

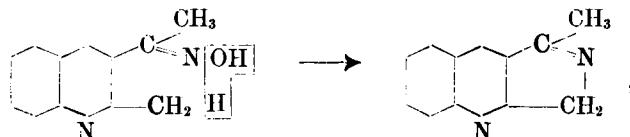
Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Thiophenol je nach den Versuchsbedingungen entweder ein primäres Chlorphosphin oder ein tertiäres *S*-Phosphin entsteht, während ein sekundäres Chlorphosphin nicht isoliert werden konnte. Das tertiäre *S*-Phosphin verhielt sich in mancher Beziehung ganz wie ein gewöhnliches oder *C*-Phosphin, z. B. wie Triphenylphosphin,  $(C_6H_5)_3P$ , indem es sich ganz wie dieses leicht in ein Oxyd, Sulfid oder Selenid überführen ließ.

**484. O. Stark: Über 3-Amido-2-methylchinolin.**

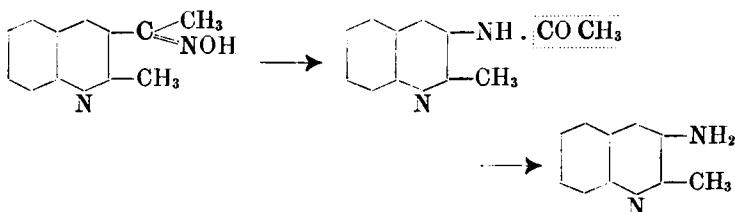
[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. Juli 1907.)

Bei Versuchen, aus dem Oxim des 2-Methyl-3-acetylchinolins durch Wasserabspaltung ein Methyl-chinolinpseudoindol zu erhalten,



hatte ich das Oxim auch mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt und, da bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung überhaupt nicht eintrat, auf  $180^\circ$  erhitzt. Hierbei erhielt ich einen Körper, der sich durch eine auffallend schöne Fluoreszenz seiner sauren Lösungen auszeichnete. Der Körper, den ich anfänglich für das gewünschte Indol hielt, hat sich bei genauer Untersuchung als das 2-Methyl-3-amido-2-oxo-1-oxime-1,2-dihydrochinolin erwiesen, entstanden durch Beckmannsche Umlagerung des Oxims



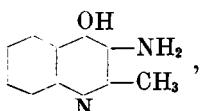
und Abspaltung des Acetylrestes. Diesen Reaktionsverlauf habe ich nun bewiesen. Es gelang mir, die Beckmannsche Umlagerung auch auf andere Weise zu bewerkstelligen und das ursprüngliche Umlagerungsprodukt, die Acetylverbindung, zu isolieren. Letztere war nun

identisch mit dem Acetyl derivat, das ich erhielt, als ich den durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Körper acetylierte.

Das Amidochinaldin ist eine sehr leicht in großen meßbaren Krystallen krystallisierende Verbindung vom Schmp. 159—160°. Es siedet unter geringer Zersetzung bei 278° unter 758 mm Druck, völlig unzersetzt und farblos bei 198° unter 16 mm Druck. Untersucht wurden das salzaure Salz, das platinchlorwasserstoffsaure Salz und ein Pikrat. lauter gut krystallisierende Verbindungen. Eine Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte Acetylanthranilsäure, Ammoniak und Kohlensäure.

Zweifel über die Natur des Körpers schienen nicht mehr möglich. Allein das von mir erhaltene Amidochinaldin findet sich in der Literatur von Conrad und Limpach und Eckhardt<sup>1)</sup> als ein gegen 270° siedendes Öl beschrieben, das, obwohl durch Wasserdampfdestillation zu reinigen, nicht zur Krystallisation zu bringen ist. Der von mir erhaltene Körper zeichnet sich aber auch in ganz unreinem Zustand durch seine große Krystallisationsfähigkeit aus, ist auch mit Wasserdämpfen so gut wie nicht flüchtig.

Conrad und Limpach und Eckhardt wollen das Amidochinaldin durch Reduktion von Oxyamidochinaldin,



mit Jodwasserstoff erhalten haben.

Da nun die Autoren für Oxyamidochinaldin die von mir beim Amidochinaldin beobachtete Fluorescenzerscheinung beschreiben, so gelangte ich zur Überzeugung, daß die genannten Forscher sich nur in betreff des durch Reduktion mit Jodwasserstoff erhaltenen Körpers geirrt haben müßten, von dem ihnen nur ein platinchlorwasserstoffsaures Salz zur Analyse zur Verfügung stand. Ich entschloß mich daher dazu, ihre Arbeit nachzuprüfen. Der von Eckhardt als Amidochinaldin angesehene Körper hat sich hierbei als  $\alpha$ -Chinaldin erwiesen. Es sind also beim Behandeln mit Jodwasserstoff Hydroxyl- und Amidogruppe gleichzeitig eliminiert worden — ein immerhin seltener Fall, daß eine Amidogruppe so leicht abspaltbar ist, ohne daß Nitrogruppen vorhanden sind.

Ich stelle meine Ergebnisse bei der Nachprüfung der Conrad und Limpachschen Arbeit an das Ende dieser Abhandlung. Obwohl ich die Angaben der genannten Autoren bis auf die Reduktion größten-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 950 [1887]; 21, 1980 [1888].

teils bestätigen kann, haben sich in ihrer Beschreibung — wohl der Kürze halber — Lücken gezeigt, die ein Nacharbeiten sehr erschwert haben.

### Experimenteller Teil.

#### 2-Methyl-3-acetylchinolin.

Das 2-Methyl-3-acetylchinolin ist von Eliasberg und Friedländer<sup>1)</sup> erhalten worden, indem dieselben wässrige Lösungen von *o*-Amidobenzaldehyd und Acetylacetone unter Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge in der Kälte auf einander einwirken ließen. Diese Darstellungsmethode leidet an zwei Mißständen. Erstens ist der *o*-Amidobenzaldehyd in der Kälte in Wasser ziemlich schwer löslich. Eine einigermaßen konzentrierte Lösung ist also nur durch Auflösen in der Wärme erhältlich, wobei dann leicht ein kleiner Teil des Aldehyds verharzt, wie ich beim Umkristallisieren des Aldehyds zu beobachten Gelegenheit hatte. Zweitens muß man mit dem Zusatz des Alkalins sehr vorsichtig sein, weil, wie Friedländer und Eliasberg selbst angeben, bei Zugabe von zuviel Alkali sich nicht der gut krystallisierende Körper, sondern ölige Gemische abscheiden, aus denen von dem gewünschten Körper nur wenig und nur schwer etwas zu isolieren ist. Ich änderte daher die Darstellungsmethode von Eliasberg und Friedländer in folgender Weise ab, die mir mit Sicherheit mühelos 90—92 % Ausbeute lieferte:

4.4 g *o*-Amidobenzaldehyd, in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst, wurden mit 4 g Acetylacetone unter Zusatz von 6—8 Tropfen Piperidin 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, wobei die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung allmählich in rot überging. Das Reaktionsgemisch wurde in 1½ l Eiswasser gegossen. Die milchig getrübte Lösung erstarrte beim Reiben nach kurzer Zeit zu einem Brei äußerst feiner Nadeln. Abgesaugt und lufttrocken zeigten dieselben den Schmp. 57—58°, der durch Entwässern im Vakuumexsiccator auf 78—79° stieg, 2° höher als Eliasberg und Friedländer angeben. Das Produkt war sofort analysenrein.

0.1391 g Sbst.: 0.3956 g CO<sub>2</sub>, 0.0790 g H<sub>2</sub>O. — 0.2393 g Sbst.: 0.6789 g CO<sub>2</sub>, 0.1362 g H<sub>2</sub>O. — 0.1537 g Sbst.: 10.1 ccm N (18°, 778.5 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO. Ber. C 77.79, H 5.98, N 7.94.

Gef. » 77.56, 77.37, » 6.35, 6.36, » 7.73.

Will man den Körper umkristallisieren, was bei den durch Eindampfen der Mutterlauge noch erhaltenen Krystallen nötig ist, so verfährt man am zweckmäßigsten auf dieselbe Weise, indem man in wenig Alkohol löst und in Eiswasser gießt. Erhalten aus öbiger Darstellung 7.9 g. Ausbeute 91 %.

Oxim. 5 g Methylacetylchinolin wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat 3 Stunden im Sieden erhalten. Die Lösung wurde in 1 l Eiswasser gegossen und mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, worauf sich das Oxim sofort krystallinisch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1756 [1892].

abschied. Aus absolutem Äther umkristallisiert, wird das Oxim in weißen, ziemlich dicken Nadeln erhalten, vom Schmp. 146°. Mit 1½ Molekülen Krystallwasser und dem Schmp. 118—120° kann es erhalten werden, wenn man die konzentrierte, alkoholische Lösung in viel Wasser von 0° gießt. Beim Liegen an der Luft verliert es dieses Krystallwasser bereits langsam und geht in die wasserfreie Modifikation vom Schmp. 146° über.

0.1447 g wasserfreie Sbst. (Schmp. 146°): 16.8 ccm N (15°, 773.3 mm).  
 $C_{11}H_{12}N_2O$ . Ber. N 13.98. Gef. N 13.78.

0.1668 g wasserhaltige Sbst. (Schmp. 118—120°): 0.4078 g  $CO_2$ , 0.1053 g  $H_2O$ . — 0.1753 g wasserhaltige Sbst. (Schmp. 118—120°): 0.4261 g  $CO_2$ , 0.1046 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{12}N_2O + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Ber. C 66.42, H 6.60.  
 Gef. » 66.67, 66.27, » 7.06, 6.67.

Semicarbazon. Die Lösung von 3 g Methylacetylchinolin in 30 ccm Alkohol wurde mit 2 g Semicarbazidchlorhydrat, in möglichst wenig Wasser gelöst, in der Kälte versetzt. Es schied sich sofort ein dicker Brei des Chlorhydrats des Methylacetylchinolinsemicarbazons ab. Mit etwas Natronlauge wurde nun eben alkalisch gemacht, der Krystallbrei sofort abgesaugt und zur Entfernung des anhaftenden Kochsalzes mit wenig Wasser gewaschen. Aus siedendem Alkohol umkristallisiert, wurde das Semicarbazon in kleinen, weißen Nadeln vom Schmp. 208° erhalten.

0.1063 g Sbst.: 0.2510 g  $CO_2$ , 0.0550 g  $H_2O$ . — 0.1394 g Sbst.: 0.3294 g  $CO_2$ , 0.0726 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{14}N_4O$ . Ber. C 64.41, H 5.81.  
 Gef. » 64.39, 64.44, » 5.78, 5.82.

### 2-Methyl-3-amidochinolin.

10 g Oxim vom Schmp. 146° wurden in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen in 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gewicht 1.84) gelöst. Die schwach gelbe Lösung wurde im Ölbad langsam auf 170—180° erhitzt und diese Temperatur 3 Stunden innegehalten. Die Lösung färbte sich allmählich dunkel rotbraun. Im Steigrohr machten sich geringe Mengen schwefliger Säure bemerkbar. Das Reaktionsgemisch wurde nun in 1 l Eiswasser gegossen, worin es sich mit prachtvoll gelb-violetter Fluorescenz löste. Nach dem Alkalischmachen mit Soda schied sich eine bräunliche, krümelige Masse ab, die abgesaugt wurde, aber nur etwa 1/6 des entstandenen Körpers ausmachte. Der Rest blieb in Lösung, die nach dem Alkalischmachen braungelb gefärbt war und nicht mehr fluorescierte. Der Versuch, den Körper auszäthern, wurde aufgegeben, da von Äther nur Spuren aufgenommen wurden. Es wurde daher auf dem Wasserbade eingegengt, nachdem ich mich überzeugt hatte, daß der gebildete Körper mit Wasserdämpfen nicht flüchtig war. Nach dem Einengen auf die Hälfte schieden sich weitere Mengen des Körpers diesmal krystallinisch ab. Ich ließ auf 33° abkühlen (Maximallöslichkeit von Natriumsulfat) saugte ab und wusch mit kaltem Wasser etwas anhaftendes

Natriumsulfat heraus. Das Filtrat wurde weiter eingedampft, bis abermalige Krystallausscheidung eintrat, und wieder wie oben verfahren. Von nun an war die Ausscheidung von Natriumsulfat so reichlich, daß nichts anderes übrig blieb, als unter Umrühren zur Trockne zu verdampfen. Der Rückstand wurde fein gepulvert, mit Alkohol extrahiert. Nach Abdunsten desselben schied sich der Körper in gelben Nadelchen ab, die ebenso wie die zuerst erhaltenen Portionen, nach Reinigung in alkoholischer Lösung mit Tierkohle, aus absolutem Äther umkrystallisiert wurden.

Schwach gelb gefärbte, lange, dicke Nadeln. Schmp. 159—160°. Aus niedrig siedendem Ligroin können prachtvoll goldglänzende Nadeln erhalten werden, die aber Ligroin einschließen, das nur schwer zu entfernen ist. Das Amidochinaldin ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, schwerer in Äther, heißem Ligroin und siedendem Wasser, kaum löslich in kaltem Wasser.

0.1291 g Sbst.: 0.3609 g CO<sub>2</sub>, 0.0785 g H<sub>2</sub>O. — 0.1476 g Sbst.: 0.4092 g CO<sub>2</sub>, 0.0900 g H<sub>2</sub>O. — 0.1764 g Sbst.: 0.4927 g CO<sub>2</sub>, 0.1100 g H<sub>2</sub>O. — 0.2628 g Sbst.: 40.0 ccm N (15°, 758.6 mm). — 0.1928 g Sbst.: 29.4 ccm N (13°, 751.2 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 75.93, H 6.33, N 17.72,  
Gef. » 76.24, 75.60, 76.17, » 6.80, 6.82, 6.81, » 17.73, 17.74.

**Salzaures Salz.** Das salzaure Salz ließ sich, da es äußerst zerfließlich ist, durch Einengen einer salzauren Lösung oder Ausfällen mit Alkohol nicht darstellen. Es konnte aber erhalten werden durch Einleiten trockner Salzsäure in eine kalt gesättigte Lösung der Base in absolutem Äther. Es schied sich hierbei als weißer, flockiger, aber krystallinischer Niederschlag ab. Im Kaliexsiccator getrocknet, stellt es ein gelb-weißes Krystallpulver dar. Nachdem ein Versuch ergeben hatte, daß eine Beeinträchtigung der Farbe durch die eigene Fluorescenz bei der Titration mit Phenolphthalein als Indicator nicht eintrat, wurde der Salzsäuregehalt titrimetrisch ermittelt.

0.1264 g Sbst. in 1/2 l Wasser gelöst verbrauchten	11.2 ccm	1/10-NaOH
0.3666 » » » » »	32.4	» »
0.1726 » » » » »	15.1	» »

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>.2HCl. Ber. HCl 31.60. Gef. HCl 31.80, 32.22, 31.90.

**Platinchlorwasserstoffsaures Salz**, (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. 1.2 g Base wurden unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure in 50 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf 100° erwärmt, mit überschüssiger Platinchlorwasserstoffsaure versetzt und langsam abkühlen gelassen, wobei sich das Salz in prächtig goldglänzenden Nadelchen abschied. Erhalten 1.3 g. Das Salz verfärbt sich stark bei 220—230° und zersetzt sich, höher erhitzt, ohne zu schmelzen.

0.0991 g Sbst. verloren bei 120°: 0.0042 g H<sub>2</sub>O. — 0.0949 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0254 g Pt. — 0.1970 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0530 g Pt.

(C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 4.8. Gef. H<sub>2</sub>O 4.4.

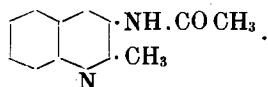
(C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 26.85. Gef. Pt 26.75, 26.90.

Pikrinsaures Salz,  $(C_{10}H_{10}N_2)(C_6H_3N_3O_7)$ . Das pikrinsaure Salz wird leicht erhalten, wenn man die schwach essigsäure Lösung der Base in der Wärme mit einer kalt gesättigten, wäßrigen Pikrinsäurelösung im Überschuß versetzt. Es scheidet sich schon in der Hitze das Salz in goldgelben, glänzenden Nadelchen ab, die sich aus siedendem Wasser leicht umkristallisieren lassen. Das Salz hat keinen Schmelzpunkt. Zersetzungspunkt gegen  $235^\circ$ .

0.2170 g Sbst.: 0.3930 g  $CO_2$ , 0.0680 g  $H_2O$ . — 0.1736 g Sbst.: 0.3140 g  $CO_2$ , 0.0542 g  $H_2O$ . — 0.1868 g Sbst.: 30 ccm N ( $20^\circ$ , 762.9 mm).

$(C_{10}H_{10}N_2)(C_6H_3N_3O_7)$ . Ber. C 49.61, H 3.35, N 18.08.  
Gef. » 49.39, 49.38, » 3.50, 3.47, » 18.37.

Acetyl derivat des 2-Methyl-3-amidochinolins,



2 g 2-Methyl-3-amidochinolin, in 20 g Eisessig gelöst, wurden mit 3.5 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Hierauf wurde die Lösung in viel Eiswasser gegossen, mit Ammoniak alkalisch gemacht und ausgeäthert. Aus dem getrockneten Ätherauszug krystallisierte das 2-Methyl-3-acetyl amido chinolin nach dem Einengen in dicken Warzen, büschelförmig gruppierter Nadeln aus.

Schmp.  $164^\circ$ , der durch nochmaliges Umkristallisieren aus Äther nicht mehr stieg.

0.0825 g Sbst.: 0.2170 g  $CO_2$ , 0.0473 g  $H_2O$ . — 0.0971 g Sbst.: 0.2560 g  $CO_2$ , 0.0538 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{12}N_2O$ . Ber. C 72.00, H 6.00.  
Gef. » 71.68, 71.84, » 6.48, 6.19.

Charakteristisch für das Acetyl derivat ist, daß seine sauren Lösungen nicht fluorescieren, die Fluorescenz aber auftritt, sobald Spuren hydrolytisch zerlegt sind, ein Vorgang, der beim Stehen der wäßrigen Lösung von selbst stattfindet.

Beckmannsche Umlagerung des 2-Methyl-3-acetyl-chinolin-Oxims durch Phosphorpentachlorid.

Versuche, das Oxim in ätherischer oder Benzollösung durch Phosphorpentachlorid oder in Eisessig und Essigsäureanhydridlösung durch trockne Salzsäure umzulagern, waren vergeblich. Jedoch gelang eine teilweise Umlagerung durch Phosphorpentachlorid in einer Lösung von Phosphoroxychlorid.

3.8 g Oxim wurden in 50 g Phosphoroxychlorid in der Wärme gelöst und mit 4 g Phosphorpentachlorid versetzt, etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde das Phosphoroxychlorid im Vakuum auf dem Wasserbade abdestilliert und der halb feste, halb ölige Rückstand mit

Eiswasser und Eisstücken behandelt. Nachdem mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht war, schied sich aus der so erhaltenen Lösung ein halbfester Körper aus. Ohne abzufiltrieren wurde rasch mehrmals ausgeäthert und die Ätherauszüge, zwecks Entfernung unveränderten Oxims, mit sehr verdünnter Natronlauge geschüttelt.

Aus den Ätherauszügen krystallisierte, nach dem Trocknen und Einengen, das 2-Methyl-3-acetylamidochinolin in den oben beschriebenen charakteristischen Warzen aus. Schmp. 164°. Erhalten wurden 1.8 g. Aus den ausgeätherten, alkalischen Lösungen konnten nach Sättigung mit Kohlensäure durch abermaliges Ausäthern 1.2 g unverändertes Oxim zurückgewonnen werden.

### Oxydation des 2-Methyl-3-amidochinolins.

Zu einer Lösung von 2 g Amidochinolin in 500 ccm Wasser wurden allmählich 6 g Kaliumpermanganat gegeben. Die Entfärbung trat schon in der Kälte ein; gegen Schluß wurde auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Während des ganzen Verlaufes der Oxydation war ein eigentümlicher Geruch nach Acetamid wahrnehmbar. Beim Erwärmen konnte im Kolbenhals Ammoniak nachgewiesen werden. Nach dem Abfiltrieren des Braunsteins wurde zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit siedendem Alkohol extrahiert. Das Alkoholextrakt wurde von kohlensaurem Kalium abfiltriert, nach Abdunsten des Alkohols in Wasser gelöst und schwach angesäuert.

Es schied sich ein schmutziger Niederschlag ab, der nach Entfärbung durch Tierkohle aus siedendem Wasser in weißen, glänzenden Krystallblättchen erhalten wurde. Schmp. 185°. Es lag die von Doeblner und Miller (diese Berichte 15, 3077 [1882]) als Oxydationsprodukt des 2-Methylchinolins nachgewiesene Acetylanthranilsäure vor.

0.1248 g Sbst.: 0.2738 g  $\text{CO}_2$ , 0.0640 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$ . Ber. C 60.33, H 5.03.

Gef. » 59.97, » 5.73.

### 2-Methyl-3-amido-4-oxychinolin und seine Reduktion durch Jodwasserstoff<sup>1)</sup>.

a) 2-Methyl-4-oxychinolin: Der als Ausgangsmaterial dienende  $\beta$ -Phenylamidoacetonsäuremethylester wurde aus Anilin und Acetessigsäuremethylester in quantitativer Ausbeute erhalten. Durch rasches und nur minutenlanges Erhitzen auf 240° wird hieraus das 2-Methyl-4-oxychinolin mit 40—42 % Ausbeute gewonnen. Von wesentlichem Einfluß auf die Ausbeute ist, wie Conrad und Lim-

<sup>1)</sup> Conrad und Limpach und Eckhardt, diese Berichte 21, 1980 [1888]; ibid. 20, 950 [1887] und vorhergehend.

pach richtig bemerken, die Zeitdauer der Erhitzung. Mit Sicherheit erzielt man eine gute Ausbeute bei folgendem Verfahren:

100 g  $\beta$ -Phenylamidocrotonsäuremethylester wurden in einer tubulierten, 2 l fassenden Retorte mit eingesenktem Thermometer rasch auf 240° erhitzt. Bei etwa 190° beginnt die Reaktion, die sich bei weiterem Erhitzen rasch steigert. Bei 240—245° wurde die Flamme weggezogen, bis die sich selbst unterhaltende Reaktion nachgelassen und die Temperatur unter 240° gefallen war. Es wurde nun mit Erhitzen und Unterbrechen der Erhitzung so lange fortgefahren, bis bei erneutem Steigern der Temperatur auf 242° nach Wegnahme der Flamme sich die Reaktion nicht mehr einige Zeit von selbst unterhielt. Aus dem hinterbleibenden zähen Harz wurde das 2-Methyl-4-oxychinolin nach Conrad und Limpach oder auch nach Knorr<sup>1)</sup> isoliert. Ausbeute und Schmelzpunkt 231°, wasserfrei, waren dieselben.

Bemerkt sei noch, daß das 2-Methyl-4-oxychinolin in wäßriger Lösung einen charakteristischen Umwandlungspunkt besitzt. Aus Wasser umkristallisiert, krystallisiert es nämlich, wie schon Conrad und Limpach angegeben, mit 2 Molekülen Krystallwasser. Erhitzt man nun eine bei 60—65° gesättigte Lösung des krystallwasserhaltigen Körpers zum Sieden, so scheidet sich eine beträchtliche Menge des krystallwasserfreien 2-Methyl-4-oxychinolins aus, da letzteres offenbar viel schwerer löslich ist.

b) 2-Methyl-3-nitro-4-oxychinolin: Zu der Darstellung des 2-Methyl-3-nitro-4-oxychinolins von Conrad und Limpach habe ich nur das eine zu bemerken, daß das aus Eisessig umkristallisierte Produkt zwar keinen Schmelzpunkt, wohl aber einen Zersetzungspunkt hat, der je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit bei 280—285° liegt.

c) 2-Methyl-3-amido-4-oxychinolin: Die Reduktion des 2-Methyl-3-nitro-4-oxychinolins wurde nach Conrad und Limpach durch Zinn in salzsaurer Lösung bewerkstelligt. Conrad und Limpach isolieren das entstandene salzaure Salz des 2-Methyl-3-amido-4-oxychinolins, indem sie die Lösung nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff bis zur Krystallisation eindampfen. Wenn man das Eindampfen ohne Vorsichtsmaßregeln vornimmt, wird man mit einer minimalen Ausbeute zu rechnen haben. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung dunkel und wird, ehe sie noch auf ein Drittel eingeengt ist, unter Ausscheidung kohlinger Produkte undurchsichtig schwarz. Conrad und Limpach geben selbst an, daß sich das salzaure Salz beim Erhitzen auf 100° zersetzt. Von 30 g Nitrokörper erhielt ich auf diese Weise nur 4 g salzaures Salz, alles übrige war Zersetzungprodukt. Eine befriedigende Ausbeute erhielt ich, als ich die salzaure Lösung, nachdem die Säure durch Natronlauge stark abgestumpft war, im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur einengte. So gelang es, aus 30 g Nitrokörper 21 g salzaures Salz zu erhalten; obwohl auch bei diesem Verfahren nicht unbeträchtliche Zersetzung eintrat. Das salzaure Salz ließ sich

<sup>1)</sup> Knorr, diese Berichte **20**, 1398 [1887].

durch Reinigen mit Tierkohle und Umkristallisieren aus heißem Wasser leicht rein weiß erhalten. Aus der Lösung des reinen, salzauren Salzes wurde das 2-Methyl-3-amido-4-oxychinolin durch Soda oder Ammoniak gefällt und aus heißem Wasser umkristallisiert. Seine Eigenschaften finden sich bei Conrad und Limpach, mit meinen Beobachtungen übereinstimmend, beschrieben.

Der angegebene Zersetzungspunkt 255° schwankt je nach der Dauer des Erhitzen zwischen 258° und 257°.

① Reduktion des 2-Methyl-3-amido-4-oxychinolins mit Jodwasserstoff: Je 2 g 2-Methyl-3-amido-4-oxychinolin wurden mit 40 ccm Eisessig, der mit Jodwasserstoff bis zu starkem Rauchen gesättigt war, in Röhren eingeschlossen und 3 Stunden auf 195° erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Röhreninhalt aus einer dunklen Eisessiglösung, in der reichliche Mengen büschelförmig gruppierter Nadeln verteilt waren. Dieselben wurden abgesaugt und erwiesen sich als jodwasserstoffsaurer Salz des 2-Methyl-3-amido-4-oxychinolins. Ihre Menge betrug annähernd 2 g. Die Reduktion war also anscheinend nur in verschwindendem Maße eingetreten. Ich unterwarf die Eisessiglösung trotzdem der Weiterverarbeitung nach Conrad und Limpach. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit schwefliger Säure entjodet und die so erhaltene trübe Lösung der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das klare Wasserdampfdestillat roch in der Tat nach Chinaldin. Beim Ausäthern blieben jedoch nur Spuren eines alkalisch reagierenden Öles zurück, die zur Untersuchung nicht ausreichten. Es war klar, daß entweder die Jodwasserstofflösung nicht stark genug gewesen, oder die Erhitzungszeit zu kurz bemessen gewesen war. Ich wiederholte daher den Versuch, nachdem ich den Eisessig bei 0° mit Jodwasserstoff gesättigt hatte, bis er nichts mehr aufnahm und verdoppelte die Erhitzungszeit. Jetzt schied sich beim Erkalten nichts mehr aus und beim Behandeln der Lösung in geschildeter Weise wurden reichliche Mengen des nach Chinaldin riechenden Öles erhalten. Durch Wasserdampfdestillation gereinigt, mit Äther ausgeschüttelt und der Destillation unterworfen, siedete es ziemlich konstant bei 246—248° bei 754 mm (Siedepunkt des Chinaldins 246—248°). Conrad und Limpach und Eckhardt geben an »gegen 270°«. Die Analyse ergab, daß Chinaldin vorlag, womit auch der Schmelzpunkt des platinchlorwasserstoffsauren Salzes 226° übereinstimmt.

0.1322 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 779.5 mm).

$C_{10}H_9N$ . Ber. N 9.79. Gef. N 9.56.

$C_{10}H_{10}N_2$  würde 17.72 % N verlangen.