

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie

in drei Bänden

Kolbe, Hermann

1878

Pyrrhol; Picolin- und Chinolinbasen

Pyrrhol; Picolin- und Chinolinbasen.

In diesen Abschnitt gehört eine Reihe von Verbindungen, über deren Constitution wir noch wenig oder nichts wissen, Körper, welche im Steinkohlentheer, auch in den Producten der trocknen Destillation anderer pflanzlichen, sowie thierischen Stoffe (im Knochenöl z. B.) neben einander vorkommen. Die Verbindungen der Picolin- und Chinolinreihe sind einsäurige und zwar tertiäre Basen, während das Pyrrhol nur sehr schwach basische Eigenschaften besitzt.

Pyrrhol, C_4H_5N , von Runge ¹⁾ im Steinkohlentheer nachgewiesen, jedoch erst später von Anderson (s. unten) aus dem Knochenöl rein dargestellt, ist ein wasserhelles Oel von 1,077 specif. Gewicht, in reinem Zustande angenehm ätherisch riechend; es siedet bei 133^0 unzersetzt (seine Dampfdichte = 2,40 entspricht der obigen Formel); es ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

Zur Darstellung des Pyrrhols eignet sich besonders das schleimsaure Ammon ²⁾, welches bei der trocknen Destillation in Ammoniak, Kohlensäure, Wasser und Pyrrhol zerfällt. Das letztere ist das Product einer secundären Reaction, indem zuerst das, Bd. II, S. 677 erwähnte Carbopyrrholamid entsteht, welches partielle Zersetzung erleidet. Die Bildung von Pyrrhol wird durch folgende Gleichung erläutert:



Schleimsaures Ammoniak.

Bei der Destillation erhält man das Pyrrhol als, auf der Lösung von kohlensaurem Ammon und Carbopyrrholamid aufschwimmendes Oel; es wird mit Wasser gewaschen, mit Kalihydrat entwässert und dann destillirt. Die Zersetzung des schleimsauren Ammons verläuft glatter, wenn man demselben Glycerin zusetzt ³⁾.

¹⁾ Pogg. Ann. (1834) 31, 67. ²⁾ Schwanert, Ann. Chem. Pharm. 116, 279; vergl. auch dies Lehrb. II, 674. ³⁾ Goldschmidt, Zeitschr. Chem. 1867, 280.

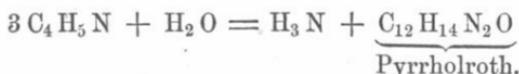
Zur Gewinnung des Pyrrhols¹⁾ aus Knochenöl wird dieses destillirt, die flüchtigere Hälfte des Destillats mit mässig verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, und die Lösung der Destillation unterworfen. Das übergelassene rohe Pyrrhol behandelt man zur Beseitigung etwa vorhandenen Picolins mit sehr verdünnter Schwefelsäure; das zurückbleibende Pyrrhol wird endlich, nach der Entwässerung mit Kali, rectificirt.

Pyrrhol bildet sich beim Erhitzen von Carbopyrrholsäure (Bd. II, 677), welche bei etwa 200⁰ in Kohlensäure und Pyrrhol zerfällt:



Ferner ist dasselbe unter den Producten der trocknen Destillation mancher Alkaloide (z. B. Chinin, Cinchonin), sowie im Tabakrauch etc. aufgefunden worden.

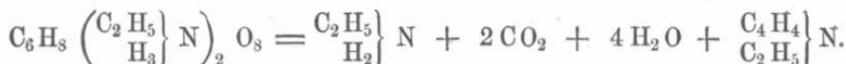
Das Pyrrhol erleidet an der Luft unter Bräunung allmähliche Zersetzung; zum Nachweis desselben dient das Verhalten seines Dampfes, von welchem die geringsten Mengen einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan dunkelpurpurroth färben. — Wird Pyrrhol mit überschüssiger Säure erwärmt, so bildet sich ein Farbstoff, das sog. Pyrrholroth, in orangerothern Flocken nach der Gleichung;



Obwohl sich das Pyrrhol in verdünnten Säuren allmählich löst, so hat man doch keine Salze desselben darzustellen vermocht. Wäre dasselbe als das Amin²⁾: $\left(\begin{smallmatrix} C_4H_3 \\ H_2 \end{smallmatrix} \right) N$ aufzufassen, so müssten seine basischen Eigenschaften weit stärker ausgeprägt sein.

Mit einigen Chloriden vereinigt sich Pyrrhol zu, in Wasser unlöslichen, jedoch krystallinischen Doppelverbindungen, z. B. mit Cadmiumchlorid: $(C_4H_5N)_4(CdCl_2)_3$, mit Quecksilberchlorid: $C_4H_5N \cdot (HgCl_2)_2$.

Aethylpyrrhol³⁾, $C_6H_9N = C_4H_4(C_2H_5)N$, ist eine dem Pyrrhol sehr ähnliche Flüssigkeit, im Wasser unlöslich; es siedet bei 131⁰. Entsprechend der Darstellung des Pyrrhols ist Aethylpyrrhol durch Destillation von schleimsaurem Aethylamin gewonnen worden. Die obere Oelschicht des Destillats wird, wie Pyrrhol (s. vor. S.), behandelt, und so reines Aethylpyrrhol erhalten. Die Bildung desselben wird erläutert durch die Gleichung:



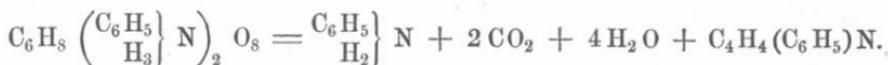
¹⁾ Anderson, Ann. Chem. Pharm. 80, 63 und 105, 349. ²⁾ Vergl. Limpricht, Jahresber. d. Chem. 1869, 548. ³⁾ C. A. Bell, Berl. chem. Ges. 9, 935; Lubavin, Jahresber. d. Chem. 1869, 623. Hier sei auf die neueste Abhandlung C. A. Bell's, Berl. chem. Ges. 10, 1861, verwiesen, welche nicht mehr benutzt werden konnte; ausser Aethylpyrrhol und einigen Derivaten sind daselbst Methyl- und Amylpyrrhol beschrieben.

Die Versuche, durch Einwirkung von Jodäthyl auf Pyrrhol ein Aethylpyrrhol zu gewinnen, sind ohne Erfolg geblieben. Dasselbe soll sich bilden, wenn Jodäthyl auf Kaliumpyrrhol, welches durch Auflösen von Kalium in Pyrrhol entsteht, einwirkt:



Phenylpyrrhol¹⁾, $C_4H_4(C_6H_5)N$, bildet weisse perlmutterglänzende Schuppen von campherartigem Geruch, welche bei 62° schmelzen und sich an der Luft röthlich färben.

Das Phenylpyrrhol wird durch trockne Destillation des schleimsauren Anilins gewonnen:



Zur Beseitigung des Anilins wird das Product mit verdünnter Salzsäure gewaschen, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Basen der Picolinreihe: Pyridin, Picolin und Homologe.

Pyridin, C_5H_5N .

Das Pyridin, das erste Glied in der Reihe der sogenannten Picolinbasen, kommt neben diesen im Steinkohlentheeröl, ferner in den durch Destillation von Torf oder bituminösem Schiefer erhaltenen Producten, am reichlichsten aber in dem Knochenöle (*oleum Dippelii*) vor.

Das Pyridin ist ein farbloses, durchdringend riechendes Oel, welches sich in Wasser in allen Verhältnissen löst und bei 116,7° siedet; sein specifisches Gewicht beträgt 0,9858 bei 0°. Der gefundenen Dampfdichte entspricht die Formel C_5H_5N .

Zur Darstellung der Base ist das Verfahren Anderson's²⁾ am meisten zu empfehlen. Derselbe unterwirft das rohe Knochenöl der Destillation; die zuerst übergegangene Hälfte und zwar der ölige Theil derselben wird mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, welche die Basen löst. Nach mehrmaligem Eindampfen der sauren Flüssigkeit wird dieselbe mit Kali übersättigt und destillirt; aus dem wässerigen Destillate erhält man durch Zusatz von festem Kali ein Gemenge von Basen als leichtes Oel, welches nach dem Entwässern mit Aetzkali fractionirt wird. Die zwischen 115° und 118° übergehende Portion enthält das Pyridin.

¹⁾ Köttnitz, Journ. pr. Ch. [2] 6, 148. ²⁾ Jahresber. d. Chem. 1851, 476.

Beim Erhitzen von Cinchonin mit Kalihydrat bilden sich geringe Mengen Pyridin neben zahlreichen anderen Basen.

Nach Chapmann und Smith¹⁾ soll endlich durch Erhitzen von salpetersaurem Amyläther mit Phosphorsäureanhydrid Pyridin entstehen nach der Gleichung:



Das Pyridin verhält sich gegen Kupfersalze, wie Ammoniak, auch fällt es Zink-, Eisen-, Mangan- und Thonerdesalze in der Kälte, Nickel- salze in der Wärme. — Die Base ist in hohem Grade beständig, sie kann mit concentrirter Salpetersäure oder Chromsäure erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. — Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Pyridin entstehen wesentlich die chlor-, brom- und jodwasserstoff- sauren Salze. Bei Anwendung von trockenem Chlorgas scheint sich zugleich salzsaures Trichlorpyridin, $\text{C}_5\text{H}_2\text{Cl}_3\text{NHCl}$, zu bilden.

Natrium²⁾ wirkt in der Hitze auf trocknes Pyridin polymerisirend ein; neben unverändertem Pyridin und anderen Basen entsteht Dipyridin, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$, dessen Molecularformel durch seine Dampfdichtebestimmung festgestellt ist. Dasselbe bildet weisse, bei 108° schmelzende Krystalle und liefert mit Säuren gut krystallisirende Salze; es ist eine zweisäurige Base. — Das Dipyridin vereinigt sich mit Jodäthyl, beim Erhitzen auf 100° , zu einer Ammoniumverbindung, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$, welche in farb- losen Nadeln krystallisirt.

Das Pyridin verhält sich gegen Jodäthyl³⁾ wie eine tertiäre Base, indem nur ein Molecül desselben gebunden wird; es entsteht die Verbin- dung $\text{C}_5\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{NJ}$, welche beim Erkalten zu grossen rhombischen Kry- stallen erstarrt. Durch Behandeln ihrer wässerigen Lösung mit Silber- oxyd gewinnt man eine stark alkalische, leicht zersetzbare Flüssigkeit, welche ohne Zweifel die Ammoniumbase, $\text{C}_5\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{NOH}$, enthält. Mit Säuren bildet dieselbe leicht lösliche krystallisirende Salze. Anderson hat die Base Aethylpyridin genannt.

Mit Aethylenbromid⁴⁾ vereinigt sich das Pyridin, und zwar 2 Molecüle desselben mit 1 Molecül $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, zu dem bromwasserstoffsäuren Salz einer Diammoniumbase: $(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{N}_2\text{Br}_2$. Die durch Digestion mit Silberoxyd gewonnene alkalische Lösung der freien Base ist leicht zerset- bar. Das chlorwasserstoffsäure Salz bildet mit Platinchlorid ein in gelben glänzenden Blättchen krystallisirendes Doppelsalz.

Salze des Pyridins. Das Pyridin ist eine einsäurige Basis und ausgezeichnet durch die Fähigkeit, Doppelsalze zu bilden.

Salzsaures Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$, bildet einen Syrup, welcher allmählig krystallinisch erstarrt, an feuchter Luft zerfliesst, auch in Alko- hol sich leicht löst. Das Salz ist unzersetzt sublimirbar. Das bromwas-

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1868, 682. ²⁾ Anderson, Zeitschr. Chem. 1870, 37.

³⁾ Jahresber. d. Chem. 1854, 491. ⁴⁾ Jahresber. d. Chem. 1861, 499.

serstoff- und jodwasserstoffsäure Salz sind ebenfalls krystallinisch; ersteres bildet zerfliessliche Prismen, letzteres Tafeln. — Das salzsaure Pyridin-Platinchlorid, $(C_5H_5NHCl)_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt in abgeplatteten Prismen, welche in Alkohol schwer, in Aether gar nicht löslich sind; von Wasser werden sie gelöst, jedoch bei längerem Kochen zersetzt unter Bildung von salzsaurem Platinopyridin. Wird das Platindoppelsalz mit einem Ueberschuss von Pyridin in wässriger Lösung erhitzt, so entsteht salzsaures Platosopyridin. Das Platino-, sowie das Platosopyridin sollen dem Platinamin und Platosamin entsprechen.

Das salpetersäure Pyridin, $C_5H_5NHONO_2$, krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in langen Nadeln, welche bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Das saure schwefelsäure Pyridin, $SO_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O}(C_5H_5N) \end{matrix}$, bildet eine in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Krystallmasse. Das schwefelsäure Pyridin vereinigt sich mit Zink- sowie Kupfervitriol zu gut krystallisirenden Doppelsalzen.

Eine Säure, welche als Pyridindicarbonsäure aufgefasst werden kann, entsteht durch Oxydation des Picolins (s. weiter unten S. 616).

Picolin, Odorin, C_6H_7N .

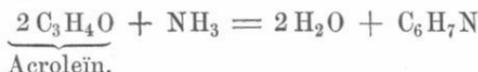
Unverdorben hat im Jahre 1826 aus dem Knochenöl eine Reihe von Basen isolirt, welche er Odorin, Animin, Olanin, Ammolin nannte. Anderson gewann zuerst die, jetzt Picolin genannte, Base in reinem Zustande durch Behandlung des Knochenöls in der bei Pyridin beschriebenen Weise. Die zwischen 132 und 137° erhaltene Fraction liefert nach wiederholter Rectificirung reines Picolin. — Die Base findet sich auch im Steinkohlentheeröl und in andern Destillationsproducten.

Das reine Picolin, ein wasserhelles dünnes Oel von durchdringendem Geruch und scharfem Geschmack, ein starkes Gift, siedet bei 135°, es löst sich sehr leicht in Wasser und besitzt ein specifisches Gewicht von 0,9613 bei 0°. Seine Zusammensetzung, welcher die Formel C_6H_7N entspricht, ist auch durch die Dampfdichte festgestellt. Das Picolin ist demnach mit dem Anilin isomer; wie dieses, ist dasselbe eine einsäurige Base.

Synthetisch hat Baeyer¹⁾ das Picolin auf verschiedene Weise gewonnen; diese künstlichen Bildungsweisen werden vielleicht im Stande sein, die rationelle Constitution des Picolins und seiner Homologen aufzuklären. Einmal entsteht Picolin durch Erhitzen von Acroleinammoniak; behandelt man das wässrige Destillat des letzteren mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure, sodann mit Kalilauge, so erhält man eine ölige

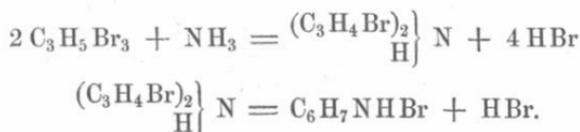
¹⁾ Berl. chem. Ges. 2, 355 u. 398.

Schicht, welche wesentlich aus Picolin besteht. Die Reaction wird durch folgende Gleichung erläutert:

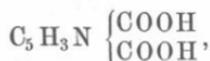


Diese Bildungsweise erklärt auch das Auftreten des Picolins bei dem Erhitzen thierischer Stoffe, indem aus den Fetten Acrolein entsteht, welches mit dem stets sich bildenden Ammoniak die obige Zersetzung erleidet.

Ferner entsteht nach Baeyer das bromwasserstoffsäure Picolin durch starkes Erhitzen von Allyltribromid mit alkoholischem Ammoniak. Die Reaction verläuft in zwei Phasen, indem zuerst Dimonobromallylamin (vergl. S. 85) sich bildet, welches weiter zersetzt wird, wie die folgenden Gleichungen erläutern:



Wie das Pyridin, so ist auch das Picolin gegen chemische Agentien sehr beständig, und wird von Salpetersäure oder Chromsäure kaum angegriffen. Durch Einwirkung von Chlor bildet sich neben salzsaurem Picolin salzsaures Trichlorpicolin; ähnlich scheint sich Brom zu verhalten. — Erhitzt man Picolin mit einer wässrigen Lösung von übermangansaurem Kali zum Sieden, so wird unter lebhafter Reaction die Base oxydirt; nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure gewinnt man eine in farblosen Blättern krystallisirende zweibasische Säure von der Zusammensetzung



welche Dicarboxypyridensäure¹⁾ genannt worden ist; ausserdem entstehen noch andere Producte. Wie diese Reaction verläuft, ist nicht ganz klar. — Durch Erwärmen von Picolin mit Natrium bildet sich ein Oel, welches dieselbe Zusammensetzung, wie das Picolin, besitzt und wahrscheinlich mit demselben polymer ist (Parapicolin).

Jodäthyl²⁾ vereinigt sich nach kurzem Erwärmen auf 100° mit Picolin zu einer Verbindung, welche als Jodür einer Ammoniumbase aufzufassen ist: $\text{C}_6\text{H}_7\text{C}_2\text{H}_5\text{NJ}$. Durch Digeriren mit Silberoxyd gewinnt man eine stark alkalische Flüssigkeit, welche sich gegen Metallsalze, wie Kalilauge, verhält; beim Eindampfen erleidet sie rapid Zersetzung unter Entwicklung von Aethylamin.

Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Base wesentlich von den eigentlichen Ammoniumbasen. — Das Aethylpicolinjodür bildet nach dem Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol silberglänzende Blättchen; das,

¹⁾ Dewar, Jahresber. der Chem. 1871, 754.

²⁾ Anderson, Jahresber. der Chem. 1854, 490.

aus demselben durch Behandeln mit Chlorsilber und Platinchlorid erhaltene Doppelsalz, $\left(\begin{matrix} C_6H_7 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right) NCl)_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt in orangerothen Tafeln. — Mit Aethylenchlorid vereinigt sich Picolin zu einer gut krystallisirenden Verbindung: $(C_6H_7)_2(C_2H_4)N_2Cl_2$.

Von seinen Salzen hat Unverdorben eine grosse Zahl beschrieben, die wichtigeren hat Anderson dargestellt. Das salzsaure Picolin, C_6H_7NHCl , bildet zerfliessliche Prismen, welche sich unverändert sublimiren lassen; mit Platinchlorid vereinigt es sich zu einem, in gelben Nadeln krystallisirenden Doppelsalz, $(C_6H_7NHCl)_2 \cdot PtCl_4$, welches, wie das entsprechende Pyridinsalz, durch Kochen mit Wasser unter Bildung von salzsaurem Platinopicolin zersetzt wird. — Das salpetersaure Picolin, $C_6H_7NHONO_2$, wird aus seiner concentrirten wässerigen Lösung in vierseitigen Prismen gewonnen. Das saure schwefelsaure Picolin bildet wasserhelle, höchst zerfliessliche Tafeln.

Lutidin, C_7H_9N (isomer mit Toluidin, Benzylamin).

Das Lutidin des Knochenöls ist ein farbloses, wenig aromatisch riechendes Oel, welches bei $154,5^0$ siedet; es löst sich in 3 bis 4 Thln. Wasser und wird beim Erwärmen, ähnlich dem Coniin, aus dieser Lösung zum Theil wieder abgeschieden. Das specif. Gew. des Lutidins beträgt 0,9467 (bei 0^0).

Das Lutidin ist der stete Begleiter des Pyridins und Picolins und wird, wie diese, am zweckmässigsten aus dem Knochenöl gewonnen. Die zwischen 152^0 und 155^0 übergegangene Fraction wird mit Salzsäure und sodann mit Platinchlorid versetzt. Das zuerst sich ausscheidende Salz ist wesentlich salzsaures Picolin-Platinchlorid, während aus der Mutterlauge durch Zusatz von Aether-Alkohol reines Lutidinsalz erhalten wird, aus welchem durch Destillation mit Kali die Base zu gewinnen ist.

Beim Erhitzen von Cinchonin mit Aetzkali entstehen neben anderen Basen nicht unbedeutende Mengen einer dem Lutidin sehr ähnlichen, jedoch isomeren Verbindung, welche viel leichter in Wasser löslich ist, als das Lutidin des Knochenöls.

Mit Säuren bildet das Lutidin sehr leicht lösliche Salze. Das salzsaure Lutidin-Platinchlorid, $(C_7H_9NHCl)_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt in gelben Rhomboëdern, welche häufig zu Zwillingen verwachsen sind. — Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich Lutidin in verschiedenen Verhältnissen zu Doppelverbindungen.

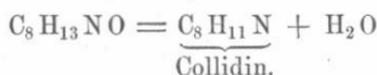
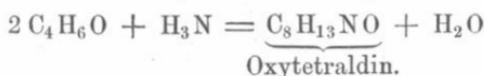
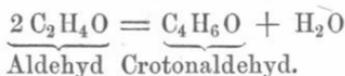
Collidin, $C_8H_{11}N$.

Das Collidin ist eine farblose, gewürzhaft riechende Flüssigkeit von 0,921 specif. Gew. (bei 0^0), welche in Wasser fast unlöslich ist und

bei 179° siedet (Anderson). Das Aldehydcollidin (s. unten) siedet bei 176° und ist in Wasser etwas löslich. Beide Collidine lösen sich leicht in Alkohol und Aether.

Die Gewinnung dieser Base¹⁾ aus dem Knochenöl ist mit Schwierigkeiten verknüpft, da sie sich von dem fast gleich hoch siedenden Anilin durch Fractioniren nicht trennen lässt. Zur Beseitigung des Anilins lässt man das zwischen 174° und 180° übergegangene Destillat tropfenweise zu abgekühlter starker Salpetersäure treten. Die entstandene tiefrothe Flüssigkeit wird zum Sieden erwärmt, sodann mit Wasser verdünnt und nach Abscheidung eines rothgelben Oeles mit Aetzkali destillirt.

Auch auf künstlichem Wege hat man das Collidin oder eine demselben sehr ähnliche Base dargestellt. Nach Baeyer und Ador²⁾ entsteht durch Erhitzen von Aldehydammoniak mit Alkohol auf 130° (oder mit Harnstoff und essigsäurem Ammon) und nachheriges Destilliren ein Oel, welches Aldehydin oder Aldehydcollidin genannt ist, und mit Collidin fast in allen Eigenschaften übereinstimmt. Die Reaction scheint in folgenden Phasen zu verlaufen: Aus dem Aldehyd entsteht unter Wasserverlust Crotonaldehyd, welches unter Aufnahme von Ammoniak in Oxytetraldin umgewandelt wird; dieses geht dann durch weiteren Austritt von Wasser in Collidin über:



Collidin entsteht ferner durch Erhitzen von Aethylidenchlorid³⁾ oder Aethylidenbromid, mit alkoholischem Ammoniak auf 160°, vielleicht nach den Gleichungen:



Das Collidin bildet Salze, welche in Wasser leicht löslich sind, jedoch schlecht krystallisiren. Das salzsaure Collidin-Platinchlorid scheidet sich in gelben Flocken aus; das entsprechende Salz des Aldehydcollidins krystallisirt in orangerothern Prismen.

Thonerde-, Eisen-, Chrom- und Zinksalze werden durch beide Collidine gefällt.

¹⁾ Anderson, Jahresber. der Chem. 1854, 488. ²⁾ Berl. chem. Ges. 1, 189, 2, 400. Ann. Chem. Pharm. 155, 294. ³⁾ Kraemer, Berl. chem. Ges. 3, 282.

Mit Jodäthyl vereinigen sich beide Basen, die des Knochenöls zu einem nicht krystallisirenden Oel, das Aldehydcollidin zu einer, rhombische Tafeln bildenden Jodverbindung. Aus beiden Producten lassen sich krystallisirende Platindoppelsalze gewinnen. — Das Collidin ist, wie seine Homologen, eine tertiäre Base.

Parvolin:	Zusammensetzung:	$C_9H_{13}N$	(Siedepunkt 188 ⁰).
Coridin:	"	$C_{10}H_{15}N$	(" 211 ⁰).
Rubidin:	"	$C_{11}H_{17}N$	(" 230 ⁰).
Viridin:	"	$C_{12}H_{19}N$	(" 251 ⁰).

Diese vier, noch fast gar nicht untersuchten Glieder der Picolinreihe sind im Steinkohlentheer¹⁾ aufgefunden; das Parvolin ist auch in den Destillationsproducten bituminöser Schiefer nachgewiesen worden.

Chinolinbasen.

Die zu dieser Reihe gehörenden einsäurigen Basen sind nach der allgemeinen Formel, $C_nH_{2n-11}N$, zusammengesetzt. Das Anfangsglied der Reihe, das Chinolin, resp. Leukolin hat die Zusammensetzung C_9H_7N . Ueber die Constitution desselben und seiner Homologen ist bis jetzt eine bestimmte Ansicht nicht möglich. — Sowohl im Steinkohlentheer, als in dem Product, welches durch Destillation von Cinchonin (s. dieses) mit Aetzkali erhalten wird, sind die Basen der Chinolinreihe enthalten; früher hielt man dieselben für identisch, neuerdings sind einige Unterschiede zwischen den aus Theer und den aus Cinchonin gewonnenen Basen aufgefunden worden, so dass eine Trennung beider Reihen und eine neue Bezeichnung²⁾ vorgeschlagen ist.

Chinolin, C_9H_7N , ist die aus Cinchonin erhaltene Base genannt worden. Die von Gerhardt zuerst durch Destillation von 1 Thl. Cinchonin (oder Chinin) mit 3 Thln. Kalihydrat dargestellte und als Chinolin beschriebene Verbindung ist ein Gemenge mehrerer Basen. Man reinigt nach Williams das rohe Destillationsproduct auf folgende Weise: Durch mehrtägiges Kochen mit einem Ueberschuss von Säure wird Pyrrhol (s. dieses) verjagt, sodann durch Aetzkali ein Gemenge von Basen abgeschieden, welche nach dem Trocknen auf das sorgfältigste rectificirt werden. Die zwischen 216⁰ und 243⁰ übergegangenen Portionen enthalten wesent-

1) Thenius, Jahresber. d. Chem. 1861, 500.

2) Williams, daselbst

1863, 431.

lich Chinolin und das folgende Glied der Reihe, Lepidin, welche durch fractionirte Krystallisation der Platinchloriddoppelsalze getrennt werden müssen.

Die im Steinkohlentheer ¹⁾ enthaltene, mit Chinolin gleich zusammengesetzte Base wird nach Williams Leucolin genannt (Runge's Leucol). Um dasselbe rein darzustellen, werden die hoch siedenden Antheile des Theers mit salpetrigsaurem Kali und Salzsäure zur Zerstörung des Anilins und seiner Homologen erhitzt; aus der Lösung wird mittelst Kalihydrats ein Gemenge von Basen abgeschieden, welche durch Fractioniren gereinigt werden.

Das Chinolin ist ein wasserhelles, dünnflüssiges Oel (specif. Gew. 1,081), welches einen durchdringenden Geruch und brennenden Geschmack besitzt, auch stark alkalisch reagirt. Es siedet bei 238° ²⁾ unter geringer Zersetzung. Sein Moleculargewicht ist durch Bestimmung der Dampfdichte festgestellt. — Durch Stehen an der Luft verharzt das Chinolin allmählig. In Wasser löst es sich nur wenig, nimmt jedoch bei niedriger Temperatur Wasser auf und scheint bestimmte Verbindungen mit demselben zu bilden. In Alkohol und Aether ist Chinolin leicht löslich.

Durch directe Einwirkung von Chlor und Brom erleidet Chinolin unter Verharzung eine tief eingreifende Zersetzung; lässt man Bromdampf allmählig einwirken, so erhält man neben einem amorphen Product Tribromchinolin, $C_9H_4Br_3N$, welches aus Alkohol in seideglänzenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 173° bis 175° krystallisirt. (Ueber die sogenannte Chinolsäure s. unter Cinchonin.)

Durch längeres Erhitzen von Chinolin mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure bildet sich Sulfochinolinsäure, $(C_9H_6N)SO_2OH$, welche aus ihrem Barytsalz durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure in glänzenden Krystallen gewonnen wird.

Beim Erwärmen von Chinolin mit Jodmethyl, Jodäthyl etc. nimmt Chinolin ein Molecül derselben auf; die entstehenden Verbindungen sind Jodüre von Ammoniumbasen; nach diesem Verhalten ist das Chinolin eine tertiäre Base, wie das Pyridin und seine Homologen. — Das durch kurzes Erhitzen von Chinolin mit Jodmethyl entstehende, gut krystallisirende Methylchinolinammoniumjodür liefert mit Silberoxyd eine stark alkalische, unbeständige Lösung, aus welcher durch Sättigen mit Salzsäure und Platinchlorid ein schwerlösliches Doppelsalz, $\left(\begin{matrix} C_9H_7 \\ CH_3 \end{matrix} \right) NCl \Big)_2 \cdot PtCl_4$, gefällt wird.

Das durch Erwärmen mit Jodäthyl aus Chinolin entstehende Jodür verhält sich gegen Silberoxyd, wie das obige, ihm homologe. Die resultirende alkalische Lösung zersetzt sich beim Verdampfen unter präcti-

¹⁾ Das rohe Naphtalin enthält ebenfalls Chinolinbasen. ²⁾ Der Siedepunkt des reinen Leucolins ist noch nicht sicher festgestellt; in seinen Eigenschaften stimmt es mit Chinolin wesentlich überein.

gem Farbenwechsel. Auch die Salze der Base scheinen in der Wärme dergleichen Zersetzung zu unterliegen. — Das Platinchloriddoppelsalz, $(C_9H_7C_2H_5NCl)_2 \cdot PtCl_4$, wird als goldgelber, schwer löslicher Niederschlag gewonnen.

Jodamyl vereinigt sich bei 100° rasch mit Chinolin zu dem schön krystallisirenden Jodür, $\left. \begin{matrix} C_9H_7 \\ C_5H_{11} \end{matrix} \right\} NJ$, welches zuerst mit Wasser, dann mit Ammoniak oder Kali erhitzt, einen prächtigen Farbstoff, das Cyanin, liefert (vergl. weiter unten S. 622).

Durch Erhitzen von schwefelsaurem Methyl- oder Aethyläther mit Chinolin und Zersetzung der entstandenen Verbindungen mit Kali bilden sich ebenfalls Farbstoffe, das sogenannte Methyl- und Aethylirisin, welche dem Cyanin verwandt sind.

Von Chinolinsalzen ist eine grosse Zahl beschrieben, jedoch fehlen häufig die Belege für die Reinheit des angewandten Chinolins. — Das chlorwasserstoffsaurer Salz, welches in Nadeln krystallisirt, bildet Doppelsalze mit Dreifach-Chlorantimon, Chlorcadmium, Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid, welche sämmtlich gut krystallisiren. Die am genauesten untersuchte Verbindung mit Platinchlorid besitzt die Zusammensetzung: $(C_9H_7NHCl)_2 \cdot PtCl_4$ und bildet schön gelbe Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das salpetersaure Chinolin, $C_9H_7NHONO_2$, krystallisirt aus Alkohol in weissen luftbeständigen Nadeln. Auch das schwefelsaure und saure oxalsaure Chinolin sind krystallisirbar.

Das Chinolin selbst vereinigt sich mit vielen Metallsalzen zu krystallisirenden Verbindungen (z. B. mit Chlorzink, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd). Andere Salzlösungen werden durch Chinolin gefällt, so Thonerde-, Eisenoxydsalze, salpetersaures Silber u. a.

Lepidin, $C_{10}H_9N$, ist die aus Cinchonin gewonnene, Iridolin, die gleich zusammengesetzte Base aus Steinkohlentheer, genannt worden (Williams). Das erstere siedet zwischen 266° und 271° , das andere zwischen 252° und 257° . Aus den betreffenden Fractionen werden die Basen durch Rectificiren rein dargestellt. Die gleiche Formel für dieselben ist durch Analysen und durch Dampfdichtebestimmungen festgestellt. In der Nähe des Siedepunktes erleiden beide eine geringe partielle Zersetzung.

Die Verbindungen des Lepidins resp. Iridolins mit Salzsäure, Salpeter- und Chromsäure krystallisiren, ebenso Doppelsalze des salzsauren Lepidins mit Cadmium- und Platinchlorid.

Die beiden Basen von der Zusammensetzung $C_{10}H_9N$ vereinigen sich mit je einem Molecül Methyl-, Aethyl- und Amyljodür zu krystallisirenden Jodüren. Aus dem Amyllepidinjodür entsteht durch Behandeln mit Kali ein schön blauer Farbstoff (Chinolinblau, Cyanin).

Das nächste homologe Glied der Chinolinreihe von der Formel $C_{11}H_{11}N$ ist das Dispolin (aus Cinchonin), resp. das Cryptidin (aus

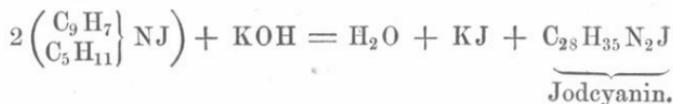
Steinkohlentheer). Da beide Basen durch fractionirte Destillation von ihren niederen Homologen nicht getrennt werden können, so führt man das bei 274° übergegangene Destillat nach dem Sättigen mit Salzsäure in das Platinchloriddoppelsalz über, welches aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird. — Von den Eigenschaften dieser Basen ist ebenso wenig etwas bekannt, wie von denen der höheren Glieder. Dass in den Producten der Destillation von Cinchonin mit Kalihydrat Basen mit höherem Kohlenstoffgehalt vorkommen, ist durch die Zusammensetzung der Doppelverbindungen von den salzsauren Basen mit Platinchlorid nachgewiesen worden. Diese Salze können durch fractionirte Krystallisation getrennt werden, da die mit höherem Kohlenstoffgehalt als die schwerer löslichen zuerst ausgeschieden werden. Williams hat folgende Basen unterschieden:

Tetrahirolin:	C ₁₂ H ₁₃ N.
Pentahirolin:	C ₁₃ H ₁₅ N.
Isolin:	C ₁₄ H ₁₇ N.
Ettidin:	C ₁₅ H ₁₉ N.
Validin:	C ₁₆ H ₂₁ N.

Anhang zu den Chinolinbasen:

Cyanin, Chinolinblau.

Die Entstehung der, Cyanin genannten, Farbstoffe aus Chinolin, resp. Lepidin ist schon oben erwähnt worden. In beschränktem Maasse hat die Technik diese Farbstoffe zu verwerthen gesucht. Die Producte des Handels haben, je nachdem sie aus Chinolin oder Lepidin bereitet werden, eine wechselnde Zusammensetzung. Nach der Untersuchung eines „Jodecyanins“ von Merz und Nadler¹⁾ bestand ein Baseler Fabrikat wesentlich aus dem Jodür, C₂₈H₃₅N₂J. Die Entstehung desselben aus Amylchinolinjodür (s. vor. S.) durch Einwirkung von Kali erhellt aus folgender Gleichung:



Das Jodecyanin krystallisirt aus Alkohol, in welchem es sich mit prächtig blauer Farbe löst, in cantharidengrünen Schuppen, welche bei 100° unter Wasserverlust zu einer bronzefarbenen Masse schmelzen. Durch Behandeln des Jodecyanins mit Silberoxyd erhält man in Lösung die freie Base, C₂₈H₃₅N₂OH. Dieselbe vermag mit Säuren 3 Reihen von Salzen zu bilden, indem Verbindungen mit einem Aequivalent Säure, z. B. das

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1867. 512.

Jodcyanin, noch 1 und 2 Molecüle Salzsäure aufnehmen können. Das salpetersaure Cyanin, $C_{28}H_{35}N_2(ONO_2) + H_2O$, krystallisirt in bronzefarbenen Nadeln und kann ebenfalls noch 1 und 2 Molecüle Salzsäure binden. — Es ist noch höchst zweifelhaft, ob man das Cyanin als Diamin auffassen darf.

Ein anderes, in Paris fabricirtes, Jodcyanin muss nach Hofmann ¹⁾ von Lepidin abgeleitet werden, da es die Zusammensetzung $C_{30}H_{39}N_2J$ besitzt. Dasselbe ist in Aether gar nicht, in Alkohol mit schön blauer Farbe löslich; es krystallisirt aus diesem in metallisch glänzenden, grünen Prismen. Durch Silberoxyd wird die freie Base in Lösung erhalten, beim Abdunsten bleibt sie als undeutlich krystallinische, dunkelblaue Masse zurück. — Das Jodür zerfällt beim Erhitzen in Lepidin, Jodamyl und Amylen nach der Gleichung:



Wie das aus Chinolin entstandene Jodcyanin, vermag sich das aus Lepidin gewonnene mit 1 Molecül Salz- oder Jodwasserstoffsäure zu vereinigen, bildet jedoch damit ziemlich unbeständige Salze. — Da die beiden Farbstoffe nicht sehr stabil sind, werden sie für die Technik keinen dauernden Werth behalten. — Zu bemerken ist noch, dass eine verdünnte Lösung von Cyanin als höchst empfindliches Reagens auf Säuren und Basen, also auch beim Titriren, zu verwerthen ist; erstere entfärben die Flüssigkeit, die Basen bläuen intensiv eine schwach saure Lösung.

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1862, 351.