

Krystallaggregate der Säure abscheiden. Kocht man die freie Säure mit vielem, überschüssigen Barytwasser, so scheidet sich ein dunkelrothes, in Wasser unlösliches Pulver ab; offenbar ein basisches Barytsalz, das schon durch Kochen mit kohlensaurem Wasser eine rothe Lösung des oben beschriebenen Barytsalz liefert. Dieses basische Barytsalz haben wir noch nicht analysirt, da es schwer rein von kohlensauerem Salz zu erhalten ist. — Dagegen hat Hr. Lange ein demselben wahrscheinlich correspondirendes Bleisalz näher untersucht, welches bei der Analyse finden liess:

	I.	II.
C	17.13	— pCt.
H	1.7	— -
Pb	58.4	58.76 -

Es führen diese Zahlen zu der Formel:  $\text{Pb}_4 \cdot \text{C}_{20} \text{H}_6 \text{O}_7 \cdot (\text{SO}_3)_3$ , welche verlangt:

C	16.90 pCt.
Pb	58.00 -

Dieses Salz würde also von der hydratischen Oxaleïntrisulfonsäure abzuleiten sein, so dass in ihm ausser den Hydroxylen der 3 Sulfongruppen alle fünf von den 3 Molekülen Resorcin herührenden Hydroxylgruppen für die Aufnahme von Blei zur Wirkung gekommen sind. — Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Freiburg i/Br., den 14. November 1881.

#### 479. Carl Bedall und Otto Fischer: Zur Kenntniss des Chinolins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 17. November.)

Unsere Versuche über Oxychinolin ( $\alpha$ -Chinophenol von Weidel und Cobenzl) aus Chinolinsulfosäure (diese Berichte XIV, 1366) haben wir fortgesetzt und wollen die erhaltenen Resultate hier kurz mittheilen.

Methoxychinolin (Chinanisol). Das Kalisalz des Oxychinolins wird durch Behandlung mit Jodmethyl leicht und ziemlich glatt in den Methyläther übergeführt.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden gleiche Moleküle von Oxychinolin, Jodmethyl und Aetzkali in Holzgeistlösung am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Es tritt alsbald eine lebhaft Reaktion ein, die Lösung färbt sich intensiv roth und scheidet Jodkalium ab. Nachdem der Geruch nach Jodmethyl verschwunden, destillirt man den Holzgeist ab, versetzt mit Natronlauge und erschöpft mit Aether.

Etwas unverändertes Oxychinolin bleibt im alkalischen Rückstand und lässt sich leicht wiedergewinnen. Ausserdem enthält der Rückstand kleine Mengen einer Jodverbindung, offenbar das Jodmethylat des Methoxychinolins.

Der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers ein dickflüssiges, meist grünlich gefärbtes Oel. Dasselbe ist mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig. Für sich erhitzt, destillirt es unzersetzt als hellgelbes Oel mit schwacher röthlichblauer Fluoreszenz. Es besitzt stark basische Eigenschaften, einen schwachen Geruch, sehr brennenden Geschmack.

Selbst beim starken Abkühlen des Oeles wurde der Körper nicht fest. Dagegen bildet er prachtvoll krystallisirende Salze.

Das salzsaure Salz wird durch Eindampfen der Base mit Salzsäure meist nur als dicke, klebrige Masse erhalten. Leitet man dagegen in die ätherische Lösung der Base trockne Salzsäure, so scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab, der sich in Alkohol sehr leicht löst und auf vorsichtigen Zusatz von Aether zu dieser Lösung allmählich prachtvolle, dicke Prismen des Salzes anschliessen lässt. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und stark hygroskopisch. In Aether fast unlöslich. Es sublimirt unzersetzt in farblosen Nadeln.

Die Krystalle wurden über Kalk getrocknet; sie verloren alsdann beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  nicht an Gewicht.

Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_9NO, HCl$
Cl	17.9	18.1 pCt.

Pikrat. Dasselbe entsteht beim Zusammengiessen der alkoholischen Lösungen von Pikrinsäure und der Base als gelber, krystallinischer Niederschlag, in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich. Aus heissem absoluten Weingeist wurden schöne, gelbe Nadeln oder schmale Blättchen erhalten.

Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_9NO + C_6H_3N_3O_7$
C	48.3	48.48 pCt.
H	3.1	3.03 -

Platinsalz. Dasselbe krystallisirt aus heissem, verdünnten Alkohol in langen, gelben Nadeln und ist in Wasser und Aether schwerlöslich. Die bei  $100^{\circ}$  getrocknete Verbindung ergab:

Gefunden		Berechnet für $(C_{10}H_{10}NOCl)_2 + PtCl_4 (Pt = 194.4)$
Pt	26.72	26.7 pCt.

Methoxychinolintetrahydrür ( $\alpha$ -Hydrochinanisol). Das Methoxychinolin fixirt beim energischen Reduciren mit Zinn und Salzsäure 4 Atome Wasserstoff. Das Zinndoppelsalz dieses Hydrürs scheidet

sich als in der Hitze ölige, in Wasser und Salzlösungen ziemlich schwerlösliche Masse ab, die beim Erkalten in langen Prismen krystallisirt. Wegen seiner schweren Löslichkeit lässt sich das Salz leicht von der Zinnlösung trennen. Man erwärmt nun dasselbe mit Natronlauge und extrahirt wiederholt mit Aether oder Ligroïn. Diese Lösungsmittel hinterlassen beim Abdunsten ein dickes Oel, schwerer als Wasser und darin besonders beim Erwärmen merklich löslich. Der Körper besitzt einen süsslichen, schwach an Methylanilin erinnernden, beim Erhitzen stechend beissenden Geruch.

Das salzsaure Salz fällt in krystallinischen Flocken aus, wenn ein Strom trockner Salzsäure in die ätherische Lösung geleitet wird. Aus einem Gemenge von Alkohol und Aether werden dicke, hübsche, farblose Prismen erhalten.

Das Salz ist krystallwasserfrei.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}NO, HCl$
C	60.2	60.1 pCt.
H	7.1	7.0 -

Das Platinsalz erhält man in feinen Nadeln, wenn die lauwarme concentrirte Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid versetzt wird. Unter dem Mikroskop sieht man lange, zusammengehäufte Prismen, leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser. Kocht man die Lösung des Platinsalzes in Wasser, so färbt sie sich durch Oxydation roth, genau wie auch die entsprechende Verbindung des Oxychinolintetrahydrürs.

Das Pikrat ist in Wasser schwer löslich. Aus heissem Alkohol erhält man feine, lange, meist sternförmig oder federförmig vereinigte Nadeln.

Das Methoxychinolintetrahydrür giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Farbenreaktion, die beim Erhitzen allmählich wieder verschwindet. Das schwefelsaure Salz giebt mit Kaliumbichromat eine ähnliche, rothe Reaktion.

Nitrosoderivat. Das Tetrahydrür des Methoxychinolins ist eine secundäre Base. Versetzt man die schwefelsaure Lösung in der Kälte mit salpetrigsaurem Natron, so scheidet sich alsbald ein gelber, öligler Niederschlag ab, der allmählich erstarrt. Derselbe wird zweckmässig in Ligroïn gelöst und mit Thierkohle gekocht. Aus der so erhaltenen, beinahe farblosen Lösung scheiden sich lange, flache Prismen von schwach gelber Farbe ab, beim langsamen Verdunsten erhält man dicke, kurze, sternförmig gruppirte Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei  $80^{\circ}$ . Die Nitrosoverbindung ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und Alkohol, schwerer in Ligroïn. Beim spontanen Erhitzen z. B. auf Platinblech tritt schwache Verpuffung ein. Der Körper giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche

**Reaktion.** Sehr charakteristisch ist sein Verhalten zu concentrirter Salz- oder Schwefelsäure. Beim Uebergiessen mit einer dieser Säuren tritt eine prächtige, carminrothe Färbung ein, salpetrige Säure entweicht und Alkali fällt aus der Lösung eine braunrothe Base.

**Ueberführung von Oxychinolin in Amidochinolin.** Das Oxychinolin erinnert in mancher Beziehung an die Naphtole. So giebt dasselbe beim Combiniren mit Diazokörpern ganz ähnlich gefärbte Azofarbstoffe wie  $\beta$ -Naphtol.

Dies analoge Verhalten veranlasste uns, Ammoniak auf Oxychinolin einwirken zu lassen, da bekanntlich das  $\beta$ -Naphtol in letzter Zeit in verschiedener Weise glatt in  $\beta$ -Naphtylamin übergeführt worden ist. Wir fanden alsbald, dass die Ueberführung des Oxychinolins in Amidochinolin sehr leicht und glatt von Statten geht. Wir beobachteten, dass namentlich die sehr elegante Methode von Merz und Weith (diese Berichte XIII, 1298) hierbei vortreffliche Dienste leistet. Oxychinolin wurde mit überschüssigem Chlorzinkammoniak — etwa 2 Theile — im Oelbade 2 Stunden auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Es entweicht Wasser, sowie etwas Ammoniak. Die dunkle Schmelze wurde in Salzsäure gelöst, nun mit Natronlauge übersättigt und die so in Freiheit gesetzte Base aus der stark alkalischen Lösung abdestillirt. Mit den Wasserdämpfen ging sehr reichlich ein farbloses Oel über, welches bereits im Kühler zu prächtigen, schmalen Blättchen erstarrte. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin veränderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr. Derselbe liegt scharf bei  $66 - 67^{\circ}$ . Die Amidoverbindung löst sich in verdünnten Säuren zu gelbgefärbten Salzen. Mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung entsteht ein sehr charakteristischer, blutrother Farbstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8N_2$
C	75.05	75.0 pCt.
H	5.6	5.55 -

Bekanntlich hat W. Koenigs (diese Berichte XII, 448) aus Cinchonin-Chinolin zuerst die Nitro- und Amidoverbindung des Lepidins erhalten. Ein aus reinem synthetischen Chinolin nach der Methode von Koenigs dargestelltes Amidochinolin erwies sich beim Vergleichen mit dem von uns aus Oxychinolin dargestellten als durchaus identisch damit.

Aus der Identität dieser beiden Amidochinoline folgt, dass sowohl im  $\alpha$ -Oxychinolin, wie auch im Amidochinolin und in dem diesem entsprechenden Nitrochinolin von Koenigs die substituierend eingetretenen Gruppen zum Stickstoff dieselbe relative Stellung einnehmen. Alle diese Verbindungen sind im Benzolkern des Chinolins substituiert. Ob nun auch in der Chinolinsulfosäure der Schwefelsäurerest dieselbe Stellung zum Stickstoff besitzt, ist nicht ganz so sicher, da das Oxy-

chinolin daraus durch Schmelzen mit Aetznatron gewonnen wurde, bei welcher Operation bekanntlich Umlagerungen nicht selten sind.

Um einen Anhaltspunkt bezüglich der Stellung der Sulfogruppe der Chinolinsulfosäure zu gewinnen, haben wir versucht, letztere vermittelst Cyankalium in die zugehörige Carbonsäure umzuwandeln. Wir konnten constatiren, dass die Sulfogruppe leicht durch Cyan zu ersetzen ist, wobei ein prachtvoll krystallisirendes Cyanchinolin entsteht, welches sich leicht verseifen lässt und eine Säure liefert, die in jeder Hinsicht identisch ist mit derjenigen Chinolinbenzcarbonsäure, welche Schlosser und Skraup (Wiener Monatshefte II, 518) aus Metanitrobenzoësäure erhalten haben.

Cyanchinolin. 7 Theile trocknes, chinolinsulfosaures Natrium wurden mit 2 Theilen reinem Cyankalium innig gemischt in einer Retorte zuerst im Sandbade, später über freier Flamme erhitzt. Es destillirt ein dunkles, gelbes Oel über, welches in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Daneben entstehen Cyanammonium und Ammoniumcarbonat. Das mit Wasser gewaschene und getrocknete Produkt destillirte zum grössten Theil über  $360^{\circ}$  und erstarrte im Kühler als weisse Masse, zuletzt ging noch eine kleine Quantität eines nichterstarrenden, dicken, gelben Oeles über. Auch war etwas Chinolin gebildet. Die weisse Krystallmasse wurde zwischen Papier gepresst und aus Ligoïn umkrystallisirt. Man erhält dabei farblose, glänzende Nadeln, die bei  $87-88^{\circ}$  schmelzen. Aus heissem Wasser krystallisirt die Verbindung ebenfalls sehr hübsch in Prismen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Ligoïn und Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6N_2$
N	17.9	18.1 pCt.

Chinolinbenzcarbonsäure. Das Cyanid lässt sich leicht durch Salzsäure verseifen, langsam bei  $100^{\circ}$ , sehr rasch bei  $140-150^{\circ}$ . Das entstandene salzsaure Salz der Säure wird zur Trockne verdampft und nun mit überschüssigem Wasser und einem Tropfen Ammoniak die Säure abgeschieden. Dieselbe wird so als farbloser, krystallinischer Niederschlag erhalten, schwer löslich in Wasser. Sie sublimirt beim Erhitzen in schneeweissen, krystallinischen, wollartigen Gebilden. Ihr Schmelzpunkt liegt über dem Siedepunkte der Schwefelsäure. Im Reagenzrohr schmilzt sie stark erhitzt zu einem dicken Oel, welches beim Abkühlen sofort wieder erstarrt. Rasches Erhitzen zersetzt die Säure, indem Chinolingeruch auftritt.

Die aus Alkohol umkrystallisirte Säure ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2$
C	69.4	69.4 pCt.
H	4.2	4.0 -

Diese Säure löst sich leicht in Alkalien wie auch in Säuren.

Das salzsaure Salz bildet lange, durchsichtige, flache Prismen, von Wasser zersetzbar.

Das Platinsalz scheidet sich aus concentrirter Lösung in gelben Krystallen ab, unter dem Mikroskop erscheinen zusammengehäufte Blättchen. Einmal abgeschieden ist das Salz schwer löslich in Wasser und in Salzsäure.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_8NO_2Cl)_2 + PCl_4$ (Pt = 194.4)
Pt	25.62	25.6 pCt.

Das Silbersalz ist schwer löslich in Wasser, es scheidet sich als farbloser, lichtbeständiger, flockiger Niederschlag ab, der beim Kochen krystallinisch wird.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8NO_2Ag$
Ag	38.44	38.5 pCt.

Das neutrale Ammoniaksalz giebt mit essigsaurem Kupfer einen lichtgrünen Niederschlag, der sich nach mehrtägigem Stehen in prachtvolle, violette Nadeln oder schmale Blättchen verwandelt. Mit Cobaltnitrat erhält man schöne, rosaroth gefärbte Prismen, ziemlich schwer löslich in Wasser, mit Chlorcalcium in concentrirter Lösung farblose Nadeln, häufig zu prachtvollen Rosetten vereinigt, in heissem Wasser leicht löslich.

Alle diese Eigenschaften stimmen so vollkommen überein mit der Chinolinbenzcarbonsäure aus Metanitrobenzoesäure, dass an der Identität nicht gezweifelt werden kann.

In der Chinolinsulfosäure steht daher die Sulfogruppe an derselben Stelle, wie die Carboxylgruppe in der Chinolinbenzcarbonsäure aus Metanitrobenzoesäure, für welche letztere allerdings, wie auch Skraup und Schlosser hervorheben, zwei Formeln denkbar sind.

#### 480. Paul Friedlaender: Ueber die Nitrirung von Paranitrozimmtsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. Kgl. B. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 18. November.)

In der Voraussetzung, durch weiteres Nitriren der Paranitrozimmtsäure respektive deren Aether zu Dinitroderivaten zu gelangen, welche eine der Dinitrohydrozimmtsäure<sup>1)</sup> analoge Stellung der Nitrogruppen besäßen, untersuchte ich schon vor längerer Zeit auf Veranlassung

<sup>1)</sup> Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XII, 600; XIII, 1680.