

Mittheilungen aus dem Universitäts- laboratorium in Pisa;

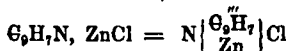
von *Hugo Schiff*.

1. Untersuchungen über das Chinolin.

Im Anschluß an unsere Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate haben wir versucht, eine Reihe analoger Chinolinverbindungen darzustellen. Die Resultate dieser Reihe von Untersuchungen finden sich im Folgenden zusammengestellt.

Das Chinolin verbindet sich direct mit vielen Metallsalzen und bildet damit größtentheils leicht krystallisirbare Verbindungen. Wir bezeichnen dieselben als „Metallochinolide“ und unterscheiden sie hierdurch von den eigentlichen Chinolindoppelsalzen, in welche sich erstere durch die Einwirkung von stärkeren Säuren umwandeln lassen. Einige Chinolindoppelsalze sind bereits früher von Williams dargestellt und analysirt worden.

Zinkochinolinchlorhydrat scheidet sich augenblicklich als ein weißer krystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine Chlorzinklösung mit Chinolin schüttelt. Einige Male schied sich die Verbindung in Form eines dicken Oeles aus, welches aber sehr schnell krystallinisch wurde. Löst man den Niederschlag in heißem Wasser, so erhält man beim Erkalten der Lösung gypsähnliche Säulen, deren Analyse der Formel :



entspricht :

		berechnet	gefunden
C_9H_7N	129,0	65,5	—
Zn	32,5	16,5	16,56
Cl	35,5	18,0	18,12
	<hr/> 197,0	<hr/> 100,0.	

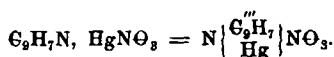
In Salzsäure löst sich die Verbindung leicht auf. Die Lösung enthält ein Doppelsalz, welches in Wasser ziemlich löslich ist und daraus unverändert in farblosen Nadeln krystallisirt; letztere färben sich am Lichte allmählig röthlich. Das Salz, bei 120° getrocknet, ist *Chinolinzinkchlorid*, C_9H_8NCl , $ZnCl$.

		berechnet	gefunden
C_9H_8N	130,0	55,6	—
Zn	32,5	14,0	13,9
Cl ₂	71,0	30,4	30,5
	<hr/> 233,5	<hr/> 100,0.	

Jodzink zeigt gegen Chinolin ein dem Chlorzink ganz analoges Verhalten. — Die Cadmiumsalze bilden ganz dieselben Verbindungen wie die Zinksalze. Zur Controle wurde in der Jodverbindung das Metall bestimmt und 17,94 pC. gefunden. Die Formel C_9H_7N , CdJ verlangt 18 pC. Cadmium.

Die Kupfersalze fällen das Chinolin und bilden damit eine Reihe von *Cuprochinoliden*, welche sich als blaugrüne schimmernde Krystallpulver ausscheiden. Aus dem Sulfat konnte durch überschüssige Schwefelsäure kein Doppelsalz erhalten werden. Dafs Kupfervitriol das Chinolin fällt, ist bereits von A. W. Hofmann angegeben worden.

Mercurochinolinnitrat ist ein weißer krystallinischer Niederschlag, welcher sich beim Trocknen schwach gelblich färbt. In siedendem Wasser ist das Salz etwas löslich; aus der Lösung in Salpetersäure krystallisirt es in langen Nadeln. Die Zusammensetzung entspricht der Formel



	gefunden	berechnet
Quecksilber	34,4	34,3 pC.

Wie die Quecksilberderivate des Ammoniaks und Anilins, so werden auch die Mercurochinolide durch Kali sogleich

gelb gefärbt. Beim Erwärmen mit Kali tritt allmählig Zersetzung ein. Das Salz wird braun und harzig und es scheidet sich etwas Chinolin ab. Ein Theil des zersetzten Salzes löst sich in der alkalischen Flüssigkeit; beim Erkalten trübt sich letztere und es setzt sich ein weißes krystallinisches Pulver ab. Während das Mercuranilnitrat in der Kälte durch Zinnchlorür wenig verändert wird, wird das Mercurochinolinnitrat hierdurch fast gänzlich reducirt.

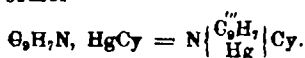
Liefs man Mercurochinolinnitrat vierzig Stunden lang mit Wasser kochen, so entstand ein rehfarbiges Pulver, welches von Salzsäure selbst in der Wärme nur schwierig zersetzt wurde und sich gegen Kalilauge der erstbeschriebenen Verbindung ähnlich verhielt. Dieses Pulver enthielt 50,8 pC. Quecksilber, entsprechend der Formel :



welche 50,1 pC. Quecksilber verlangt.

Mercurochinolinnitrat mit den Lösungen der Alkalisalze übergossen, setzt sich mit diesen schon in der Kälte, besser beim Erwärmen, um und der Complex $\text{C}_9\text{H}_7\text{HgN}$ läßt sich auf diese Weise direct in andere Verbindungen überführen. Besser als das Nitrat eignet sich indessen das Acetat zur Darstellung anderer Salze. Das Quecksilberacetat löst Chinolin mit Leichtigkeit auf. Die entstehende Verbindung ist in Wasser außerordentlich löslich und konnte nicht in Krystallen erhalten werden. Mittels der Lösung des Acetats erhielt man die Verbindungen mit Chlor, Brom und Jod als weißse Niederschläge, welche in heißem Wasser etwas löslich sind und sich aus dieser Lösung beim Erkalten in Nadeln abscheiden. — Das Sulfat wird von heißem Wasser leicht zersetzt; das Chromat ist gelb und wird beim Kochen mit Wasser harzig; die beiden letzteren Salze konnten nicht krystallisirt erhalten werden.

Mercurochinolincyanhydrat, durch directe Verbindung von Chinolin mit Cyanquecksilber erhalten, krystallisirt in farblosen langen Nadeln, welche sich am Lichte etwas röthen und in Wasser ziemlich löslich sind. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel



	berechnet	gefunden
Quecksilber	39,3	39,5 pC.

Wurde eine Lösung von Chinolin in absolutem Weingeist mit Cyangas gesättigt, so erwärmte sie sich schwach und färbte sich braunroth. Nachdem die Lösung eine Woche lang in verschlossenem Gefäße gestanden, wurde sie an der Luft allmählig verdunstet. Es blieb eine braunschwarze hygroskopische Masse, welche sich in kochendem Wasser kaum veränderte; verdünnte Salzsäure löste einen Theil mit brauner Farbe auf, aber es gelang nicht, hieraus etwas Krystallinisches zu erhalten. — Das Mercurochinolincyanhydrat zeigte die bei der entsprechenden Mercuranilverbindung beobachtete Dissoziationserscheinung nicht.

Mit Wismuthchlorid vereinigt sich das Chinolin erst bei höherer Temperatur; Salzsäure führt die Verbindung in ein Doppelsalz über, welches in Wasser und verdünnter Salzsäure wenig löslich ist. Dasselbe Salz erhält man durch Vermischen der concentrirten Lösungen von Wismuthchlorid und salzsaurem Chinolin. Aus heißer verdünnter Salzsäure krystallisirt das Salz in rhombischen Prismen; es ist schmelzbar und färbt sich hierbei nicht. Die Analyse führte zur Formel $\text{BiCl}_3, 3\text{C}_9\text{H}_7\text{NCl}$.

		berechnet	gefunden
3 $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	390	52,7	—
Bi	208	28,1	27,9
Cl_4	142	19,2	19,2
	<hr/> 740	<hr/> 100,0.	

Drei Aequivalente Chinolin lösen ein Aequivalent trockenes Antimonchlorür mit Leichtigkeit auf, ohne dafs aber Krystallisation eintritt. Eine krystallinische Verbindung beider entsteht indessen bei Anwendung gleicher Aequivalente. Die Verbindung SbCl_3 , $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ ist leicht schmelzbar und erstarrt krystallinisch; wiederholt man indessen das Schmelzen und Erstarren einige Male, so verliert die Verbindung die Fähigkeit zu krystallisiren und erstarrt zu einer festen glasähnlichen Masse. Zur Analyse wurde die Verbindung in einem Ueberschufs von verdünnter Salzsäure gelöst und das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Antimon gefunden	34,1 pC.
$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, SbCl_3 verlangt	33,8 „

Bei der Einwirkung von Salzsäure verwandelt sich die Verbindung (auch die glasartig gewordene) in Krystalle eines Doppelsalzes $\text{C}_9\text{H}_8\text{NCl}$, SbCl_3 , aus der Lösung in heifser verdünnter Salzsäure in langen seideglänzenden Nadeln krystallisirend; auch diese färben sich am Lichte bald roth.

	berechnet	gefunden
Antimon	30,7	30,8 pC.

Auch Arsenchlorür vereinigt sich mit Chinolin zu einer festen Verbindung, welche mit Salzsäure ein weisses krystallinisches, leicht in Salzsäure lösliches Doppelsalz bildet.

Zinnchlorid erhitzt sich mit Chinolin und erzeugt eine weisse Krystallmasse, welche nach dem Schmelzen nicht mehr deutlich krystallinisch erstarrt. Behandelt man diese Substanz mit heifser Salzsäure, so erhält man beim Erkalten lange glänzende Nadeln, welche öfters sphärische Gruppen bilden. Salpetersalzsäure, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, greift diese Krystalle nicht an, so dafs man die Verbindung völlig farblos erhalten kann, wenn man sie einige Male aus dieser Flüssigkeit umkrystallisirt. Die so er-

haltenen Krystalle sind ein Doppelsalz von der Formel $C_9H_8NCl, SnCl_2 + H_2O$.

		berechnet	gefunden
C_9H_8N	130,0	41,6	—
Sn	58,0	18,6	18,7
Cl_2	106,5	34,1	—
H_2O	18,0	5,7	5,8
	312,5	100,0.	

Das Krystallwasser kann durch Trocknen über Schwefelsäure gänzlich entfernt werden; an der Luft wird dasselbe langsam wieder aufgenommen. Gegen 100^0 fängt das sonst geruchlose Salz an, einen Chinolingeruch zu verbreiten; der Gewichtsverlust bei 100^0 überschritt indessen nicht 0,6 pC. — Die Verbindung von Zinnchlorid mit Chinolin bräunt sich bei höherer Temperatur, ohne indessen wie das entsprechende Anilinderivat eine stark färbende Verbindung zu liefern.

Bezüglich der Zusammensetzung der Doppelsalze verdient noch hervorgehoben zu werden, dafs, während die Anilindoppelsalze beständig eine dem Typus (Atomicität) des Metalls entsprechende Anzahl von Anilinäquivalenten enthalten, die Anzahl der Chinolinäquivalente in den entsprechenden Doppelsalzen öfters kleiner ist als der Typus des im Doppelsalze enthaltenen Metalles. Es zeigt dies auch das bereits früher von Williams analysirte Golddoppelsalz $C_9H_8NCl, AuCl_3$.

Die Zersetzung des Mercurochinolinnitrats bei höherer Temperatur liefert neben reducirtem Quecksilber und freiges wordenem Chinolin noch eine von letzterem verschiedene Base, welche krystallisirbare Salze liefert. Die geringe Menge, welche mir bis jetzt davon zu Gebote stand, erlaubte mir nicht, eine eingehendere Untersuchung derselben vorzunehmen.