

Bei Versuch 1 bis 4 hatte der Eisessig einen Schmelzpunkt von 16.07° ; bei 5 von 14.96° ; bei 6 und 7 von 12.50° . Man braucht also zu diesen Versuchen nicht einmal einen ganz absoluten Eisessig.

Bei der Darstellung der Lösungen wurde die Substanz bis auf 1 mg, der Eisessig bis auf 1 dg genau abgewogen. Die Ausführung einer Moleculargewichtsbestimmung nach diesem hier beschriebenen Verfahren dürfte, das Herstellen der Lösung, wie auch die Gefrierpunktsbestimmung des Eisessigs selber mitgerechnet, kaum mehr als $\frac{3}{4}$ Stunde in Anspruch nehmen.

Amsterdam. Universitätslaboratorium.

142. J. Ziegler: Ueber moleculare Umlagerungen in der Chinolinreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 6. März.)

Das Tetrahydrochinolin giebt, mit Nitrit behandelt, ein Tetrahydrochinolinnitrosamin, welches Königs und Hoffmann (diese Berichte XVI, 727) zuerst darstellten und von O. Fischer und E. Hepp in ein festes Tetrahydronitrosochinolin umgelagert und kurz beschrieben worden ist (diese Berichte XX, 1250).

Die Letzteren überliessen mir das weitere Studium des interessanten Körpers, und ich erlaube mir hiermit die gewonnenen Resultate in aller Kürze mitzutheilen.

Aus 100 g Tetrahydrochinolin in verdünnter schwefelsaurer Lösung und 50 g Natriumnitrit wurden 78 g Nitrosohydrochinolin erhalten. Es ist nicht rathsam, dasselbe mit Wasserdampf zu destilliren, da es äusserst schwer übergeht und sich dabei zum Theil auch zersetzt.

Wenn man es sofort bei seiner Bildung im Scheidetrichter mit darüberstehendem Aether ausschüttelt, erhält man es ganz rein.

Dieses Nitrosamin liefert, in der halben Menge Alkohol gelöst und mit der gleichen Menge alkoholischer Salzsäure versetzt, bei 25° in ausgezeichneter Weise das umgelagerte Nitrosohydrochinolin. Das letztere geht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in Amidotetrahydrochinolin über. Aus der alkalischen Lösung mit Aether aufgenommen, scheidet sich die Base daraus in weissen perlmutterglänzenden Blättchen ab. Aus Benzol krystallisirt der Körper in stark lichtbrechenden, durchsichtigen, allem Anschein nach dem hexagonalen System angehörenden Krystallen. Die Base lässt sich im

luftverdünnten Raume unzersetzt destilliren. Der Schmelzpunkt liegt bei 97° .

Die wässrige oder schwach essigsaure Lösung dieser Hydrobase giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure in eine smaragdgrüne Farbe umschlägt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}N_2$
C	72.86	72.97 pCt.
H	8.28	8.10 »
N	19.20	18.90 »

Constitution des Nitroso- und Amidohydrochinolins.

Welchen Platz die Nitrosogruppe bei der Umlagerung des Nitrosamins eingenommen, liess sich a priori nicht bestimmen, konnte vielmehr nur experimentell nachgewiesen werden.

Sulfanilsäure wurde nach der Skraup'schen Methode in Para-Chinolinsulfosäure, und diese durch Schmelzen mit Kalihydrat in Paraoxychinolin vom Schmelzpunkt 192° übergeführt. Das letztere wurde mit der dreifachen Menge Chlorzinkammoniak zehn Stunden lang auf $270-280^{\circ}$ im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit salzährehaltigem Wasser ausgekocht, nach dem Erkalten von geringen Mengen Harz abfiltrirt, mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der eingeeengten ätherischen Lösung krystallisirte Paraamidochinolin vom Schmelzpunkt 115° . Es ist im luftverdünnten Raume unzersetzt destillirbar und zeigt alle Eigenschaften des von W. La Coste (diese Berichte XVI, 1, 669) auf anderem Wege erhaltenen Paraamidochinolins. Durch Reduction desselben mit Zinn und Salzsäure, Zersetzen mit Natronlauge, Ausschütteln mit Aether u. s. w. gelangt man schliesslich zu stark irisirenden, durchsichtigen rhomboëdrischen Krystallen, deren Schmelzpunkt 97° ist.

Die Base löst sich leicht in Wasser und giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Farbenreaction, die auf Zusatz von Salzsäure sogleich in eine smaragdgrüne umschlägt. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}N_2$
C	73.03	72.97 pCt.
H	8.03	8.10 »

Damit ist der Beweis erbracht, dass beide auf verschiedenem Wege erhaltene Amidohydrochinoline identisch sind. Beide gehören der Parastellung an; also muss auch die Nitrosogruppe bei ihrer Wanderung die Parastellung eingenommen haben. Mithin ist das aus dem umgelagerten Nitrosamin entstehende grüne Product als Paranitrosohydrochinolin zu bezeichnen. Das Nachstehende bestätigt dies nur.

Paradinitrosotetrahydrochinolin.

Löst man das Paranitrosohydrochinolin in der 20fachen Menge Eisessig und lässt unter gutem Kühlen die berechnete Menge Natriumnitrit in Wasser gelöst zufließen, so scheiden sich moosgrüne, lange Krystallnadeln aus, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol analysenrein erhalten werden.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 98°. Einige Grade über dem Schmelzpunkt verpufft der Körper explosionsartig. Die Krystalle geben in ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Reaction. Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9N_3O_2$
N	21.70	21.98 pCt.

Phenylhydrazin und Paranitrosotetrahydrochinolin.

Setzt man zu einer Lösung von Paranitrosohydrochinolin in Alkohol eine wässrige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, so entfärbt sich nach und nach die grüne Lösung, und alsbald scheiden sich prächtig glänzende, gelbe Krystallschuppen ab.

Der analysenreine Körper schmilzt bei 126°, zersetzt sich dann aber explosionsartig.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{15}H_{18}N_4O$
N	20.89	20.70	20.74 pCt.

Salzsaures Paraamidohydrochinolin.

Sowohl das aus Nitrosohydrochinolin, als auch das aus Oxychinolin gewonnene Amidohydrochinolin liefert, in Alkohol mit trockener Salzsäure behandelt ein Salz, welches leicht in schneeweissen Nadeln erhalten werden kann.

Es ist sehr hygroscopisch. Das eine schmolz bei 244, das andere bei 246° uncorr.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}N_2 \cdot 2HCl$
Cl	31.49	31.81 pCt.

Platinsalz.

Dasselbe fällt aus der concentrirten salzsauren Lösung auf Zusatz von überschüssiger Platinlösung als gelbes, krystallinisches Pulver aus. Bei 110° getrocknet ergab sich:

	Gefunden	Berechnet
		für $C_9N_2H_{12} \cdot 2HCl + PtCl_4$
Platin	34.84	34.94 pCt.

Pikrat.

Versetzt man die mässig warme alkoholische Lösung des Amidohydrochinolins mit einer wässrigen concentrirten Lösung von Pikrin-

schmelzen.

Oxalat.

punkt bei 168° liegt.

Diacetyl-Paraamidohydrochinolin.

ein und derselbe Körper vor.

Die Analyse stimmte für eine Di-Acetylverbindung:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}N_2H_{16}O_2$
C	67.32	67.24 pC.
H	7.20	6.90 »

J o d m e t h y l a t.

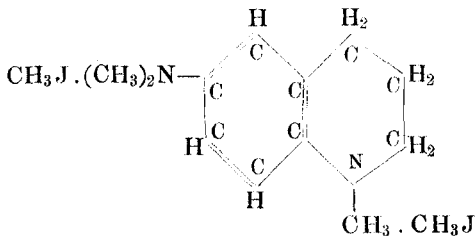
kocht.

punkt bei 171° liegt.

Dimethylamidohydrochinolins vorliegt:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}N_2H_{24}J_2$
Jod	53.64	53.68 pCt.

Ausdruck finden:



Nitrosotoluhydrochinolin, Umlagerung desselben und Reduction.

Das aus Orthotoluidin gewonnene Toluchinolin wurde hydriert und ganz wie das Beschriebene in die entsprechende Nitrosoverbindung übergeführt. Man erhält ein gelblich gefärbtes, schweres Oel.

Löst man dieses in der gleichen Menge absoluten Alkohols und fügt ebenso viel alkoholische Salzsäure zu, wobei die Lösungen gut gekühlt werden müssen, so scheiden sich nach einigen Stunden Krystalle des umgelagerten salzsauren Nitrosokörpers ab. Mit Ammoniak in Freiheit gesetzt, stellt die Substanz in trockenem Zustande ein olivengrünes Krystallpulver dar, welches am besten aus Benzol umkrystallisirt wird. Man erhält schliesslich stahlblaue Krystalle von lebhaftem Metallglanz, deren Schmelzpunkt bei 140° liegt.

Die Stickstoffbestimmung stimmt für $C_{10}H_{12}N_2O$.

	Gefunden	Berechnet
N	15.55	15.90 pCt.

Durch Reduction gewinnt man daraus ein Paraamidotoluhydrochinolin. Die wässrige Lösung desselben zeigt mit Eisenchlorid ebenfalls die charakteristische rothe, und auf Zusatz von Salzsäure smaragdgrüne Farbenreaction.

Das salzsaure Salz, durch Lösen der Base in absolutem Alkohol und Zusatz von alkoholischer Salzsäure erhalten, stellt weisse Kryställchen dar, die bei 166° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{16}N_2Cl_2$
Chlor	29.95	30.45 pCt.

Umlagerung des Paranitroso-Tetrahydrochinolins in Paraamidochinolin.

O. Fischer und E. Hepp beobachteten an einer längere Zeit an der Luft gelegenen Probe des umgelagerten Nitrosohydrochinolins eine Veränderung. Es liess sich aus dem Gemenge ein krystallisirbarer farbloser Körper isoliren. Da das aus Benzol umkrystallisirte Nitrosohydrochinolin sich in trockenem Zustande ganz unverändert hält, war die fragliche Probe offenbar nicht ganz rein.

Die Aufklärung dieser Veränderung wurde mir in freundlichster Weise überlassen. Ich fand nun, dass hier eine ebenso interessante, als merkwürdige Umlagerung stattfindet. Dieselbe geht sehr langsam vor sich, wenn man das Nitrosohydrochinolin, mit Salzsäure befeuchtet, sich selbst überlässt. Sofort vollzieht sich diese Reaction, wenn man das salzsaure Nitrosohydrochinolin auf 105° erhitzt; es treten dabei aber leicht Nebenreactionen, und theilweise Verharzungen ein. Am besten vollzieht sich die Umwandlung, wenn man geradezu die wässrige Lösung des salzsauren Nitrosohydrochinolins mehrere Tage

warm stehen lässt, oder endlich am Rückflusskühler wenige Stunden lang gekocht.

Versetzt man die Lösung alsdann mit Kalilauge, so scheiden sich perlmutterglänzende Blättchen ab, die mit Aether aufgenommen, schliesslich als weisse Krystalle hinterbleiben. Sie lösen sich ausnehmend leicht in Alkohol und Aether, leicht in Wasser. Aus letzterem krystallisirt der Körper, nach vorangehender Trübung, in langen flachen Nadeln. Die Substanz lässt sich unzersetzt destilliren und schmilzt bei 114° . Durch Reduction einer Probe gelangte man zu einer Hydrobase, die in wässriger Lösung mit Eisenchlorid roth, und auf Zusatz von Salzsäure sich grün färbte. Das salzsaure Salz der letzteren Base schmolz bei 245° . Das Reductionsproduct ist also Para-amidohydrochinolin, die Base selbst Amidochinolin. Die Analyse der letzteren brachte dafür den endgültigen Beweis.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8N_2$
C	75.11	75.00 pCt.
H	5.56	5.55 »
N	19.52	19.45 »

Die Umlagerung findet unter Austritt von Wasser statt. Zwei Atome der hydrirenden Wasserstoffe werden durch den Sauerstoff der Nitrosgruppe zu Wasser oxydirt und der Stickstoff gleichzeitig durch die 2 übrigen hydrirenden Wasserstoffatome zur Amidogruppe reducirt. Man erkennt die Aehnlichkeit des Vorganges bei dieser Reaction mit derjenigen, welche Ph. Greif (diese Berichte XIII, 288) fand, nämlich die Umlagerung des Orthonitrotoluols beim Bromiren in Dibrom-Anthranilsäure.

143. B. Rathke: Ueber Monophenylisocyanursäure; über ein viertes Triphenylmelamin und seine Umwandlung in das normale.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 6. März.)

Vor einiger Zeit habe ich ein Triphenylthiammelin beschrieben, das unter Anderm durch Vereinigung von Phenylsenföl mit Phenylcyanamid erzeugt wird ¹⁾; ferner ein Triphenylammelin, welches

¹⁾ Diese Berichte XX, 1065. Ich habe unterdess noch eine neue Bildungsweise desselben aufgefunden. Eine von R. Oppenheim im hiesigen Laboratorium dargestellte Verbindung, das Triphenylbiguanid, $NH C_6H_5 \cdot C(NC_6H_5) \cdot NH \cdot C(NC_6H_5) \cdot NH_2$ mit Schwefelkohlenstoff auf 100° erhitzt geht glatt in