

Mittheilungen.

387. W. La Coste und Fr. Valeur: Zur Charakteristik der α -Chinolinindisulfonsäure.

(Eingegangen am 1. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie schon früher¹⁾ bemerkt, lässt sich durch Schmelzen von α -chinolindisulfonsaurem Kalium mit dem fünffachen Gewicht Aetzkali oder Aetznatron das α -Dioxychinolin, $C_9H_5N(OH)_2$, darstellen. Sobald die Reaction, welche die Bildung der α -Oxychinolinsulfonsäure²⁾ zur Folge hat, beendet ist, steigert man die Temperatur möglichst rasch und rührt fortwährend die Schmelze gut um. Letztere beginnt bei 180° C. wieder flüssig zu werden und nimmt über 200° C. eine braune Farbe an, die mit dem Steigen der Temperatur und dem Flüssigwerden der Masse immer dunkler wird. Bei 260° C. fängt die Schmelze an zu schäumen und verändert sich jetzt nicht mehr, wenn man sie weiter bis auf 280° C. und darüber hinaus erhitzt.

Man unterbricht daher am zweckmässigsten den Process bei 260° C., lässt die Schmelze abkühlen, löst sie in Wasser und verdünnt die Lösung so weit, dass sie erforderlichen Falles sich gut filtriren lässt. Bleibt dieselbe klar, so kann man sie, wie unten gezeigt werden wird, gleich weiter verarbeiten; scheidet sich aber ein aus dunkeln Flocken bestehender Körper ab, so rührt dieser von Verunreinigungen aus dem angewandten chinolindisulfonsauren Kalium her und muss zunächst entfernt werden.

Die klare braune Lösung, welche das Dioxychinolin als leicht lösliches Kaliumsalz enthält, wird durch Schwefelsäure zersetzt. Nach einiger Zeit ist ein grosser Theil des Alkalisulfats auskrystallisirt, welches herausgenommen wird. Neutralisirt man die schwefelsaure Lösung mit Natriumcarbonat, so fällt die freie Chinolinbase in Flocken aus und kann durch Schütteln mit Aether leicht ausgezogen werden. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das Dioxychinolin als farblos krystallinischer Körper, der sich an der Luft rasch oxydirt und gelb bis roth färbt. Die Base ist in Aether, Alkohol und Säuren leicht, in Benzol schwer löslich und krystallisirt aus letzterem in anscheinend kurzen Säulen, in Chlorform und Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich, in Wasser und Alkalien unlöslich; sie schmilzt bei

¹⁾ Diese Berichte XIX, 997.

²⁾ Diese Berichte I, 100.

130—136° C. Die Analyse derselben wurde früher (diese Berichte XIX, 998) gegeben.

Salzsaures α -Dioxychinolin, $C_9H_5N(OH)_2 \cdot HCl + H_2O$

wird erhalten durch Schütteln einer ätherischen Lösung von α -Dioxychinolin mit Salzsäure und Eindampfen der so erhaltenen salzsauren Lösung auf dem Wasserbade als Krusten von gelb gefärbten, kurz säulen- oder tafelförmigen Kryställchen. Das Salz ist in Wasser leicht, in starkem Alkohol sowie in Säuren schwer löslich, in Aether, Benzol und Chloroform unlöslich; es schmilzt bei 254—256° C. unter theilweiser Zersetzung.

Analyse:

2.652 g verloren bei 110° C. 0.2265 g = 8.54 pCt. Wasser; berechnet 8.35 pCt. 0.1717 g wasserhaltiges Salz gaben 0.1142 g Chlorsilber = 16.45 pCt. Chlor; berechnet 16.45 pCt. 0.2158 g wasserhaltiges Salz gaben 0.1438 g Chlorsilber = 16.48 pCt. Chlor; berechnet 16.45 pCt. 0.2872 g lufttrocknes Salz lieferten 0.1266 g Wasser und 0.529 g Kohlensäure = 4.91 pCt. Wasserstoff und 50.23 pCt. Kohlenstoff; berechnet 4.65 pCt. Wasserstoff und 50.11 pCt. Kohlenstoff.

Salzsaures α -Dioxychinolin-Platinchlorid,



Zur Darstellung dieses Körpers versetzt man eine wässrige Lösung des salzsauren α -Dioxychinolins in der Kälte mit Platinchlorid in geringem Ueberschuss; es entsteht sofort ein gelber krystallinischer Niederschlag, der sich bald absetzt, gut abfiltriren und wegen seiner Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln gut auswaschen lässt. Beim Erwärmen mit Wasser zersetzt sich das Salz in Folge der grossen Reductionsfähigkeit des Dioxychinolins und Platin scheidet sich aus.

Analyse:

0.554 g verloren bei 110° C. 0.027 g = 4.87 pCt. Wasser; berechnet 4.69 pCt. 0.5103 g wasserhaltige Substanz lieferten 0.1293 g = 25.34 pCt. Platin; berechnet 25.52 pCt. 0.3327 g wasserhaltige Substanz lieferten 0.0847 g = 25.46 pCt. Platin; berechnet 25.52 pCt. 0.2274 g getrocknete Substanz gaben 0.0607 g = 26.69 pCt. Platin; berechnet 26.62 pCt.

Pikrinsaures α -Dioxychinolin, $C_9H_5N(OH)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Pikrinsäure erzeugt in einer kalten wässrigen Lösung des salzsauren α -Dioxychinolins nach kurzer Zeit einen gelben krystallinischen Niederschlag, der sich in warmem Wasser löst und beim Erkalten in feinen gelben Nadeln krystallisirt. Die Verbindung ist in warmem Wasser und in Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Wasser, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich. Sie schmilzt bei 227—237° C. unter theilweiser Zersetzung.

Analyse:

0.2823 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.0693 g Wasser und 0.4759 g Kohlensäure = 2.73 pCt. Wasserstoff und 45.98 pCt. Kohlenstoff; berechnet 2.57 pCt. Wasserstoff und 46.13 pCt. Kohlenstoff.

Dibenzoyl- α -Dioxychinolin, $C_9H_5N(O \cdot C_7H_5O)_2$.

Um diese Verbindung darzustellen erwärmt man getrocknetes salzsaures α -Dioxychinolin mit Benzoylchlorid einige Stunden lang am Rückflusskühler, behandelt das Reactionsproduct, welches aus einem hellbraunen Oel besteht, mit verdünnter Natronlauge, bis alles überschüssige Benzoylchlorid zersetzt ist, filtrirt dann den ausgeschiedenen Körper ab und wäscht denselben mit kaltem Wasser aus. Darauf löst man ihn in warmem Alkohol, behandelt die Lösung mit Thierkohle, filtrirt und versetzt das noch warme Filtrat mit Wasser, bis eine bleibende Trübung entsteht, filtrirt wieder und lässt dann erkalten. Man erhält so die Verbindung in feinen weissen Nadeln, die in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, in Wasser und Alkalien dagegen unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 130—134° C.

Analyse:

0.230 g Substanz lieferten 0.0975 g Wasser und 0.632 g Kohlensäure, entsprechend 4.29 pCt. Wasserstoff und 74.94 pCt. Kohlenstoff; berechnet 4.07 pCt. Wasserstoff und 74.80 pCt. Kohlenstoff.

Es ist mittels dieses Körpers der Nachweis der zwei Hydroxylgruppen im Dioxychinolin geliefert.

Monacetyl- α -Dioxychinolin, $C_9H_5N \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix} \cdot C_2H_5O$.

Gut getrocknetes salzsaures α -Dioxychinolin wird mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohr während 12 Stunden bei 180° C. erhitzt. Der flüssige Röhreninhalt wird in ein Kölbchen gegossen und das überschüssige Säurechlorid abdestillirt; es hinterbleibt dann ein dickes Oel, das beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Man löst das Product in Wasser und schüttelt mit Aether, welcher aus saurer Lösung die reine Verbindung aufnimmt; der Aether wird abdestillirt und der Rückstand in wenig warmem Wasser gelöst; beim Erkalten krystallisirt der Körper in feinen weissen Nadeln. Aus Alkohol scheidet er sich mit gelblicher Farbe körnig krystallinisch aus. Er ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich und schmilzt bei 115°—117° C.

Analyse:

0.1823 g gaben 0.0761 g Wasser und 0.436 g Kohlensäure entsprechend 4.65 pCt. Wasserstoff und 65.22 pCt. Kohlenstoff; berechnet 4.43 pCt. Wasserstoff und 65.03 pCt. Kohlenstoff.

Eine diacetylrte Verbindung konnte bis jetzt nicht dargestellt werden.

Monomethyl- α -Dioxychinolin, $\text{C}_9\text{H}_5\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \cdot \text{CH}_3$.

Auch Methyljodid wirkt schwer auf α -Dioxychinolin ein und diesem Umstand ist es wohl zuzuschreiben, dass das Alkyljodid, ähnlich wie das Acetylchlorid, zunächst ein Monosubstitutionsproduct erzeugt. Man erhält dasselbe, wenn man getrocknetes salzsaures α -Dioxychinolin in einem Kolben mit der berechneten Menge einer Lösung von Aetzkali in Methylalkohol zersetzt, das erforderliche Quantum Jodmethyl zufügt und am Rückflusskühler den Kolbeninhalt während 2 Stunden gelinde erwärmt. Nach beendeter Reaction destillirt man das überschüssige Methyljodid und den Methylalkohol ab, versetzt den Rückstand mit kaltem Wasser und so viel Schwefelsäure, dass sich derselbe eben auflöst, neutralisirt mit Natriumbicarbonat und schüttelt die Base mit Aether aus. Nach dem Entfernen des Letzteren hinterbleibt die Verbindung als dickes, gelbbraunes Oel, das beim Abkühlen nicht erstarrt. An der Luft verändert es sich und wird etwas dunkler, ist jedoch beständiger als das Dioxychinolin, löst sich in Aether etwas schwerer als Letzteres, ist ferner in starken Alkalien, Benzol, Chloroform, Alkohol und warmem Wasser löslich, in kaltem Wasser dagegen unlöslich. Mit Wasserdämpfen ist die Base nicht flüchtig.

Salzsaures Monomethyl- α -Dioxychinolin,

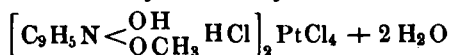


wird dargestellt durch Behandeln einer ätherischen Lösung der vorhergehenden Verbindung mit Salzsäure und Eindampfen der salzsauren Lösung bis auf ein kleines Volumen. Beim Erkalten krystallisirt der Körper zunächst in feinen gelben Nadeln aus; dieselben verwandeln sich dann beim Stehen in anscheinend säulenförmige Kryställchen. Von diesen zwei Modificationen ist Erstere wasserfrei und Letztere, welche zugleich die beständigere ist, wasserhaltig. Das Salz ist in Wasser leichter löslich als das salzsaure Dioxychinolin, besitzt aber ein grösseres Krystallisationsvermögen als dieses; es ist ferner in Alkohol schwer löslich, in Aether, Benzol und Chloroform unlöslich und schmilzt bei 255—259° C. unter theilweiser Zersetzung.

Analyse:

0.7872 g Substanz verloren bei 110° C. 0.0622 g = 7.90 pCt. Wasser; berechnet 7.84 pCt. 0.1862 g wasserhaltiges Salz gaben 0.1169 g Chlorsilber = 15.52 pCt. Chlor; berechnet 15.45 pCt. 0.183 g wasserfreie Substanz gaben 0.1255 g Chlorsilber = 16.54 pCt. Chlor; berechnet 16.76 pCt. 0.2532 g wasserfreie Substanz erzeugten 0.1105 g Wasser und 0.5274 g Kohlensäure, entsprechend 4.86 pCt. Wasserstoff und 56.81 pCt. Kohlenstoff; berechnet 4.74 pCt. Wasserstoff und 56.73 pCt. Kohlenstoff.

Salzsaures Monomethyl- α -Dioxychinolin-Platinchlorid,

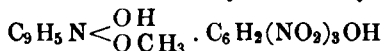


erhält man durch Versetzen einer Lösung des vorhergehenden Salzes mit Platinchlorid in der Kälte; es bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, der unter der Loupe betrachtet aus kurzen feinen Nadeln besteht und in Wasser fast unlöslich ist. Wie das Platinsalz des des Dioxychinolins, so wird auch diese Verbindung beim Erwärmen mit Wasser zersetzt.

Analyse:

0.2218 g verloren bei 130° C. 0.01 g = 4.51 pCt. Wasser; berechnet 4.53 pCt. 0.3228 g wasserhaltiges Salz lieferten 0.0798 g Platin = 24.72 pCt. Platin; berechnet 24.61 pCt. 0.2118 g getrocknetes Salz lieferten 0.0543 g Platin = 25.64 pCt. Platin; berechnet 25.64 pCt.

Pikrinsaures Monomethyl- α -Dioxychinolin,



wird dargestellt durch Versetzen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Monomethyl- α -Dioxychinolin mit Pikrinsäure. Die Verbindung krystallisirt in feinen gelben Nadeln, welche in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Wasser und Aether sowie in Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwer löslich und in Benzol unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 221—226° C.

Analyse:

0.1795 g Substanz erzeugten 0.0499 g Wasser und 0.3115 g Kohlensäure, entsprechend 3.10 pCt. Wasserstoff und 47.33 pCt. Kohlenstoff; berechnet 2.98 pCt. Wasserstoff und 47.50 pCt. Kohlenstoff.

Dimethyl- α -Dioxychinolin, $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{OCH}_3)_2$.

Aendert man das bei der Darstellung der monomethylirten Base besprochene Verfahren dahin ab, dass man zur Zersetzung des salzsauren α -Dioxychinolins, anstatt eine klare Auflösung von Aetzkali in Methylalkohol anzuwenden, die erforderliche Menge festes Aetzkali zunächst in sehr wenig Methylalkohol zu einem dicken Brei auflöst, hierzu das getrocknete und gepulverte Dioxychinolinsalz fügt, dann bis zur erfolgten Zersetzung auf dem Wasserbade erwärmt und zu dem vorher abgekühlten Brei das Jodmethyl giebt, so erhält man stets nur das Disubstitutionsproduct.

Nach beendetem Prozess destillirt man das überschüssige Methyljodid und den Alkohol ab, löst den Rückstand in schwefelsäurehaltigem Wasser und fällt die Base durch Natriumcarbonat aus. Sie wird mit Aether ausgeschüttelt und hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels als gelbbraunes Oel, welches ebenso wie das

Monomethyl- α -Dioxychinolin nicht mit Wasserdämpfen flüchtig ist und beim Abkühlen nicht erstarrt. Die Verbindung ist in Alkalien sowie in kaltem Wasser unlöslich, in warmem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich und ist an der Luft ziemlich beständig; sie bildet mit Säuren beständige Salze, welche sich von denen der Monomethylbase und des Dioxychinolins durch geringere Krystallisationsfähigkeit auszeichnen. Ferner unterscheidet sich diese Base von den früher beschriebenen durch geringes Reduktionsvermögen, indem sie erst nach längerem Erwärmen Metalllösungen verändert.

Salzsaures Dimethyl- α -Dioxychinolin,
 $C_9H_5N(OCH_3)_2HCl + H_2O$.

Durch Behandeln der ätherischen Lösung der Base mit wässriger Salzsäure kann diese Verbindung nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden, dieselbe hinterbleibt vielmehr nach dem Eindampfen der Lösung als dickes braunes Oel.

Leitet man dagegen Salzsäuregas in die ätherische Lösung, so scheidet sich das Salz als hellgelb gefärbter krystallisirter Körper aus. Derselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether-Alkohol sehr leicht löslich, in reinem Aether, Benzol und Chloroform unlöslich und schmilzt bei 262—266° C. zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

Analyse:

0.688 g Substanz verloren bei 120° C. 0.0496 g Wasser = 7.35 pCt. Wasser; berechnet 7.39 pCt. 0.4715 g wasserhaltiges Salz lieferten 0.2783 g Chlorsilber entsprechend 14.59 pCt. Chlor; berechnet 14.56 pCt. 0.2988 g wasserfreies Salz erzeugten 0.1467 g Wasser und 0.6406 g Kohlensäure = 5.46 pCt. Wasserstoff und 58.47 pCt. Kohlenstoff; berechnet 5.33 pCt. Wasserstoff und 58.53 pCt. Kohlenstoff.

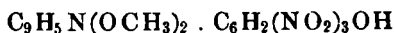
Salzsaures Dimethyl- α -Dioxychinolin-Platinchlorid,
 $[C_9H_5N(OCH_3)_2 \cdot HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$.

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes versetzt man eine wässrige Lösung des salzsauren Dimethyl- α -Dioxychinolins mit Platinchlorid in der Kälte, fügt etwas rauchende Salzsäure hinzu und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung. In der Regel scheidet sich die Verbindung, dunkelroth gefärbt, krystallinisch aus; sie lässt sich aber auch krystallisirt erhalten und bildet anscheinend monokline kurze Säulen mit zwei Querflächen.

Analyse:

0.519 g verloren bei 120° C. 0.0438 g Wasser = 8.44 pCt. Wasser; berechnet 8.38 pCt. 0.519 g wasserhaltiges Salz lieferten 0.1282 g Platin = 22.58 pCt. Platin; berechnet 22.54 pCt.

Pikrinsaures Dimethyl- α -Dioxychinolin,



erhält man als gelbe breite Nadeln, wenn man eine verdünnte warme Lösung von salzsaurem Dimethyl- α -Dioxychinolin mit Pikrinsäure in kleinem Ueberschuss versetzt und langsam erkalten lässt. Die Verbindung ist in kaltem Wasser und Alkohol, sowie in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, in Aether unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 102—104° C.

Analyse:

0.3 g Substanz gaben 0.091 g Wasser und 0.5586 g Kohlensäure, entsprechend 3.38 pCt. Wasserstoff und 50.78 pCt. Kohlenstoff; berechnet 3.25 pCt. Wasserstoff und 50.85 pCt. Kohlenstoff.

Dimethyl- α -Dioxychinolin-Methyljodid,



Es können durch Behandeln des salzsauren α -Dioxychinolins mit Aetzkali und Jodmethyl nur die bereits erwähnten Substitutionsproducte erhalten werden. Um das Jodmethyladditionsproduct darzustellen, muss man entweder eine ätherische Lösung von Dimethyl- α -Dioxychinolin oder, was noch bequemer ist, eine solche von α -Dioxychinolin mit der erforderlichen Menge Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre bei Wasserbadtemperatur während 18 Stunden erhitzen. Als dann giesst man den flüssigen Röhreninhalt, der nur aus Aether und Methyljodid besteht, aus und löst das ausgeschiedene, hellgelb gefärbte Product in heissem Alkohol. Fügt man nach kurzer Zeit zu dieser Lösung etwas Aether, so scheidet sich die Verbindung krystallinisch aus. Sie ist in Aether, Benzol und Chloroform unlöslich, in Säuren, Alkalien, sowie in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in dicken braunen anscheinend monoklinen Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 210—212° C.

Analyse:

0.2535 g der aus Aether-Alkohol ausgeschiedenen Substanz lieferten 0.1806 g Jodsilber = 38.49 pCt. Jod; berechnet 38.33 pCt.

Bei der Verbrennung gaben 0.2606 g Substanz 0.1044 g Wasser und 0.4145 g Kohlensäure = 4.45 pCt. Wasserstoff und 43.38 pCt. Kohlenstoff; berechnet 4.26 pCt. Wasserstoff und 43.51 pCt. Kohlenstoff.

Es mag hier noch bemerkt werden, dass bei einer Einwirkungs-dauer von weniger als 18 Stunden sich Körper bilden, welche den Analysen zufolge als Doppelverbindungen des Jodmethyladditionsproductes mit Dioxychinolin aufgefasst werden müssen. So wurde nach 6 Stunden ein Product erhalten, dem die Formel



zukommt. Dieselbe verlangt 25.78 pCt. Jod, 4.28 pCt. Wasserstoff und 51.22 pCt. Kohlenstoff; gefunden wurden 25.97 pCt. Jod, 4.41 pCt. Wasserstoff und 51.06 pCt. Kohlenstoff. Ferner hatte sich nach 12 Stunden eine Verbindung von der Formel



gebildet.

Die Analyse ergab 34.31 pCt. Jod, 4.46 pCt. Wasserstoff und 46.32 pCt. Kohlenstoff, was mit den berechneten Werthen: 34.18 pCt. Jod, 4.25 pCt. Wasserstoff und 46.07 pCt. Kohlenstoff übereinstimmt. Gegen Lösungsmittel verhalten sich diese Körper ähnlich wie das Methyljodidadditionsproduct, sie unterscheiden sich aber von letzterem sowohl durch die Farbe und Form, in der sie aus Alkohol krystallisiren — die erste Verbindung scheidet sich in kurzen, carmoisinrothen Nadelchen, die Zweite in breiten Nadeln von citronengelber Farbe aus — als auch durch ihre Schmelzpunkte, welche bezw. bei 207° C. und bei 170° C. liegen.

Mülheim a./R., im Mai 1887.

388. C. Schall: Dampfdichtebestimmungen hochsiedender Substanzen bei vermindertem Druck.

(Eingegangen am 2. Juni.)

Der beigegebene Apparat (s. Fig.) verdeutlicht die Anwendung des in der letzten Berichtigung angegebenen, neuen Princip. *A* ist die von V. Meyer seiner Zeit eingeführte Form eines Erhitzungskolbens, mit um die Hälfte verkürztem Hals. Durch schwach eingefettete Kautschuckschlauchstückchen (*h* und *i*) schliesst denselben eine kreisförmig gebogene Röhre, in welcher bei *i* ein centimeterlanges Röhrchen ruht. Dasselbe ist mit der geschmolzenen Substanz (wenn dieselbe fest) beschickt. Für 0.01 g wird der Rauminhalt von *A* am besten 150 cm betragen. Der Heizmantel *B* ist mit einem Stück Asbestpappe geschlossen. *D* stellt ein mit Quecksilber gefülltes geschlossenes Manometer vor (die Anwendung leichterer Substanzen, Oel nicht ausgeschlossen, im abgesperrten Schenkel etwas Luft). Dasselbe ist durch