

326. Adolf Baeyer: Synthese des Chinolins.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]
 (Eingegangen am 4. Juni.)

Unter allen Reactionen, welche bis jetzt zur Bildung von Basen der Pyridin- oder Chinolinreihe geführt haben, giebt es keine, welche geeignet wäre in einfacher und unzweideutiger Weise die Natur dieser Verbindungen festzustellen. So tritt bei der Bildung des Pyridins, welche Chapman¹⁾ bei der Behandlung von Amylnitrat mit wasserfreier Phosphorsäure beobachtet hat, diese Verbindung nur in Spuren auf, und dasselbe gilt auch von der merkwürdigen Beobachtung Perkin's²⁾, dass Azodinaphtyldiamin, in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure behandelt, regelmässig eine kleine Menge von Pyridin bildet. Etwas gefördert wurde das Verständniss der Natur dieser Verbindungen durch die Darstellung des Picolins und des Collidins aus Acroleïnammoniak³⁾ und Aldehydammoniak⁴⁾, und in noch höherem Maasse durch die Darstellung des Picolins aus Dibromallylamin⁵⁾, indessen blieben noch immer verschiedene Möglichkeiten übrig, auf Grund der vorhandenen Thatsachen die Formel der Basen zu construiren. Dasselbe gilt auch von der jüngst von W. Königs⁶⁾ im hiesigen Laboratorium gemachten Beobachtung, dass Allylanilin beim Ueberleiten über erhitztes Bleioxyd Chinolin liefert. Um so erwünschter war es daher, dass ich vor einiger Zeit Anzeichen auffand, welche eine vollständige Aufklärung der Constitution des Chinolins auf synthetischem Wege versprachen⁷⁾, und in der That auch zu diesem Resultat geführt haben.

Dichlorchinolin aus Hydrocarbostyril.

Hydrocarbostryl, nach der Vorschrift von Buchanan und Glaser (Zeitschrift f. Chemie 1869) dargestellt, wird in Portionen von 2 g mit wenigen Tropfen Phosphoroxychlorid und dem siebenfachen Gewicht Phosphorpentachlorid zusammengemischt und 2—3 Minuten in einem Oelbad auf 140° erhitzt bis zum Aufhören des heftigen Schäumens. Die gelbliche, halbfüssige Masse wird dann in Wasser gegossen, wobei nach der Zersetzung des Phosphoroxychlorides eine bräunlich gefärbte Substanz ungelöst bleibt. Beim Destilliren der ganzen Masse im Dampfstrom geht ein im Kühlerrohr erstarrendes Oel über, dessen Menge 25—30 pCt. des angewendeten Hydrocarbostyrils beträgt. Aus

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 329.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 359.

³⁾ Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 155, 281.

⁴⁾ Ador und Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 155, 294.

⁵⁾ Baeyer, ibid. S. 290.

⁶⁾ Diese Ber. XII, 453.

⁷⁾ Diese Ber. XII, 460.

dem Rückstand bei der Destillation fällt Natronlauge noch eine Substanz von sehr hohem Schmelzpunkt, welche noch nicht näher untersucht worden ist. Das Destillat schmilzt bei 70—80°, nach 2 maligem Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol constant bei 104—105°

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für C ₉ H ₅ Cl ₂ N	Gefunden
C	54.54	54.19
H	2.53	2.79
Cl	35.85	35.70.

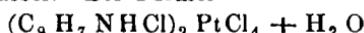
Die Substanz besitzt daher die Zusammensetzung eines zweifach gechlorten Chinolins. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroin, in Wasser selbst in der Wärme fast unlöslich; in Alkalien ist sie nicht löslicher als in Wasser, verhält sich dagegen starken Säuren gegenüber wie eine schwache Basis und gibt mit Jodwasserstoff ein schön krystallisirendes, schwer lösliches Salz, gibt dagegen mit salzaurem Platinchlorid keine Verbindung. Für sich erhitzt, scheint sie unzersetzt flüchtig zu sein und besitzt einen starken, ein wenig an Chinolin erinnernden Geruch, der nichts von dem unangenehmen, fäcalartigen des Geruchs des Chloroxindolchlorids an sich hat.

Reduction des Dichlorchinolins zu Chinolin.

In der angeführten, vorläufigen Mittheilung ist angegeben, dass das Dichlorchinolin in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam in einen farblosen, amorphen Körper verwandelt wird, der bei der Oxydation ein wie Chinolin riechendes, basisches Oel liefert. Dieser Weg eignet sich indessen nicht zur Darstellung des Chinolins, da der amorphe Körper dabei verharzt wird und nur Spuren der Base liefert. Ueberhaupt war die Ueberführung der chlorhaltigen Substanz in Chinolin keine ganz leicht zu lösende Aufgabe, weil bei der Anwendung verschiedener Reductionsmittel entweder Verharzung eintrat oder ein Theil des Chlors unangegriffen blieb. So wurde z. B. bei der Einwirkung wässrigeren Jodwasserstoffes unter verschiedenen Umständen ein Produkt erhalten, welches vollständig von Chromsäure oxydiert wurde; bessere Resultate lieferte das Kochen mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° mit metallischem Quecksilber. Es wurde hierbei eine Basis erhalten, die wie Chinolin roch, aber noch chlorhaltig war. Zur Darstellung des Chinolins eignet sich folgende Methode am besten.

1—2 g des Chlorids werden mit dem fünfundzwanzigfachen Gewicht Eisessig, der mit Jodwasserstoffgas gesättigt ist, im zugeschmolzenen Rohr 6—8 Stunden auf 240° erhitzt. Die so erhaltene, braune Flüssigkeit wird zur Entfernung des freien Jods mit schwefliger Säure behandelt, mit Natronlauge versetzt und mit Dampf destillirt. Das dabei übergehende,

schwach gelbliche Oel wird darauf mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure gekocht, mit Natronlauge versetzt und nochmals mit Dampf destillirt. Das so erhaltene Chinolin wurde mit Aether aufgenommen und nach Verjagen desselben mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt. Das Platinsalz wurde aus Wasser umkristallisiert, aus dem es sich in Form kleiner, gelber Nadeln ausscheidet. Zur Analyse wurden dieselben mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Die Substanz enthält Krystallwasser; bei 110° getrocknet, verlor dieselbe 2.64 pCt. Wasser. Die Formel



verlangt 2.60 pCt Wasser. Die im Vacuum getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4 + H_2O$	I.	Gefunden	II.	III.
C	31.39	31.36	—	—	—
H	2.61	3.02	—	—	—
Cl	30.96	30.98	—	—	—
Pt	28.64	—	28.48	28.39.	—

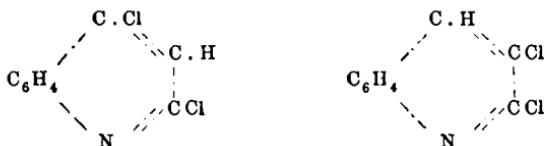
Die bei 110° getrocknete Substanz gab folgends Resultate.

	Berechnet für $(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4$	I.	Gefunden	II.	III.
C	32.22	32.39	—	—	—
H	2.39	2.95	—	—	—
Pt	29.41	—	29.27	29.20.	—

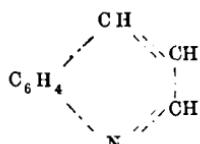
Was die Ausbeute betrifft, so betrug das Gwicht des rohen Platinsalzes etwas mehr als das des angewendeten Chlorids. Der Krystallwassergehalt des Platindoppelsalzes erschien im ersten Augenblick auffallend, da in der Literatur nichts darüber angegeben ist, und Cinchoninlepiden bei einem besonders zu diesem Zwecke angestellten Versuche ein Platiusalz ohne Krystallwasser gab. Dieser Umstand kann indessen nicht wohl bei der übrigens vollständigen Uebereinstimmung in dem Verhalten des synthetischen mit dem gewöhnlichen Chinolin einen Zweifel über die Identität beider erwecken, da ich bei dem Studium des synthetischen Picolins seinerzeit gefunden habe, dass das Platinsalz desselben ohne nachweisbaren Grund bald mit bald ohne Krystallwasser krystallisiert. — Vergleicht man die Bildung des Chloroxindolchlorids mit der des Dichlorchinolins, so ergiebt sich, dass bei letzterem zwei Wasserstoff mehr herausgenommen werden. Was die Stellung des einen Chloratoms betrifft, welches durch den Ersatz des Sauerstoffs im Hydrocarbostyrl in das Molekül gelangt, so kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass es analog den Wallach'schen Körpern an dem mit dem Stickstoff verbundenen Kohlenstoff der Seitenkette befindlich ist. Was das zweite Chloratom betrifft, so ist durch die Ueberführung des Dioxindols in das Chloroxindolchlorid der

Beweis geliefert, dass dasselbe an dem Kohlenstoff der Seitenkette sich befindet. Es ist also auch kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass das zweite Chloratom in dem sich ganz ähnlich verhaltenden Dichlorchinolin im Benzol enthalten sein sollte.

Die Bildung des Dichlorchinolins lässt sich nun in 3 verschiedene Reactionen zerlegen; Bildung eines Imidchlorids; Ersatz eines Wasserstoffatoms der Seitenkette durch Chlor und Entziehung von 2 Wasserstoffatomen. Hieraus ergeben sich 2 Formeln als der einfachste Ausdruck für das Dichlorchinolin:



und für das Chinolin:



Der Seitenring des Chinolins, welcher inclusive des darin enthaltenen Kohlenstoffatomaars des Benzols dem Pyridin entspricht, besteht aus 5 Atomen Kohlenstoff und einem Atom Stickstoff. Es wird nun von höchstem Interesse sein, zu untersuchen, ob es durch Anwendung eines Homologen des Hydrocarbostyrls gelingt Chinoline zu erzeugen, welche einen aus mehr als 6 Stücken bestehenden einfachen Ring enthalten. Es ist dies eine Frage von ähnlicher Bedeutung, wie die, ob es benzolähnliche, einfache Ringe giebt, welche mehr als 6 Atome Kohlenstoff enthalten.

Schliesslich sage ich Hrn. O. R. Jackson meinen besten Dank für den Eifer, mit welchem er mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützt hat.

327. A. Rinne: Zur Kenntniss des Ultramarins. (Eingegangen am 4. Juli.)

Bei früheren Versuchen, welche ich in der hiesigen Fabrik ausgeführt habe, ist es mir vorgekommen, dass beim Brennen des Ultramarins aus einem und demselben Mischungsgemenge die verschiedensten Farben — vom Grün bis zum tiefsten Blau — entstanden waren. Sortirt man diese Farben, wäscht sie so gut wie möglich aus und bestimmt in dem Waschwasser das Natriumsulfat, welches durch Oxydation aus dem angewandten Schwefelnatrium ent-