

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXLII. Meta-ana-Dibromchinolin.¹⁾

IV. m-ana- γ -Tribromchinolin und V. o-m-ana- Tribromchinolin;

von

Ad. Claus und Alf. Ammelburg.²⁾

Das m-ana-Dibromchinolin ist in unserer Literatur bisher nur einmal von Claus und Geisler³⁾ ganz kurz angeführt, und ausser Schmelzpunkt und Analyse findet sich nur das salzsaure Salz und das Chloroplatinat noch erwähnt. — Die Darstellung der Verbindung aus dem 3—5-Dibromanilin auf dem früher angegebenen Weg bietet keine Schwierigkeit und namentlich die Ausführung der Skraup'schen Synthese liefert in diesem Fall ausnahmsweise günstige Ausbeuten.

Bei der Darstellung grösserer Mengen und auf Grund wiederholter Reinigungen konnte zunächst constatirt werden, dass der Schmelzpunkt der farblosen, seideglänzenden Krystallnadeln 2° höher, als früher angegeben ist, nämlich bei 112° liegt. — Namentlich beim langsamen Sublimiren lassen sich schöne, grosse, platte Nadeln erhalten.

Das Jodmethylat: m-ana-Br₂.C₉H₅N $\begin{smallmatrix} \text{J} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, bildet sich

kaum in der Kälte, wohl aber in nahezu quantitativer Ausbeute, wenn gleiche Moleküle der beiden Componenten im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden lang auf 130°—135° erhitzt werden. Nach beendigter Reaction löst sich der ganze Röhreninhalt in kochendem Wasser, und aus der Lösung erhält man beim langsamen Erkalten das Jodmethylat in prachtvollen, feurigblutrothen, prismatischen Blättchen, die in Wasser nahezu unlöslich scheinen. In heissem Wasser lösen sich die tiefrothen Krystalle zu einer auffallend hellen, kaum gelbgefärbten

¹⁾ Fortsetzung.

²⁾ Alfred Ammelburg, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891 31 ff.

³⁾ Dies. Journ. [2] 40, 379.

Lösung, aus der aber beim langsamen Erkalten die blutrothen Blättchen wieder anschiessen. Wenn man aber die heisse Lösung rasch durch Einhalten in einen kalten Wasserstrom abkühlt, dann erstarrt sie zu einem Krystallbrei von hellgelber Farbe, der aus haarfeinen, concentrisch gruppirten, hellgelben Nadeln gebildet ist. — Bleibt diese breiige, kaum bewegliche Krystallmasse stehen, so verliert sie allmählich ihre Consistenz und ihr Volumen und die voluminösen, hellgelben Nadeln gehen von einem bestimmten Zeitpunkt an fast zusehends in eine Anzahl massiver, brillant ausgebildeter, dunkelrother Prismen über, die ein verhältnissmässig geringes Volum ausmachen und über denen nun eine nahezu farblose Lösung steht. Ich glaube, dass sich schöner und prägnanter schon wegen der auffallenden Farbendifferenz die Ueberführung zweier verschiedener Formen in einander kaum wird vor Augen führen lassen, und ich beabsichtige daher die Erscheinung in ihren Einzelheiten weiter zu verfolgen. — Die rothen Krystalle schmelzen bei 287° .

	Berechnet:	Gefunden:
J	29,6	29,4 %.

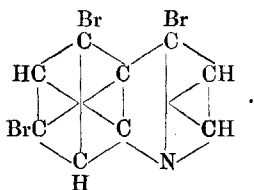
Das Chlormethylat: $m\text{-ana-Br}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, aus dem

Jodmethylat mit Chlorsilber in der gewöhnlichen Weise dargestellt, ist auch in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisirt in schwachgelb gefärbten Nadeln, die sich beim Erhitzen gegen 145° zu färben beginnen und bei 236° schmelzen.

Das Platindoppelsalz: $\left(m\text{-ana-Br}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$,

fällt auf Zusatz von Platinchloridlösung aus der Auflösung des Chlormethylates in etwas verdünnter Salzsäure als hellgelbes, krystallinisches Pulver, löst sich aber in kochender Salzsäure von mittlerer Concentration und krystallisirt aus dieser Lösung in glänzenden, goldgelben Nadeln, die bei 249° unter Zersetzung schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,2	19,1 %.

IV.¹⁾ m-ana- γ -Tribromchinolin:

Die Darstellung des bromwasserstoffsäuren m-ana-Dibromchinolins gelingt einfach durch Auflösen der Base in überschüssiger concentrirter Bromwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung zur Trockne. Das Salz krystallisirt in farblosen Nadeln und schmilzt bei 288°. Auch die Addition von zwei Atomen Brom an dieses Salz, gelingt leicht, sowohl trocken, wie unter Aether oder mit Chloroform. Man erhält das

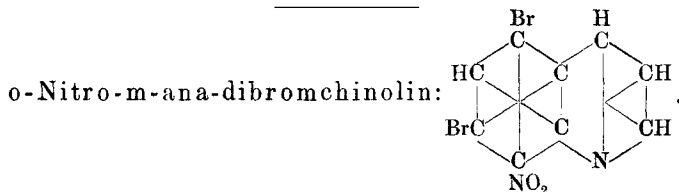
Hydrobromat-Dibromid: m-ana-Br₂.C₉H₅N.HBr.Br₂, in Form von orangefarbenen Tafeln oder starken Säulen, welche im Haarröhrchen bei etwa 215° schmelzen, aber schon beim Liegen an der Luft fortwährend Brom abgeben und beim Zusammenkommen mit Wasser oder Alkohol sofort dissociiren. Bei der trocknen Destillation erleidet die Verbindung Zersetzung, und wenn einige Zeit auf 180°—200° erhitzt ist, erscheint die Reaction beendet, allein aus dem zum Theil in schönen, farblosen Nadeln sublimirten Produkt lässt sich nichts anderes, als das unveränderte m-ana-Dibromchinolin mit dem Schmelzpunkt 112°, und zwar mit verhältnissmässig wenigem Verlust wiedergewinnen. — Um die Zersetzung in der beabsichtigten Weise, das heisst so zu erreichen, dass dabei die Substitution eines Wasserstoffatoms durch Brom eintritt, muss man das trocken bereitete (ohne Aether oder Chloroform) Hydrobromat-Dibromid mit einem kleinen Zusatz von überschüssigem Brom in ein Rohr einschmelzen und dieses etwa 12 Stunden lang auf 200° erhitzen. Ganz glatt und einfach ist — wie das ja auch für alle analogen, bisher studirten Reactionen dieser Art wiederholt constatirt ist, — auch so der Verlauf der Umsetzung nicht. — Während ein Theil des Ausgangsmaterials unverändert wiedererhalten wird, entstehen neben dem einfachbromirten Derivat desselben, also dem Hauptprodukt, stets auch, wenigstens in geringen Mengen, noch weiter

¹⁾ Vergl. vorigen Aufsatz III.

bromirte Produkte. Man trennt die einzelnen Substanzen nach der gewöhnlichen bewährten Methode auf Grund ihrer verschiedenen Fähigkeit, Salze zu bilden, durch partielles Auflösen in concentrirter Salzsäure und fractionirtes Fällern dieser Lösungen mit Wasser. Als höher bromirtes, in Salzsäure kaum lösliches Produkt wurden in geringer Menge farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 148° erhalten, die noch nicht weiter untersucht werden konnten: Als Hauptprodukt liess sich aus den durch Wasser in den salzsauren Lösungen bewirkten Fällungen durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Sublimiren die gewünschte Verbindung, das m-ana- γ -Tribromchinolin in Form farbloser glasglänzender Nadeln, die bei 125° — 126° schmelzen, erhalten.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	65,57	65,35 %.

Im Ganzen sind die basischen Eigenschaften auch dieses Tribromchinolins sehr geringe, so dass es nach den bisher angestellten Versuchen ein Additionsprodukt mit Jodmethyl unter den gewöhnlichen Bedingungen (Erhitzen bis 150°) zu bilden nicht im Stande ist. In concentrirter Salzsäure löst es sich auch beim Kochen nicht sehr leicht auf, liefert aber aus dieser Lösung ein schönes Platindoppelsalz, das sich in einem Gemisch von gleichen Theilen rauchender Salzsäure und Alkohol beim Kochen löst und aus dieser Lösung in kleinen gelben Prismen krystallisirt, die über 300° verkohlen, ohne zu schmelzen. — Durch Erhitzen mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure auf 100° entsteht eine Nitroverbindung, die durch Wasser aus der sauren Lösung in gelblich weissen Flocken gefällt wird, und die nach dem Trocknen bei 198° schmilzt. — Die eingehendere Untersuchung aller dieser Reactionen wird fortgesetzt.



Die Nitrirung des m-ana-Dibromchinolins gelingt leicht, wenn man dasselbe mit dem 10—12fachen Gewicht

eines Nitrirungsgemisches von rauchender Salpetersäure (1,52) und Schwefelsäurehydrat einige Zeit auf dem Wasserbad digerirt. — Wie erwartet entsteht nur ein Nitroprodukt: die o-Nitroverbindung, wie durch ihre Ueberführung in die entsprechende o-m-ana-Tribromverbindung nachgewiesen ist.

Die durch Wasser aus der sauren Nitrirungsflüssigkeit als farblose, flockige Masse gefällte Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in glasglänzenden, farblosen, harten, kurzen Prismen und Platten, welche bei 198° schmelzen, erhalten. Dieselbe Verbindung entsteht auch unter der Einwirkung des Nitrirungsgemisches in der Kälte, jedoch auch nach längerem Stehen nur sehr unvollständig, während nach dem zuerst beschriebenen Verfahren die Ausbeute so gut wie quantitativ ist.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,4	8,36 %
Br	48,1	47,96 „

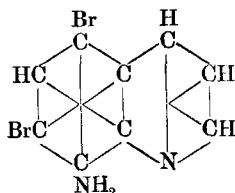
Die basischen Eigenschaften dieses o-Nitro-m-ana-dibromchinolins sind nur noch sehr schwach. Eine additionelle Verbindung mit Jodmethyl vermag es nicht einzugehen und ebenso krystallisirt aus der Auflösung in heisser concentrirter Salzsäure die freie Base beim Erkalten, resp. Eindunsten wieder aus. Nur ein Platindoppelsalz ist zu erhalten, wenn die heisse salzsaure Lösung mit concentrirter salzsaurer Platinchloridlösung versetzt wird.

Das Chloroplatinat:

(o-NO₂-m-ana-Br₂.C₉H₄N.HCl)₂.PtCl₄,
krystallisirt beim Abkühlen der heissen Lösung in glänzenden, gelben, vier-, resp. sechsseitigen Tafeln, die sich gegen 220° dunkel färben und bei 291° schmelzen. Die Verbindung ist ausserordentlich zum Zerfall geneigt und dissociirt schon beim Zusammenkommen mit verdünnterer Salzsäure.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,3	18,6 %.

o-Amido-m-ana-dibromchinolin:



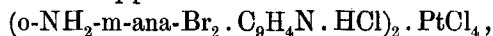
Die Reduction der Nitrogruppe gelingt glatt und gut, wenn man die Nitroverbindung in einem Ueberschuss von reiner concentrirter Salzsäure unter Erwärmen auflöst, sodann soviel Wasser zusetzt, bis eben eine schwache Trübung eintreten beginnt, und nun Zinnchlorür im Ueberschuss, d. h. mehr als das Doppelte der zur Reduction nöthigen Menge hinzugeibt. Nachdem die intensiv gelbroth gewordene Reactionsflüssigkeit noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbad digerirt worden ist, stellt man zur Krystallisation kalt. — Wird das in gelben Krystallen ausgeschiedene Zinndoppelsalz mit Natronlauge im Ueberschuss zersetzt und die alkalische Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt, so geht die Amido-Verbindung leicht mit über und scheidet sich im Destillatwasser in Form fast farbloser Flocken ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man so das o-Amido-m-ana-dibromchinolin rein in farblosen, glänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt 127° ist. Aus der noch intensiv gelben Mutterlauge, aus der das Zinndoppelsalz auskrystallisirt ist, erhält man nach dem Uebersättigen mit Alkali durch Destillation mit Wasserdampf noch eine weitere Ausbeute an Amido-Verbindung, doch ist dieses Produkt noch bräunlich gefärbt, d. h. weniger rein und bedarf noch der Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisiren, durch Sublimiren oder eventuelles wiederholtes Uebertreiben mit Wasserdampf. — Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, wenig löst sie sich in kochendem Wasser und ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich. — Mit Wasserdampf ist sie ziemlich leicht flüchtig. Im trocknen Zustand erhält sie sich auch an der Luft unverändert farblos, in nicht zu verdünnten Mineralsäuren löst sie sich mit intensiv rother Farbe.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,27	9,6 %
Br	52,9	52,98 „

Das salzsaure Salz: $\text{o-NH}_2\text{-m-ana-Br}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$, krystallisirt aus der Auflösung der Base in möglichst wenig concentrirter heisser Salzsäure beim Erkalten in schönen, glänzend rothen Nadelchen, welche bei 191° schmelzen, beim Zusammenkommen mit Wasser oder Alkohol sofort dissociiren.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	11,0	10,7 %.

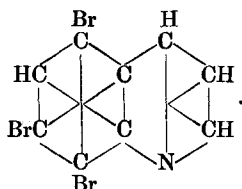
Das Platindoppelsalz:



fällt beim Versetzen der heissen salzsauren Lösung der Base mit stark salzsaurer Platinchloridlösung als schwerer, aus gelben, glänzenden Nadeln bestehender Niederschlag aus. Auch dieses Salz erleidet durch Wasser oder Alkohol, selbst durch verdünntere Salzsäure vollkommene Dissociation. Im trocknen Zustand können die Krystalle unverändert auf 100° an der Luft erhitzt werden, im Capillarröhrchen beginnen sie bei 230° sich zu bräunen und sind bei 250° unter Zersetzung schwarz.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,2	19,3 %.

V. o-m-ana-Tribromchinolin:



Die Diazotirung des o-Amido-m-ana-dibromchinolins gelingt am besten in schwefelsaurer Lösung: 6,5 Grm. des Amins werden mit 6 Grm. Schwefelsäurehydrat in 100 Ccm. Wasser gelöst und in die unter 0° abgekühlte Lösung eine gleichfalls gekühlte Lösung von 2 Grm. Natriumnitrit gegeben. Die alsbald zu einem dicken Krystallbrei erstarrte Reaktionsmasse wird unter häufigem Schütteln noch 10—20 Stunden lang so abgekühlt erhalten, dass die Temperatur nicht über $+6^\circ$ steigt und dann in eine siedend heisse Kupferbromürlösung von entsprechendem Gehalt eingetragen. — Nach beendigter Reaction wurde mit Wasserdampf übergetrieben und dabei das gewünschte Tribromchinolin in Form einer weissen, flockigen

Masse, die so direct den Schmelzpunkt 138° zeigt, erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol liefert dieses Präparat farblose, glänzende Nadeln, die scharf bei 141° schmelzen, und ebenso werden bei der Sublimation schöne, glänzende, farblose Nadeln mit dem gleichen Schmelzpunkt erhalten.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	65,6	66,0 %.

Es wird noch übrig bleiben, um die Ortsbestimmung dieses Tribromchinolins von allen Seiten aus festgestellt zu haben, dasselbe aus dem ana-Nitroderivat des o-m-Dibromchinolin und synthetisch aus dem 2.3.5-Tribromanilin durch die Skraup'sche Reaction darzustellen. Beide Darstellungen sollen in nächster Zeit ausgeführt werden. — Indessen ist die Constitution unserer Verbindung nicht minder sicher auch so von einem anderen Gesichtspunkt aus festgestellt. — Tribromchinoline, welche alle drei Bromatome auf der Benzolseite gebunden haben, kann es überhaupt nur vier geben, und da wir, — wie in den folgenden Aufsätzen des Eingehenderen beschrieben wird — auch die anderen drei dieser vier B-Tribromchinoline aus den ihnen entsprechenden B-Dibromchinolinen über deren Nitroderivate dargestellt und diese alle drei von unserem bei 141° schmelzenden Präparat durchaus verschieden gefunden haben, so bleibt für das Letztere überhaupt gar keine andere Wahl mehr, als die Stellung o-m-ana- für die drei Bromatome. — Speciell führt sich der Beweis aber folgendermassen: Wie für alle bis jetzt untersuchten Nitroderivate des Chinolins, so haben wir auch für das oben beschriebene Nitroprodukt des m-ana-Dibromchinolins durch einen besonderen Oxydationsversuch, bei dem in reichlicher Ausbeute Chinolinsäure und Nicotinsäure erhalten wurden, constatirt, dass der Nitrorest an den Benzolring gebunden ist. Es könnte also für die Nitrogruppe und damit für das dritte Bromatom in unserem Tribromchinolin nur zwischen der p- und der o-Stellung die Wahl sein. — Nun habe ich mit Dr. Hirschbrunn¹⁾ aus dem m-p-Dibromchinolin durch Nitriren die beiden im Benzolkern nitrirten Produkte, nämlich das ana-Nitro- und das p-Nitro-Derivat, erhalten. Aus beiden

¹⁾ Fritz Hirschbrunn, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1892.

sind über die Amido- und die Diazo-Abkömmlinge die entsprechenden Tribromchinoline dargestellt; keins von beiden ist mit dem oben beschriebenen identisch. Danach stellen sich die Schmelzpunkte der vier B-Tribromchinoline wie folgt:

- o-m-p-Tribromchinolin, Schmelzp. 84°.
- o-m-ana-Tribromchinolin, Schmelzp. 141°.
- o-p-ana-Tribromchinolin, Schmelzp. 159°.¹⁾
- m-p-ana-Tribromchinolin, Schmelzp. 124°.

Die basischen Eigenschaften des o-m-ana-Tribromchinolins sind im Ganzen auch nur sehr gering, jedoch unverkennbar weniger reducirt, wie die des m-ana- γ -Isomeren. Allerdings lässt sich auch mit der o-m-ana-Tribromverbindung ein Jodmethylat auf die gewöhnliche Weise durch Erhitzen der Componenten auf 140°—150° im Rohr nicht erhalten. Dagegen löst sich dieselbe bemerkenswerth leichter in heisser, auch verdünnter Salzsäure und liefert ein krystallisiertes salzsaures Salz. Ingleichen ist das Platindoppelsalz: $(\text{o-m-ana-Br}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_4\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$, nicht so zur Dissociation geneigt und krystallisiert aus concentrirter alkoholischer Salzsäure in prachtvollen goldgelben Nadeln, die bei 280° unter Zersetzung schmelzen. — Nitriren dagegen lässt sich mit dem üblichen Nitirungsgemisch durch Erhitzen auf dem Wasserbad dieses Tribromchinolin nicht.

Freiburg i. B., im Mai 1894.

¹⁾ Diese Verbindung ist von allen Seiten aus dargestellt worden, nämlich:

1. Aus dem ana-Nitroderivat des o-p-Dibromchinolins von Claus und Caroselli.
 2. Aus dem p-Nitroderivat des o-ana-Dibromchinolins von Claus und Wolf.
 3. Aus dem o-Nitroderivat des p-ana-Dibromchinolins von Claus und Hirschbrunn.
 4. Aus dem 2.4.5-Tribromanilin durch die Skraup'sche Reaction von Claus und Lodholz.
-