

treten desselben mit der Darstellungsweise und der Untersuchungsmethode der gefärbten Säuren zusammenhangt, muss vorläufig dahingestellt werden. Es wäre jedoch möglich, dass die merkwürdige von Gernez¹⁾ gemachte Beobachtung, dass rothe rauchende Salpetersäure erst nach der Behandlung mit einem Tropfen Schwefelkohlenstoff die characteristischen Absorptionslinien des Stickstoffperoxyds zeigt, auf diesem Wege eine chemische Erklärung und Stütze erlangen würde.

Durch die Untersuchungen von Lösungen, die durch Einwirkung von reinem, flüssigem Stickstoffperoxyd auf Salpetersäuren verschiedener Concentration entstehen, hoffe ich der Frage nach der Constitution der gefärbten Salpetersäuren näher treten zu können.

Zürich. Chemisch-technisches Labor. des Polyt.

536. E. Böttiger: Ueber Diazo- und Hydrazinverbindungen der Chinolinbasen.

(Eingangen am 26. October.)

Durch die Publication des Herrn Dufton im Journal of the Chemical Society, Octoberheft 1891, pag. 752, werde ich zu folgenden Mittheilungen veranlasst. Hr. Dufton beschreibt das Orthochinolinhydrazin und einige Derivate desselben. Da ich bereits im August dieses Jahres ein Patent über die Darstellung der Chinolinhydrazine eingereicht habe, so glaube ich doch zum mindesten dasselbe Anrecht auf die Entdeckung dieser Körper zu haben und lasse daher in Kürze meine Beobachtung darüber folgen mit dem Versprechen, ausführlicher nach Abschluss der Studien über dieses grosse Gebiet zu berichten.

Im Gegensatz zu Hrn. Dufton muss ich zunächst bemerken, dass die Ausbenten des Ausgangsmaterials, des Orthonitrochinolins, wesentlich bessere als 40 pCt. der Theorie sind, wenn man nur ein kräftigeres Nitrirungsgemisch anwendet und nur ganz kurze Zeit bis auf 80° erwärmt. Die Isolirung der aus Nitrochinolin gewonnenen Aminbase durch Destillation im Dampfstrom, wie dies Claus & Cramer empfehlen, ist allerdings mit Schwierigkeiten verknüpft und ist daher Ausäthern der Aminverbindung entschieden vorzuziehen.

¹⁾ Comp. rend. 74, 465. Graham-Otto's Handbuch der ausg. Chemie Bd. II, S. 221.

Dufton beschreibt nun direct die Darstellung der Hydrazinbase aus Amidochinolin, ohne näher auf das Zwischenglied der Reaction, das Diazochinolinchlorid, einzugehen. Diese Diazoverbindung, welche durch Einfliessenlassen einer Natriumnitritlösung in eine gut gekühlte salzsäure Lösung des Orthoamidochinolins entsteht, hat die charakteristische Eigenschaft, sich beim Kochen mit Säuren nicht zu zerlegen, es erfolgt nur Stickstoffentwicklung beim Erwärmen mit Alkali. Im Uebrigen verhält sie sich analog den bekannten Diazokörpern, bildet z. B. mit den üblichen Componenten Azofarbstoffe, die die Wollfaser direct, hingegen die Baumwolle nicht direct anfärbten. Versuche, in alkoholischer Lösung zu diazotiren und die gebildete Diazoverbindung mit Aether zu fällen, misslangen, es trat Verharzung ein. Die Sandmeyer'sche Reaction soll erst noch auf Diazochinolinchlorid angewandt werden.

Die Reduction zu Orthochinolinhydrazin habe ich wie Hr. Dufton nach der Meyer-Lecco'schen Methode durchgeführt; das ausfallende Zinndoppelsalz der Hydrazinbase habe ich dagegen nicht mit Schwefelwasserstoff, sondern einfach mit Natronlauge zerlegt und die ausgeschiedene Base mit Aether aufgenommen.

Orthochinolinhydrazin, $C_9H_8N \cdot NH \cdot NH_2$, krystallisiert in fächerartig sich gruppierenden Nadelchen oder in langen Prismen aus Aether bzw. Ligroin. Es bildet ein schön krystallisirendes schwefelsaures und salzsäures Salz, die beide leicht in Alkohol, Aether und Wasser löslich sind. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Petroläther erhält man das Hydrazin vom konstanten Schmelzpunkt 64° (uncorr.). Chinolinhydrazin reducirt Fehling'sche Lösung bereits in der Kälte, zersetzt sich sofort unter Stickstoffentwicklung bei Gegenwart von oxydirenden Agentien und gibt mit Ketonen und Aldehyden charakteristische Hydrazone.

Es sind Versuche im Gange, die isomeren Hydrazine, wie Meta-, Para- und Anachinolinhydrazin sowie die der höheren Homologen des Chinolins darzustellen.

Dresden, im October 1891.

Organisch-chemisches Laboratorium der Techn. Hochschule.