

Nitriert man die freie Phenylmethacrylsäure und nicht ihren Aether, so entsteht stets neben verschiedenen Nitrosäuren ein neutrales, dunkelroth gefärbtes Oel neben einem neutralen, festen Körper. Nach Entfernen der Säuren durch Lösen in verdünntem Ammoniak wurde der feste Körper unter Zusatz von Thierkohle in heissem Alkohol gelöst und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schwach gelben, bei  $118^{\circ}$  schmelzenden Krystallnadeln erhalten. Die Analyse zeigt, dass hier ein Dinitrophenylpropylen vorliegt.

	Berechnet	Gefunden		
für $C_8H_3(NO_2)_2CH:CH.CH_3$		I.	II.	
C	51.92	51.81	—	pCt.
H	3.85	4.32	—	„
N	13.45	—	13.39	„

Ich beabsichtige, diese Untersuchungen, welche bereits weiter gediehen sind, fortzusetzen, und besonders einige erhaltene Nitroverbindungen der Phenylisobuttersäure eingehender zu studiren.

#### 134. Wilhelm Koenigs und J. U. Nef: Ueber das Py-3-Phenylchinolin und Py-3-B-Dichinolye.

(Eingegangen am 3. März.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

Eine genauere Untersuchung des Py-3-Phenylchinolins<sup>1)</sup> schien uns deshalb von Interesse, weil dasselbe höchst wahrscheinlich als die Muttersubstanz der China-Alkaloide zu betrachten ist.

Durch Behandlung von Py-3-Phenylchinolin mit kalter rauchender Salpetersäure erhielten wir neben einer geringen Menge eines noch nicht genauer untersuchten harzigen Productes drei wohlcharakterisirte Mononitroderivate,  $C_{15}H_{10}N(NO_2)$ , welche sich von den entsprechenden Substitutionsproducten anderer Phenylchinoline<sup>2)</sup> durch ihren noch stark basischen Charakter unterscheiden.

Die mittelst Zinnchlorür gewonnen Amidoderivate,  $C_{15}H_{10}N.(NH_2)$ , sind farblose zweisäurige Basen, welche, ähnlich dem Flavanilin, sich in

<sup>1)</sup> Koenigs und Nef, diese Berichte XIX, 2427.

<sup>2)</sup> W. v. Miller und Kinkelin, diese Berichte XVIII, 1902. La Coste und Sorger, Liebigs Annalen, Bd. 230, 1.

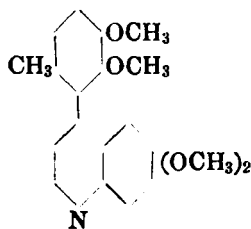
überschüssigen starken Säuren farblos lösen, deren einsäurige Salze aber orangegelb gefärbt sind und Wolle echt zu färben vermögen.

Die entsprechenden Oxyderivate,  $C_{15}H_{10}N(OH)$ , sind farblos, lösen sich aber ebenso wie das gleichfalls farblose Apocinchen in fixen Alkalien und in Säuren mit gelber Farbe.

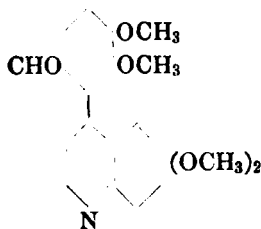
Die beiden aus den vorwiegend gebildeten Monosubstitutionsproducten des Py-3-Phenylchinolins erhaltenen Oxyderivate konnten wir durch Oxydation mittelst schwefelsaurer Chromsäurelösung in Cinchoninsäure, durch Schmelzen mit Kali in nicht mehr basische um ein Sauerstoff reichere phenolartige Verbindungen überführen, welche durchaus dem durch Schmelzen mit Kali erhaltenen Oxyapocinchen<sup>1)</sup> gleichen.

Das Verhalten der von uns synthetisch erhaltenen Py-3-Oxyphenyl- oder Py-3-Phenolchinoline,  $C_9H_6N \cdot C_6H_4OH$ , ist dem des Apocinchens<sup>2)</sup> ausserordentlich ähnlich, so dass die Auffassung des letzteren als eines homologen Py-3-Phenolchinolins gerechtfertigt erscheint.

In ihrem Verhalten gegen schmelzendes Kali unterscheiden sich unsere beiden Phenolchinoline, sowie das Apocinchen in bemerkenswerther Weise von dem Papaverin und Papaveraldin, welche ja nach Goldschmiedt<sup>3)</sup> ebenfalls als Py-3-Phenylchinolinderivate aufzufassen sind:



Papaverin.



Papaveraldin.



Py-3-Phenolchinolin

Die drei erst genannten Verbindungen lassen sich durch Kalischmelze nicht in glatter Weise in einfachere Verbindungen spalten, ebensowenig wie dies unseres Wissens bei den Tetraoxy- und Hexaoxydiphenylderivaten<sup>4)</sup> der Fall ist, welche ihre Entstehung ja sogar zum Theil der Kalischmelze verdanken.

Das Papaveraldin dagegen konnte Goldschmiedt durch Eintragen in nicht ganz entwässertes geschmolzenes Kali fast momentan spalten in Dimethoxychinolin und Veratrumsäure<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Comstock und Koenigs, diese Berichte XVIII, 2385.

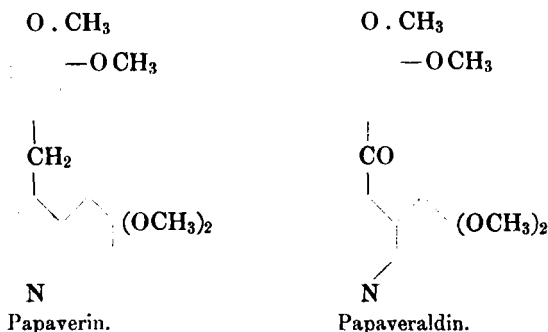
<sup>2)</sup> Koenigs, diese Berichte XIV, 1858.

<sup>3)</sup> Monatshefte der Chemie 1885, 974.

<sup>4)</sup> Diese Berichte IX, 1366; XII, 503, 1244.

<sup>5)</sup> Monatshefte für Chemie 1885, 969.

Der leichte Zerfall des Papaverins und Papaveraldins in stickstofffreie aromatische Verbindungen und in einfachere Pyridinderivate, wie ihn Goldschmiedt sowohl bei der Kalischmelze, als auch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat beobachtete, würde nach folgenden Formeln viel leichter verständlich sein:



Indessen hat Goldschmiedt, welcher auch schon diese Interpretation in Betracht gezogen hat, dieselbe fallen lassen, weil sie die Entstehung von Hemipinsäure bei Oxydation des Papaverins nicht zu erklären vermag, und die Annahme der ein Kohlenstoffatom mehr enthaltenden Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_4$  für dieses Alkaloid nach den sorgfältigen Analysen<sup>1)</sup> zahlreicher Salze und Derivate unzulässig erscheint.

Die beiden Amidoderivate,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , welche unsere beiden Cinchoninsäure liefernden Phenolchinolinen entsprechen, haben wir nach der Methode von Skraup in Dichinolyle übergeführt. Dieselben sind starke zweisäurige, unzersetzt flüchtige Basen, deren Salze durch Wasser nicht dissociiren.

Das genauere Studium der Py-3-B-Dichinolyle möchten wir uns vorbehalten.

#### Nitriren von Py-3-Phenylchinolin.

Trägt man Py-3-Phenylchinolin in concentrirte reine Salpetersäure (1.4) ein, so wird es, selbst bei 12stündigem Stehen kaum verändert; wohl aber beim Stehenlassen mit rauchender Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.5).

10 Gramm Py-3-Phenylchinolin werden allmählich in etwa 150 ccm reiner, rauchender bei 0° gekühlter Salpetersäure (1.5) eingetragen und über Nacht stehen gelassen.

Man giesst dann in viel Wasser, wobei die salpetersauren Salze der entstandenen  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Nitroderivate sich zum grössten Theil ausscheiden in Form von Flocken (A). Nach 4 bis 5stündigem Stehenlassen wird abfiltrirt und das Filtrat alkalisch gemacht, wobei eine geringe Menge eines öligen Gemisches (B) von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Nitroderivaten ausfällt.

Bei dem Nitriren entstehen aus 10 g Py-3-Phenylchinolin etwa 5—6 g  $\alpha$ -Nitro-Phenylchinolin,  $3\frac{1}{2}$ — $4\frac{1}{2}$  g  $\beta$ -Nitro-Phenylchinolin und  $\frac{1}{2}$  g  $\gamma$ -Nitro-Phenylchinolin, deren Trennung sehr scharf auf folgende Weise gelingt:

Py-3- $\alpha$ -Nitro-Phenylchinolin,  $C_9H_6N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ .

Die Flocken (A) bestehen aus einem Gemisch der salpetersauren Salze der drei isomeren Mononitroderivate, welche feucht in Alkohol gelöst und dann durch Zusatz von wenig Ammoniak zersetzt werden.

Es fällt dabei viel des in kaltem Alkohol sehr schwer löslichen  $\alpha$ -Nitro-Productes in krystallischen Flocken aus, während die in Alkohol viel leichter löslichen und niedriger schmelzenden  $\beta$ - und  $\gamma$ -Nitro-Phenylchinoline meistens gelöst bleiben und nach Abdestilliren des Alkohols gewonnen werden.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, in welchem es in der Kälte wenig löslich ist, wird das reine  $\alpha$ -Nitro-Phenylchinolin in schneeweissen krystallinischen Flocken vom Schmelzpunkt  $187^\circ$  erhalten, während die alkoholischen Mutterlaugen noch alle drei Isomeren enthalten.

Die Analyse der bei  $110^\circ$  getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

Diese Verbrennung, wie überhaupt alle nachfolgenden, wurde ausgeführt durch Mischen der Substanz im Rohr mit gepulvertem Bleichromat.

Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_2$		Gefunden
C	72.00	72.00 pCt.
H	4.00	4.38 „
N	11.20	11.18 „

Das  $\alpha$ -Nitrophenylchinolin enthält die Nitrogruppe im Phenylrest (vide  $\alpha$ -Phenolchinolin) und unterscheidet sich von den anderen isomeren Nitroderivaten durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol, seine grosse Krystallisationsfähigkeit und die Schwerlöslichkeit seiner Salze. In Aether ist es kaum löslich.

Das salpetersaure Salz bildet haarfeine Nadeln, die völlig unlöslich in kaltem Wasser oder verdünnter Salpetersäure sind.

Das schwefelsaure Salz bildet farblose Nadeln; ist leicht löslich in heissem Wasser, viel weniger dagegen in kaltem.

Das salzsaure Salz krystallisirt in Tafeln, die leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich sind.

Das Platinsalz bildet gelbe glänzende Tafeln, das Chromat körnige Krystalle, die sich leicht in warmem Wasser lösen.

Die Salze sind alle beständig und werden durch Wasser nicht zersetzt, wie z. B. Py-1-Metanitrophenylchinolin oder die von La Coste und Sorger erhaltenen Mononitroderivate des B-3-Phenylchinolins.

**Py-3- $\beta$ -Nitrophenylchinolin,  $C_9H_6N \cdot C_6H_4NO_2$ .**

Die alkoholischen Mutterlaugen von der  $\alpha$ -Verbindung werden eingedampft und von etwas  $\alpha$ -Nitrophenylchinolin getrennt durch Lösen in wenig Alkohol.

Das in Alkohol leicht lösliche Product besteht aus einem Gemisch von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Nitrophenylchinolin, deren Trennung scharf gelingt durch die schwefelsauren Salze.

Das  $\gamma$ -Nitrophenylchinolin bildet ein zerfliessliches, leicht lösliches schwefelsaures Salz, während das  $\beta$ -Nitrophenylchinolin ein in der Kälte ziemlich schwer lösliches, in Tafeln krystallisirendes schwefelsaures Salz bildet.

Die Portion B, sowie die von  $\alpha$ -Nitrophenylchinolin getrennte Portion A werden deshalb einzeln für sich in wenig heisser, verdünnter Schwefelsäure gelöst. Das sich in Tafeln ausscheidende Salz wurde mehrmals aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt und dann schliesslich die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt, woraus sie sich besonders beim Kratzen mit einem Glasstabe in farblosen schweren Nadeln vom Schmelzpunkt  $117-118^\circ$  abscheidet.

Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_2$	Gefunden
C 72.00	71.78 pCt.
H 4.00	4.51 „
N 11.2	11.14 „

$\beta$ -Nitrophenylchinolin ist eine starke Base und enthält die Nitrogruppe im Phenylrest (vide  $\beta$ -Phenolchinolin).

Es löst sich leicht in Alkohol, sehr schwer dagegen in Aether. Die Lösungen der Salze fluoresciren nicht mehr, wie dies beim Py-3-Phenylchinolin der Fall ist.

Das salpetersaure Salz bildet farblose, amorphe Flocken, die wenig in kaltem, viel mehr in heissem Wasser löslich sind.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in farblosen Tafeln: das salzsaure Salz ist leicht löslich.

**Py-3- $\gamma$ -Nitrophenylchinolin,  $C_{15}H_{10}N_2O_2$ .**

Die oben erwähnten schwefelsauren Mutterlaugen werden mit Natronlauge versetzt, wobei eine Base in zähen Flocken ausfällt. Nach dem Abfiltriren wird der sehr zähe Rückstand mit wenig Aether wiederholt gewaschen. Dadurch entfernt man das zähe, weniger basische Product — das möglicher Weise ein viertes Mononitroproduct ist — und es hinterbleibt als körnige, harte Masse das  $\gamma$ -Nitrophenylchinolins, welches dann leicht rein erhalten wird durch mehrmaliges Umkrystalli-

siren aus wenig absolutem Alkohol. Beim Kratzen mit einem Glasstab bekommt man es in tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 135°.

Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_2$	Gefunden
C 72.00	71.73 pCt.
H 4.00	4.47 „
N 11.20	11.37 „

Das  $\gamma$ -Nitrophenylchinolin ist ebenfalls noch stark basisch; es löst sich leicht in Alkohol, schwer dagegen in Aether.

Die Salze sind meistens, besonders das salzsaure und schwefelsaure, leicht löslich. Das salpetersaure Salz löst sich leicht in heissem Wasser: beim Kratzen mit einem Glasstab fällt es aus, in der Kälte, in schweren, anscheinend rhombischen Tafeln.

Die Stellung der Nitrogruppe bleibt unbestimmt, da der Körper in sehr geringer Menge entsteht und deshalb weitere Versuche vorläufig unmöglich waren. Durch Reduction entsteht ein bei 115° schmelzendes Amidoprodukt, welches in ein bei 205° schmelzendes Oxyprodukt übergeführt werden konnte. Letzteres bildet ein prächtiges, in gelben Nadeln krystallisirendes, schwer lösliches Schwefelsäuresalz.

#### Py-3- $\alpha$ -Amidophenylchinolin, $C_9H_8N-C_6H_4NH_2$ .

Das  $\alpha$ -Nitrophenylchinolin lässt sich glatt reduciren auf folgende Weise:

1 Theil Substanz wird in wenig concentrirter Salzsäure gelöst und dazu werden 2.7 Theile Zinnchlorür ( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ), ebenfalls in concentrirter Salzsäure gelöst, hinzugesetzt. Es fällt das Zinndoppelsalz des Nitroproductes in gelben Krystallen aus, die sich dann beim Erwärmen lösen, und sehr bald darauf beginnt schon in der Siedhitze das Zinndoppelsalz des Amidoderivats in schwach gelblichen Nadeln auszufallen. Dasselbe ist leicht löslich in kaltem Wasser, beinahe vollständig unlöslich dagegen in kalter concentrirter Salzsäure.

Man filtrirt das Zinndoppelsalz ab und giesst dann die wässrige Lösung desselben langsam in kalte, verdünnte Natronlauge, wodurch die freie Amidobase sich in farblosen Flocken ausscheidet. Zur Reinigung wurde dieselbe aus verdünntem oder absolutem Alkohol umkrystallisirt, woraus man sie in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 150° erhält.

Die Analyse der bei 110° g getrockneten Substanz ergab:

Ber. für $(C_{15}H_{12}N_2)$	Gefunden
C 81.82	81.63 pCt.
H 5.45	5.85 „

Das Py-3- $\alpha$ -Amidophenylchinolin löst sich sehr leicht in heissem Alkohol und auch in Benzol und Chloroform auf. In Aether ist es sehr schwer löslich und zeigt blau-violette Fluorescenz. Es ist ein beständiger Körper, der unzersetzt flüchtig ist.

Es bildet einfach und zweifach saure Salze, wovon die letzteren farblos, die ersteren aber eine intensiv gelbe Farbe, sowie starkes Färbevermögen besitzen.

Das einfach schwefelsaure Salz ist orangegelb gefärbt und leicht löslich. Beim Eindampfen scheidet es sich als gelbes Oel aus. Es färbt Wolle orangegelb. Die Farbe verschwindet bei Zusatz von concentrirtem Ammoniak: beim Verdünnen mit Wasser aber tritt die gelbe Farbe wieder auf. Das einfachsaure Jodwasserstoffsaltz krystallisirt in gelben Nadeln, ist leicht löslich in heissem Wasser und färbt Wolle gelb.

Das zweifachsaure Platinsaltz krystallisirt aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser in gelben prismatischen Nadeln. Von den zweifachsauren Salzen sind die salzsauren und schwefelsauren leicht löslich. Chromsäure und verdünnte Schwefelsäure giebt einen braunen, flockigen Niederschlag, der kaum in heissem Wasser löslich ist und selbst bei längerem Kochen mit überschüssigem Kaliumbichromat anscheinend unverändert bleibt. Da der Körper überhaupt auffallend beständig gegen Oxydationsmittel ist, so zogen wir es vor, das entsprechende Phenol zu oxydiren.

#### Py-3- $\beta$ -Amidophenylchinolin, $C_9H_6N \cdot C_6H_4NH_2$ .

Zur Reduction von  $\beta$ -Nitrophenylchinolin verfährt man genau ebenso, wie bei dem soeben beschriebenen  $\alpha$ -Amidoderivat.

Das Zinndoppelsaltz des  $\beta$ -Nitroderivats ist leicht löslich, und es fällt nicht aus, wenn die salzsauren Lösungen nicht sehr concentrirt sind. Beim Erwärmen tritt Reduction ein, unter Ausscheidung des in concentrirter Salzsäure so gut wie vollständig unlöslichen Zinndoppelsalzes in schwach gelblichen, spiessigen Nadeln. Dasselbe wird in Wasser gelöst und in kalte Natronlauge eingetragen, wobei die freie Base sich in farblosen Flocken ausscheidet.

Zur Reinigung werden sie in absolutem Alkohol gelöst, worin sie selbst in der Wärme schwer löslich ist. Beim Stehenlassen scheiden sich dann schwach gelbliche, leicht messbare, vierseitige Prismen vom Schmelzpunkt  $198^{\circ}$  aus.

Die Analyse der bei  $110^{\circ}$  getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$	Gefunden
C	81.82	81.66 pCt.
H	5.45	5.78 »

Das  $\beta$ -Amidophenylchinolin ist unzersetzt flüchtig. Es löst sich ziemlich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol und Benzol, und nur spurenweise in Aether. Die ätherischen Lösungen zeigen eine charakteristische, blau-violette Fluorescenz.

Wie das isomere  $\alpha$ -Amidoproduct bildet es farblose, zweifachsaure Salze und intensiv gelb gefärbte einfach saure Salze, die ebenfalls ein starkes Färbvermögen besitzen und Wolle gelb färben.

Das zweifachsaure Platinsalz löst sich kaum in heissem Wasser, dagegen krystallisirt es aus concentrirter Salzsäure in gelben, gruppirten Prismen.

Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure greifen es leicht unter Oxydation an.

#### Py-3- $\alpha$ -Phenolchinolin, $C_9H_6N \cdot C_6H_4OH$ .

Zur Ueberführung in das Phenolchinolin wird der Amidokörper in viel verdünnter Schwefelsäure gelöst und zu der gekühlten Lösung etwa  $1\frac{1}{4}$  mal die berechnete Menge salpetrigsaures Natron hinzusetzt. Nachher wird einige Zeit gekocht und beim Erkalten fällt das in kaltem Wasser und verdünnten Säuren sehr schwer lösliche schwefelsaure Salz des Phenols in gelben Tafeln aus. Die Mutterlaugen enthalten ein in sehr geringer Menge entstehendes, rothes Nebenproduct und auch etwas Phenolchinolin, das sich in wenig Natronlauge löst, während das rothe Product unlöslich bleibt.

Zur Reinigung des Phenols ist das schwefelsaure Salz sehr geeignet, es wird mehrmals aus Wasser umkrystallisiert unter Zusatz von Thierkohle.

Man löst das gereinigte Salz in wenig Natronlauge, beim Einleiten von Kohlensäure fällt das  $\alpha$ -Phenolchinolin völlig farblos aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bekommt man es rein in platten Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt  $243^\circ$ .

Die Analyse der bei  $110^\circ$  getrockneten Substanz ergab:

	Ber. für $C_{15}H_{11}NO$	Gefunden
C	81.45	81.58 pCt.
H	4.93	5.42 »

Das  $\alpha$ -Phenolchinolin ist sehr beständig und völlig unzersetzt flüchtig. Es löst sich in fixen Alkalien und in Säuren mit gelber Farbe.

In Alkohol und Chloroform ist es leicht löslich, sehr schwer dagegen in Benzol und kaum in Aether.

Das schwefelsaure Salz bildet gelbe Tafeln, leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem. Das salzsaure Salz, glänzende Blättchen, ist leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser löslich.

Das Natron- oder Kali-Salz fällt aus durch Zusatz von wenig überschüssiger Natron- oder Kalilauge in farblosen glänzenden Blättchen die sich mit gelber Farbe auflösen.



Das Platin-Salz bildet haarfeine gelbe Nadeln die leicht löslich sind in concentrirter Salzsäure.

Py-3- $\beta$ -Phenolchinolin,  $C_9H_6N \cdot C_6H_4OH$ .

Zur Ueberführung von  $\beta$ -Amidophenylchinolin in das entsprechende Phenol verfährt man genau wie beim isomeren  $\alpha$ -Derivat.

In diesem Falle bildet sich kein Nebenproduct, und das in kaltem Wasser und verdünnten Säuren schwer lösliche schwefelsaure Salz fällt in glänzenden gelben platten Nadeln aus.

Zur Reinigung wird dasselbe aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkoble umkrystallisirt, und darauf in Natronlauge gelöst; durch Einleiten von Kohlensäure fällt das Phenol völlig farblos aus und ist so, wenn getrocknet, schwach elektrisch. Es löst sich schwer in Alkohol, woraus man es durch Zusatz von Wasser in körnigen wenig deutlichen Krystallen bekommt, die vollkommen unzersetzt flüchtig sind und bei  $235^\circ$  schmelzen.

Die bei  $110^\circ$  getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für $C_{15}H_{11}NO$	Gefunden
C 81.45	81.30 pCt.
H 4.93	5.29 »

Das  $\beta$ -Phenolchinolin löst sich mit gelber Farbe in fixen Alkalien und in Säuren.

In Gegensatz zu dem  $\alpha$ -Phenol wird das Natron resp. das Kalisalz durch überschüssige Natron- resp. Kalilauge nicht krystallinisch ausgefällt, sondern es entsteht bloß zuletzt eine Trübung. Das Phenol ist schwer löslich in Alkohol, Essigäther und Chloroform und kaum löslich in Aether.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in spiessigen glänzenden gelben Nadeln, das salzsaure Salz in gelben gruppirten Tafeln, die ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich sind.

Oxydation von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phenolchinolin zu Cinchoninsäure.

1 Theil Phenol wurde mit wenig verdünnter Schwefelsäure übergossen und in einem Kölbchen über freiem Feuer erhitzt. Durch einen Tropftrichter lässt man langsam eine Lösung von  $4\frac{1}{2}$  Theilen Chromsäure in 90 cem verdünnter Schwefelsäure (ca. 1:10) hinzufliessen.

Jeder Tropfen Chromsäure verursacht zuerst die Ausscheidung des gelben chromsauren Salzes des Phenols, welches sich dann rasch auflöst in der Hitze. Man setzt darauf Wasser hinzu und fällt Chromsäure und Chromoxyd und überschüssige Schwefelsäure aus durch Zusatz von Barytwasser. Beim Eindampfen des Filtrats und

Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure fällt auf Zusatz von Kupfervitriol (etwas weniger als die berechnete Menge) das cinchoninsaure Kupfer (nebst schwefelsaurem Baryt) in prächtigen veilchenblauen schweren Tafeln aus. Dasselbe wurde heiss mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und beim Eindampfen des Filtrats scheidet sich die freie Cinchoninsäure in caffenartigen Krystallen aus. Beim Lösen in viel Wasser und freiwilligem Verdunstenlassen bekommt man die Cinchoninsäure in farblosen Prismen, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten und sehr leicht messbar sind.

Hr. Dr. W. Muthmann hatte die Freundlichkeit, die aus den beiden Phenolchinolinen erhaltenen Krystalle von Cinchoninsäure zu messen und fand dieselben vollkommen identisch mit einer 2 Moleküle Krystallwasser enthaltenen Säure, welche durch Oxydation von Cinchonin mit Chromsäure erhalten worden war. Da diese Messungen ganz abweichen von den früher publicirten Messungen von Ditscheiner, so werden die Resultate der krystallographischen Untersuchung der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Cinchoninsäure, die nochmals analysirt wurde, in einer besonderen Notiz mitgetheilt werden.

In Krystallform, Schmelzpunkt sowie den charakteristischen chemischen Eigenschaften namentlich des Kupfer- und Platinsalzes zeigten die Cinchoninsäuren aus den beiden Phenolchinolinen sowohl unter sich wie auch mit der aus Cinchonin gewonnenen Säure vollständige Uebereinstimmung.

Was die Ausbeute bei der Oxydation der beiden Phenolchinoline betrifft, so bildet die Cinchoninsäure das Hauptproduct, etwa 30 pCt. der theoretischen Ausbeute bei Anwendung von 0.2 bis 0.4 g Substanz.

#### Verhalten der beiden Py-3-Phenolchinoline in der Kalis- schmelze.

Py-3-*a*-Phenolchinolin wurde mit der zehnfachen Menge Aetzkali und etwas Wasser geschmolzen, bis eine Probe beim Fälln mit Schwefelsäure und Zusatz von Soda zum heissen Filtrat keinen Niederschlag von unverändertem Phenol mehr hervorruft.

Bei Zusatz von Wasser und Eingiessen in heisse verdünnte Schwefelsäure fällt ein sehr voluminöser, farbloser, flockiger Niederschlag aus, der wie Thonerdehydrat aussieht und in heisser verdünnter Schwefelsäure vollständig unlöslich ist und so leicht von etwas unverändertem Phenol getrennt werden kann. Der Niederschlag wurde in Natronlauge gelöst und durch Kohlensäure der Körper wieder in farblosen, körnigen Krystallen gefällt. Der Körper besitzt gar keine basischen Eigenschaften mehr, löst sich sehr schwer in allen Lösungsmitteln, am leichtesten in Eisessig und spurenweise in Alkohol, woraus er in Blättchen krystallisirt.

Die Analyse der sehr schwer verbrennlichen, aschenfreien, stickstoffhaltigen Substanz, welche bei  $317^{\circ}$  noch nicht schmolz und bei  $140^{\circ}$  getrocknet wurde, gab Zahlen, die nur annähernd für ein Phenoloxychinolin stimmten.

Die Zahlen für Kohlenstoff variirten von  $1\frac{1}{2}$  bis 3 pCt. unter den berechneten. Die Ausbeute bei der Schmelze ist eine gute — 70—80 pCt.

#### Py-3- $\beta$ -Phenoloxychinolin, $C_9H_6NO \cdot C_6H_4OH$ .

Das Py-3- $\beta$ -Phenolchinolin wurde genau wie das  $\alpha$ -Derivat mit der zehnfachen Menge Aetzkali geschmolzen, bis eine Probe beim Füllen mit Schwefelsäure und Zusatz von Soda zum heissen Filtrat keinen Niederschlag hervorruft. Die Erscheinungen bei der Schmelze sind genau wie beim  $\alpha$ -Phenolderivat und es tritt kein Geruch nach Chinolin auf.

Beim Lösen in Wasser und Eingiessen in heisse, verdünnte Schwefelsäure fällt ein flockiger Niederschlag aus, der heiss filtrirt wird, in Natronlauge gelöst und durch Kohlensäure wieder ausgefällt wird in schweren, körnigen, farblosen Krystallen.

Zur Reinigung werden dieselben in wenig absolutem Alkohol gelöst und beim Einengen oder auf Zusatz von Wasser fällt der Körper aus in schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt  $305^{\circ}$ .

Die Analyse der bei  $140^{\circ}$  getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_{15}H_{11}NO_2$	Gefunden
C 75.95	75.57 pCt.
H 4.64	5.10 „

Das  $\beta$ -Phenoloxychinolin, welches wahrscheinlich ein  $\beta$ -Phenolcarbostyryl<sup>1)</sup> ist, ist zum Theil unzersetzt sublimirbar und besitzt keine basische Eigenschaften mehr. Es löst sich leicht in Eisessig und Alkohol, schwer in Essigäther. Die Ausbeute ist 70 bis 80 pCt.

Die Aehnlichkeit der beiden Phenolchinoline mit dem Apocinchen einerseits sowie der bei der Kalischmelze erhaltenen Phenoloxychinoline mit dem Oxyapocinchen anderseits ist schon hervorgehoben worden.

#### Py-3-B- $\alpha$ -Dichinolyl.

5 Theile  $\alpha$ -Amidophenylchinolin,  $17\frac{1}{2}$  Theile Glycerin, 15 Theile concentrirter Schwefelsäure, 3 Theile Nitrobenzol wurden in einem Kolben unter Rückfluss vier Stunden lang auf  $170$ — $190^{\circ}$  erhitzt. Zuerst tritt eine ziemlich lebhaft Reaction ein. Nach Zusatz von viel Wasser und Abfiltriren von ungelöst bleibenden Verunreinigungen

<sup>1)</sup> Koenigs und Körner, diese Berichte XVII, 2157.

wird die saure Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann mit wenig salpetrigsaurem Natron behandelt. Beim Eingiessen in Natronlauge fällt eine sehr dunkel gefärbte weiche harzige Masse aus, die sich zusammenballt und nach einigem Stehen von der Flüssigkeit getrennt werden kann. Sie wird mit Wasser gewaschen und dann in absolutem Alkohol gelöst, wobei durch Zusatz von viel Aether, amorphe, dunkle, flockige Verunreinigungen ausfallen. Dieses Verfahren wird wiederholt, bis die alkohol-ätherische Lösung nur eine schwach gelbe Farbe besitzt; dann wird eine alkoholische Lösung von concentrirter Schwefelsäure hinzugesetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr erfolgt. So fällt das schwefelsaure Salz in gelblichen Flocken aus, die abfiltrirt und in wenig Wasser gelöst werden. Bei Zusatz von Salpetersäure fällt das salpetersaure Salz in compacten Krystallen aus. Dasselbe löst sich sehr leicht in heissem Wasser, weniger leicht in kaltem und ist unlöslich in absolutem Alkohol. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wenig Wasser unter Zusatz von Thierkohle und Auskochen mit Alkohol bekommt man das Salz beinahe ganz farblos.

Beim Zersetzen desselben mit Natronlauge fällt die freie Base zunächst ölig aus und nach langem Kratzen mit einem Glasstab wird sie fest. Sie wurde in Benzol gelöst und beim Verdunstenlassen der getrockneten Lösung über Schwefelsäure krystallisirt die Base aus in grossen messbaren Krystallen, die mit wenig Benzol und Aether gewaschen wurden.

Die schwach gelblichen Krystalle werden beim Zerreiben vollständig farblos und besitzen den Schmelzpunkt  $122^{\circ}$ .

Beim Trocknen auf  $110-115^{\circ}$  verlor die Substanz Nichts an Gewicht und ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

Ber. für $C_{18}H_{12}N_2$	Gefunden
C 84.38	84.11 pCt.
H 4.68	4.81 >
N 10.94	11.27 >

Das Py-3-B- $\alpha$ -Dichinolyl ist unzersetzt flüchtig und eine starke Base, deren Salze unzersetzt aus Wasser krystallisiren.

Der Entstehung nach kann ihm eine von vier möglichen Formeln zukommen, Py-3-B 1, 2, 3 oder 4-Dichinolyl.

Es löst sich äusserst leicht in Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol, Essigäther, sehr schwer dagegen in Aether.

Das schwefelsaure Salz ist zerfliesslich in Wasser, unlöslich dagegen in Alkohol und bildet aus Alkohol gefällt völlig farblose Flocken.

Die meisten Salze mit Säuren sind leicht löslich. Charakteristisch sind folgende:

**Salpetersaures Salz;** farblose compacte Kügelchen, sehr leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol.

**Platindoppelsalz,**  $C_{18}H_{12}N_2(2HCl)PtCl_4$ , ist vollständig unlöslich in heissem Wasser, löslich dagegen in concentrirter Salzsäure, woraus man es in gut ausgebildeten körnigen Krystallen bekommt. Es enthält kein Krystallwasser. Eine Platinbestimmung ergab:

Ber. für $C_{18}H_{12}N_2(2HCl)PtCl_4$	Gefunden
Pt 29.23	29.24 pCt.

**Pikrinsaures Salz,** fällt aus alkoholischer Lösung in körnigen schweren Krystallen, die sehr schwer löslich in heissem Alkohol, in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich sind.

Es schmilzt bei 264°.

Durch Stehenlassen der Base mit Methylalkohol und Jodmethyl entsteht ein in heissem Wasser leicht lösliches und in gelben Nadeln krystallisirendes Jodmethylat, welches Krystallwasser enthält und mit deren Studium wir eben beschäftigt sind.

### Py-3-B- $\beta$ -Dichinolyl.

2 g  $\beta$ -Amidophenylchinolin, 7 g Glycerin, 6 g concentrirte Schwefelsäure, 12 g Nitrobenzol wurden in einem Kolben unter Rückfluss vier Stunden auf 170—190° erhitzt. Es tritt anfangs lebhafte Reaction ein. Die Reinigungsmethode ist ganz entsprechend der so eben beschriebenen des Py-3-B- $\alpha$ -Dichinolyls — Zusatz von Wasser, Filtriren, Ausziehen der sauren Lösung mit Aether und Behandlung mit salpetrigsaurem Natron.

Beim Alkalisiren fällt die Base als schwarze, weiche, harzige Masse aus, die mit Wasser gewaschen wurde, dann in Alkohol gelöst und durch Zusatz von viel Aether von dunklen amorphen Verunreinigungen befreit wurde. Dies wird wiederholt, bis die alkoholisch-ätherische Lösung eine schwach gelbe Farbe hat; nach Abdestilliren des Alkohols und Aethers wird der Rückstand mit wenig verdünnter Salpetersäure übergossen, wobei das in kaltem Wasser nicht leicht lösliche salpetersaure Salz ausfällt. Dasselbe wird wiederholt aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und nach dem Auskochen mit Alkohol, worin es unlöslich ist, stellt es farblose compacte Krystalle dar. Beim Zersetzen derselben mit Natronlauge fällt die Base immer zunächst ölig aus und wird oft erst nach tagelangem Stehen und wiederholtem Kratzen mit einem Glasstab fest. Beim Lösen in Benzol und freiwilligem Verdunstenlassen der getrockneten Lösung über Schwefelsäure krystallisirt die Base in farb-

losen, tafelartigen, messbaren Krystallen aus vom Schmelzpunkt 116 bis 117°. Beim Trocknen auf 110—115° verlor die Substanz nichts an Gewicht und ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{18}H_{12}N_2$	Gefunden
C	84.38	83.75 pCt.
H	4.68	4.93 „
N	10.94	10.90 „

Das Py-3-B- $\beta$ -Dichinolyl ist unzersetzt flüchtig und eine starke Base, deren Salze unzersetzt aus Wasser krystallisiren. Ihrer Entstehung nach kann ihr eine von vier möglichen Formeln zukommen: Py-3-B 1, 2, 3 oder 4-Dichinolyl.

Es löst sich äusserst leicht in Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol und Essigäther, sehr schwer dagegen in Aether.

Die meisten Salze sind leicht löslich. Charakteristisch sind folgende:

Salpetersaures Salz; farblose, warzenartige Kügelchen, sehr leicht in heissem Wasser, kaum löslich in Alkohol.

Schwefelsaures Salz, gefällt aus alkoholischer Lösung, bildet farblose, körnige Krystalle, die zerfliesslich in Wasser sind.

Platindoppelsalz,  $C_{18}H_{12}N_2(2HCl)PtCl_4$ , ist unlöslich in heissem Wasser, löslich in concentrirter Salzsäure, woraus es in gelben, spiessigen Nadeln krystallisirt. Es enthält kein Krystallwasser. Eine Platinbestimmung ergab:

	Ber. für $C_{18}H_{12}N_2(2HCl)PtCl_4$	Gefunden
Pt	29.23	29.20 pCt.

Pikrinsaures Salz, fällt aus alkoholischer Lösung in sehr voluminösen Flocken, die sehr schwer in heissem Alkohol löslich, in kaltem Alkohol unlöslich sind. Es schmilzt bei 248°.

Der Uebersichtlichkeit halber stellen wir die Haupteigenschaften der von uns dargestellten isomeren Derivate des Py-3-Phenylchinolins in der folgenden Tabelle zusammen, wobei wir noch darauf aufmerksam machen wollen, dass die Bezeichnungen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  rein willkürlich gewählt sind.

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Mononitro, $C_{15}H_{10}N(NO_2)$	Schmp. 187° in Alkohol schwer löslich Salze, schwer löslich	Schmp. 117—118° in Alkohol leicht löslich $H_2SO_4$ Salz, schwer löslich	Schmp. 135° in Alkohol leicht löslich $H_2SO_4$ Salz, leicht löslich
Amido, $C_{15}H_{10}N(NH_2)$	Schmp. 150° Blättchen, leicht in Alkohol löslich, schwer oxydirbar	Schmp. 198° Prismen, sehr schwer in Alkohol löslich, leicht oxydirbar	Schmp. 115°
Oxy, $C_{15}H_{10}N(OH)$	Schmp. 243° Nadeln oder Prismen $H_2SO_4$ Salz, Tafeln, giebt Cinchoninsäure	Schmp. 235° $H_2SO_4$ Salz, platten Nadeln, giebt Cinchoninsäure	Schmp. 205° $H_2SO_4$ Salz, gelbe, feine Nadeln ?
Phenoloxychinolin $C_6H_5O.N.C_6H_4$ OH	Schmp. über 317° Blättchen (aus Alko- hol), sehr schwer löslich in Alkohol	Schmp. 305° Nadeln (aus Alko- hol), leicht lös- lich in Alkohol	
Py-3-B-Dichino- lyle, $C_{18}H_{12}N_2$	Schmp. 122° Pikrat, schwere Krystalle, Schmp. 264°	Schmp. 116—117° Pikrat, voluminöse Flocken, Schmp. 248°	

München, den 1. März 1887.

### 135. W. Muthmann und J. U. Nef: Notiz über die Cinchonin- säure.

(Eingegangen am 3. März.)

Gelegentlich der Arbeit über Py-3-Phenyl-chinolin erhielt der eine von uns in Gemeinschaft mit W. Königs durch Oxydation von zwei isomeren Phenolchinolinen-Producte, welche ihrer Entstehung und ihrem chemischen Verhalten nach mit der Cinchoninsäure identisch sein mussten.

Bei der kristallographischen Untersuchung, die im mineralogischen Institut des Herrn Prof. Groth hier ausgeführt wurde, stellte sich jedoch heraus, dass ihre Form von der in der Literatur für Cinchonin-