Identität meines Productes mit Metaoxybenzoësäure.

Die Bildung der Metaoxybenzoësäure aus dem Tetrahydrokörper, welchen ich aus dem beschriebenen Phenol gewonnen habe, beweist, dass dieses die Hydroxylgruppe in der Meta-stellung, beziehungsweise die Sulfosäure die Sulfogruppe in derselben Stellung im Phenylkern enthalten. Somit ist die aus dem α -Phenylchinolin gewonnene Sulfosäure als Chinolin- α -phenylmetasulfosäure zu bezeichnen.

Zum Schlusse mag noch erwähnt sein, dass bei den Versuchen, eine Monosulfosäure des α -Phenylchinolins herzustellen, durch Anwendung eines Gemisches von Schwefelsäure mit mehr Pyroschwefelsäure, als wie ich angegeben habe, höher sulfurirte Säuren resultirten, die sich von den monosubstituirten scharf durch ihre grosse Löslichkeit in Wasser unterscheiden, worüber ich seinerzeit berichten werde.
