wird, ob p-Bromchinolin-o-sulfonsäure, oder γ -Bromchinolin-o-sulfonsäure als Produkt aus der Bromirungsreaction hervorgeht.

Wie schon aus diesen wenigen Beispielen zu ersehen ist, wird man sich wohl auf ein recht in das Einzelne gehendes Studium möglichst vieler und vielseitiger Verhältnisse gefasst machen müssen, um einen einigermaßen sicheren und umfassenden Ueberblick über diese mannigfachen Beziehungen zu gewinnen, bei denen die Eigenschaften des basischen Ringstickstoffs die Pyridinnatur des Chinolins bei bestimmten Reactionen ebenso deutlich erkennen lassen, wie sie bei anderen Vorgängen durch Anklänge an die Anilinbeziehung, in welcher das Stickstoffatom andererseits zu dem Benzolring steht, getrübt erscheinen und unter bestimmten Umständen sogar den Eigenthümlichkeiten des Doppelringsystems gegenüber fast vollkommen zurücktreten. — Von ausführlicheren Betrachtungen ziehe ich es vor zunächst noch abzusehen, wenigstens solange noch nicht das experimentelle Material der Hauptsache nach zur Veröffentlichung gelangt ist.

CXXV. o-Chlorchinolin;

von

Ad. Claus und M. Schöller.¹⁾

Diese bisher noch nicht bekannte Verbindung haben wir nach der gewöhnlichen Methode synthetisch aus o-Chloranilin durch Behandeln mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol dargestellt. Dazu ist zu bemerken, dass bei der Leichtigkeit, mit welcher das o-Chloranilin in hervorragendem Maasse verharzender Zersetzung anheimzufallen pflegt, möglichst jede stürmische Einwirkung schon von vornherein beim Zusammenbringen mit der Schwefelsäure, wie überhaupt während des ganzen Verlaufs der Umsetzung zu vermeiden ist. Nach beendigter Reaction, die bei Anwendung von 25 Grm. Chloranilin etwa 3 Stunden zu ihrer Vollendung in Anspruch

¹⁾ Max Schöller, Inaug. Dissertat. Freiburg i. B. 1890.

nimmt, wird das nach dem Uebertreiben des Nitrobenzols in üblicher Weise durch Fällen der sauren Lösung mit Kali und Destillation mit Wasserdampf gewonnene basische Oel, um die letzten Spuren von unverändertem Chloranilin vollständig zu entfernen, in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Kaliumbichromat niedergeschlagen und einige Zeit als chromsaures Salz auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Wiederabscheiden der Base aus dem gereinigten Salz durch ein Alkali wird dieselbe zunächst wieder mit Wasserdampf übergetrieben und sodann nach dem Trocknen der fractionirten Destillation unterworfen. — Das o-Chlorchinolin siedet bei 288° und von diesem so gereinigten Produkt wurden bei gut verlaufenem Process aus 25 Grm. o-Chloranilin in der Regel 16 Grm., d. i. 50% der theoretischen Ausbeute erhalten.

Das o-Chlorchinolin:

ist im reinen Zustand ein nahezu farbloses, in dickeren Schichten gelbes Oel, das sich am Licht und an der Luft schnell bräunt; Es siedet, wie gesagt, bei 288° constant, und wird auch beim Abkühlen auf -20° nicht fest.

	Berechnet für C_9H_6ClN :	Gefunden:
C	66,25	66,1 %
H	3,68	3,9 „
Cl	21,46	21,5 „

Das o-Chlorchinolin ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol etc. reichlich löslich und wird auch von verdünnten Säuren leicht aufgenommen. In Wasser ist es merklich löslich, so dass es bei der Kostbarkeit des Präparates sich immerhin lohnt, nach dem Uebertreiben der Base mit Wasserdampf die stets reichlichen Mengen Destillationswasser mit Aether, Chloroform oder dergleichen auszuziehen. — Da die Beschaffung grösserer Mengen von ganz reinem o-Chloranilin wenigstens damals noch, als wir diese Untersuchung ausführten, mit grossen Umständen verbunden

war, so haben wir, wie übrigens schon früher¹⁾ angedeutet, zeitweise unser Augenmerk darauf gerichtet, das rohe, durch die p-Verbindung noch wesentlich verunreinigte o-Chloranilin für die Synthese zu verwenden und dann das erhaltene Gemisch von o- und p-Chlorchinolin zu trennen. Nach unserer Erfahrung ist das Letztere, wenn auch möglich, jedenfalls nicht vortheilhaft. Es eignen sich dazu, soweit wir die Salze untersucht haben, nur das weinsaure und das salpetersaure Salz, die übrigen Salze²⁾ von o- und p-Chlorchinolin zeigen zu wenig Unterschied in ihren Löslichkeitsverhältnissen. — Löst man das Gemisch der beiden Isomeren in dem 30fachen Gewicht Alkohol auf und fügt sodann, so lange eine Ausscheidung schnell erfolgt, conc. Salpetetersäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, hinzu — so fällt zuerst fast das reine p-Chlorchinolin als Nitrat aus, während bei dieser Verdünnung das salpetersaure Salz des o-Chlorchinolins in Lösung bleibt und zum Theil erst nach einiger Zeit auskrystallisirt. Wenn man also die Verhältnisse richtig trifft, d. h. zur richtigen Zeit abfiltrirt, so erhält man aus der Mutterlauge durch Eindampfen ein Salz, das die Hauptmenge der o-Chlorverbindung enthält und nach mehrmaligem Umkrystallisiren zu dem reinen, bei 288° siedenden o-Chlorchinolin führen kann. Immerhin ist das Letztere nicht so ganz einfach zu erreichen.

Von der Reinheit und Einheitlichkeit unseres o-Chlorchinolins haben wir uns auf zwei Wegen durch besondere Versuche in einwandfreier Weise überzeugt. — Einmal nämlich wurde eine grössere Menge der bei 288° siedenden Base in mehreren Fractionen als Platindoppelsalz gefällt: Jede der Fractionen wurde für sich zerlegt und führte wieder zu derselben Base, welche nicht nur wieder bei 288° siedete, sondern auch beim Nitriren in allen Fractionen das gleiche, bei 144° schmelzende Nitroprodukt lieferte. — Diesem Nitroderivat, welches unten näher beschrieben ist, wurde andererseits nach Feststellung seiner Homogenität wieder

¹⁾ Dies. Journ. [2] 40, 395.

²⁾ Nach neueren Beobachtungen dürften übrigens auch die chromsauren Salze eine passende Form für die Trennung repräsentiren.

die Nitrogruppe entzogen, d. h. durch Wasserstoff ersetzt: Dabei wurde genau wieder die ursprüngliche Base vom Siedepunkt 288° erhalten.

Endlich haben wir o-Chlorchinolin noch auf einem anderen Weg aus der Chinolin-o-sulfonsäure erhalten. Wird ein scharf getrocknetes Gemisch dieser Säure mit ihrem doppelten Gewicht Chlornatrium der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man als Destillat ein braunes Oel, aus dem sich reines o-Chlorchinolin vom Siedep. 288° gewinnen lässt. Allerdings sind die Ausbeuten sehr geringe, so dass diese Art der Entstehung wohl nur ein theoretisches Interesse beanspruchen kann.

Das salzsaure o-Chlorchinolin ist in Wasser ausserordentlich leicht und auch in Alkohol reichlich löslich. Es krystallisirt aus der fast vollständig eingedampften Lösung in farblosen Nadeln, die entweder zu rosettenartigen Gruppen aneinandergelagert sind, oder in der Regel eine strahlige Masse bilden. Sie schmelzen im Krystallwasser bei 96° — 97° , nach dem Trocknen im Trockenschrank gegen 176° , doch ist ein scharfer Schmelzpunkt nicht immer zu beobachten.

Das Platindoppelsalz: $[\text{C}_9\text{H}_6\text{ClN}^2\cdot\text{HCl}]_2\cdot\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, fällt aus der salzsauren Lösung der Base in Form eines orangegelben, krystallinischen Niederschlags. Derselbe kann aus heisser Salzsäure umkrystallisirt werden und liefert dann kleine, gelbe Nadeln, welche nach Abgabe des Krystallwassers bei 235° unter Zersetzung schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	4,65	5,01 %
Pt	26,6	26,7 „

Das Platindoppelsalz erleidet beim Auswaschen mit Wasser oder mit Alkohol nicht Zersetzung.

Das salpetersaure o-Chlorchinolin ist gleichfalls in Alkohol ziemlich, in Wasser sehr leicht löslich. Seine Lösungen, ebenso wie die des salzsauren Salzes, können zur Trockne eingedampft werden, ohne Dissociation zu erfahren. Es bildet dann meist eine aus Nadeln bestehende strahlige

krystallinische Masse, die bei 86° — 87° im Krystallwasser schmilzt.

Das chromsaure o-Chlorchinolin:

fällt aus der Auflösung der Base in verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz einer Lösung von Kaliumbichromat in der Wärme als rothes Oel nieder, das beim Erkalten bald zu einer rothgelben Krystallmasse erstarrt. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der letzteren Lösung in glänzenden, orangefarbenen Blättchen. Dieselben fangen beim Erhitzen im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen gegen 155° an zu erweichen und schmelzen bei 160° — 161° unter Schwärzung. Bei fortgesetztem Erhitzen erfolgt vollkommene Zersetzung unter lebhaftem Aufschäumen.

o-Chlorchinolin-Jodmethylat: $\text{C}_9\text{H}_6\overset{2}{\text{ClN}} \cdot \text{CH}_3\text{J}$. — Diese Verbindung entsteht schon in der Kälte, wenn man die Componenten einige Zeit im geschlossenen Gefäss stehen lässt, leichter, wenn man 1—2 Stunden lang auf 100° — 110° erhitzt. — Die auf die gewöhnliche Weise gereinigte Verbindung ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Sie krystallisirt in gelben, harten Nadeln und kurzen Prismen, welche bei 165° unter Dunkelfärbung schmelzen; bei fortgesetztem Erhitzen verflüchtigt sich die Substanz, offenbar unter Dissociation und liefert im oberen, kälteren Theil des Röhrchens einzelne gelbe, zunächst noch flüssige, klare Oeltröpfchen, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren. — Die Krystalle sind wasserfrei.

	Berechnet:	Gefunden:
J	41,54	40,94 %.

o-Chlorchinolin-Chlormethylat: $\text{C}_9\text{H}_6\overset{2}{\text{ClN}} \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$, durch Umsetzung des Jodmethylates mit Chlorsilber dargestellt, ist in Wasser sehr leicht löslich und liefert nach fast vollständigem Eindampfen der wässrigen Lösungen eine aus farblosen Platten und flachen Prismen gebildete Krystallmasse, die bei 140° schmilzt. — Durch Versetzen der heissen wässrigen Lösung mit Platinchlorid fällt

das Platindoppelsalz: $[\text{C}_9\text{H}_6\text{ClN}^2.\text{CH}_3\text{Cl}]_2.\text{PtCl}_4$ in Form eines schweren, gelben, aus kleinen Kryställchen bestehenden Niederschlags aus, der unter Zersetzung bei 248° schmilzt.

Berechnet:
Pt 25,43

Gefunden:
25,3 $\frac{9}{10}$.

ana-Nitro-o-chlorchinolin:

Das o-Chlorchinolin wird im Allgemeinen leicht nitriert, liefert aber unter den verschiedensten Umständen der Einwirkung, sei es von Salpetersäure, oder Salpeterschwefelsäure stets nur ein und dasselbe¹⁾ Mononitroprodukt, welches, wie der im Folgenden beschriebene Stellungsnachweis ergeben hat, die Nitrogruppe in der ana-Stellung enthält. — Das ana-Nitro-o-chlorchinolin ist in Wasser unlöslich, ebenso in kaltem Alkohol, wird aber von heissem Alkohol, wie von Aether leicht aufgenommen und krystallisirt in farblosen dünnen Nadeln, welche bei 144° schmelzen. Fällt man die alkalische Lösung, oder die Lösung in conc. Salpetersäure etc. mit Wasser, so erhält man voluminöse, aus haarfeinen Nadelchen bestehende Niederschläge, die sich zu einem Filz zusammendrücken.

Berechnet:
Cl 17,03

Gefunden:
17,30 $\frac{9}{10}$.

Das Platindoppelsalz: $[\text{C}_9\text{H}_5(\text{NO}_2)^5\text{ClN}^2.\text{HCl}]_2.\text{PtCl}_4$, wird dadurch erhalten, dass man die heisse Lösung des Nitrochlorchinolins in alkoholischer Salzsäure mit einem Ueberschuss von Platinchlorid versetzt; es fällt das Doppelsalz beim Erkalten in kleinen, glänzenden, gelben Nadeln aus, welche bei 260° unter Zersetzung schmelzen. Sie enthalten kein Wasser.

Berechnet:
Pt 23,76

Gefunden:
23,63 $\frac{9}{10}$.

¹⁾ Siehe nähere Angaben in Schöller: Inaug.-Dissertat. S. 28 u. 41.
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 48.

Mit Jodmethyl vermag das ana-Nitro-o-chlorchinolin nicht, auch nicht beim Erhitzen auf 150° , sich additionell zu verbinden, und ebenso können auch die einfachen Salze dieses Nitrochlorchinolins aus den wässrigen Säuren nicht erhalten werden.

ana-Amido-o-chlorchinolin: $C_9H_5(NH_2)ClN$, wird in der gewöhnlichen Weise durch Reduction der Nitroverbindung in alkoholischer Salzsäurelösung mit Zinnchlorür erhalten. Bei Anwendung der richtigen Verhältnisse (20% Ueberschuss an Zinnchlorür und rauchende Salzsäure) ist nach etwa zweistündigem Kochen die Reaction beendet und aus der erkalteten Reactionsflüssigkeit krystallisirt der grösste Theil der gebildeten Amidoverbindung als Zinndoppelsalz in gelbrothen Krystallnadeln oder Aggregaten derselben aus. Nach dem Trocknen werden dieselben in Wasser gelöst, durch Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zerlegt und die ganze Masse mit Aether extrahirt. Der aus der ätherischen Lösung erhaltene Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, wobei etwa unreducirt gebliebene Nitroverbindung ungelöst bleibt. Neutralirt man die filtrirte rothe Lösung vorsichtig mit Ammoniak, so krystallisirt das

ana-Amido-o-chlorchinolin in Form von glänzenden, im reinen Zustand farblosen, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, die sich schnell gelblich bis röthlich färben. Sie sind in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser ziemlich löslich, und werden von Alkohol, Aether u. s. w. leicht gelöst; auch aus diesen Lösungen krystallisirt die Base in Nadeln. Die Krystalle schmelzen bei 152° und sind nicht mit Wasserdampf flüchtig.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	19,9	20,06 %.

Das salzsaure ana-Amido-o-chlorchinolin krystallisirt aus der tiefrothen Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure in prachtvollen, rothen, dicken Säulen, die kein Krystallwasser enthalten und bei 275° schmelzen. Sie enthalten, wie die Salze aller Amidochinoline, nur ein Molekül Salzsäure auf das Molekül der Base. Und auch

das Platindoppelsalz, das aus der Lösung der Base in einem grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure erhalten wird, ist zusammengesetzt nach der Formel:

Dasselbe bildet kleine rothe Krystallnadelchen, die aus heisser Salzsäure umkrystallisirt werden können.

	Berechnet:	Gefunden:
H ₂ O	4,47	4,7 %
Pt	25,6	25,4 „.

Durch Behandeln der kalten Lösung des Amidochlorchinolins in einem Ueberschuss von Salzsäure mit der berechneten Menge von Natriumnitrit wird mit Leichtigkeit das o-Chlorchinolin-ana-diazochlorid:

in Form von rothen Nadeln erhalten, welches beim Kochen mit der geeigneten Lösung von Kupferchlorür unter lebhafter Stickgasentwicklung in das

o-ana-Dichlorchinolin:

umgesetzt wird. Aus der salzsauren Reactionsflüssigkeit wird dieses Dichlorchinolin durch Uebersättigen mit Alkali abgeschieden und durch Uebertreiben mit Wasserdampf, mit dem es ausserordentlich leicht übergeht, rein erhalten. In dieser Form repräsentirt es weisse, aus Nadelchen gebildete Flocken; durch Umkrystallisiren derselben aus Alkohol erhält man farblose, glänzende grössere Nadeln, welche bei 94° schmelzen. Dadurch charakterisiren sich dieselben als o-ana-Dichlorchinolin, welches zuerst von La Coste¹⁾ synthetisch aus dem o-a.m-Dichloranilin dargestellt und mit dem Schmelzpunkt 92°—93° beschrieben ist. Wir haben die Verbindung auf dem gleichen Weg dargestellt und die so erhaltene Substanz nicht nur mit unserem oben beschriebenen Prä-

¹⁾ Ber. 15, 561.

parat, sondern auch mit demjenigen Dichlorchinolin identisch gefunden, welches, wie weiter unten beschrieben, von Claus und Junghanns¹⁾ aus dem ana-Chlorchinolin durch Nitriren und Ersetzen des Nitrorestes durch ein Chloratom erhalten worden ist.

Damit ist für unser, aus dem Amido-o-chlorchinolin gewonnenes Dichlorprodukt die Stellung des zweiten Chloratoms als ana-Stellung zweifellos festgestellt und zugleich die Definition der beschriebenen Amido- und Nitro-Verbindung des o-Chlorchinolins in den heutigen Ansprüchen genügender Weise gegeben.

Von dem o-ana-Dichlorchinolin haben wir noch dargestellt

das Platindoppelsalz: $[\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N} \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Dasselbe krystallisirt in glänzenden orangefarbenen Nadeln, welche gegen 252° unter Zersetzung schmelzen.

Berechnet:
Pt 24,38

Gefunden:
24,35 %.

o-Chlorchinolin-ana-sulfon-
säure:

Die Sulfonirung des o-Chlorchinolins bedarf der Anwendung einer rauchenden Schwefelsäure und höherer Temperatur, erfolgt aber dann glatt und mit nahezu quantitativer Ausbeute. Abgesehen von sehr geringen Mengen eines zweiten²⁾, in allen unseren Versuchen gebildeten Nebenproduktes entsteht dabei immer nur eine und immer dieselbe, nämlich die ana-Sulfonsäure.

Am vorteilhaftesten fanden wir das folgende Verfahren:

¹⁾ Karl Junghanns, Inaug.-Dissertation. Freiburg i. B. 1890.

²⁾ Das Nähere darüber ist angegeben: Schöller, Inaug.-Dissert. S. 58. Die Menge dieses zweiten Produktes war stets so gering, dass wir es weder sicher definiren noch überhaupt isoliren konnten.

Ein Gewichtstheil o-Chlorchinolin wird in fünf Gewichtstheile einer 30% Anhydrid enthaltenden rauchenden Schwefelsäure eingetragen und die Reaktionsmasse 6 Stunden lang im Oelbad auf 140° erhitzt.

Nach dem Eintragen des Sulfonierungsgemisches in etwa das dreifache Volum Wasser krystallisirt der grösste Theil der Sulfonsäure in farblosen, meist ganz reinen Nadeln aus. Durch Neutralisiren der von diesen Krystallen abfiltrirten Mutterlauge mit kohlensaurem Baryt wird in meist nicht zu verachtender Menge noch eine Portion derselben Säure in Form des Baryumsalzes gewonnen und die aus den letzten Mutterlaugen dieses Salzes bei seiner fractionirten Krystallisation gewonnenen, also leichtestlöslichen Fractionen sind es, in denen sich Spuren einer zweiten Sulfonsäure auffinden lassen.

Die o-Chlorchinolin-ana-sulfonsäure ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, von kochendem Wasser wie von heissem Alkohol wird sie reichlich aufgelöst und krystallisirt aus diesen Lösungen beim Erkalten in prachtvollen, farblosen und durchsichtigen, glasglänzenden Säulen oder Nadeln; zuweilen beim langsamen Krystallisiren schießt sie auch in scheinbar anderer Krystallform, nämlich in der Form von scharf ausgebildeten rhombischen Tafeln an, dieselben verwandeln sich jedoch bald, noch in der Mutterlauge, in Nadeln. Die Krystalle enthalten 2 Mol. Krystallwasser, das sie bei 100° vollständig abgeben. Sie schmelzen nicht im Krystallwasser und zeigen auch im entwässerten Zustand keinen Schmelzpunkt. Die Säure kann über 300° erhitzt werden, ohne Zersetzung oder überhaupt Veränderung zu erleiden.

	Berechnet:	Gefunden:
2 H ₂ O	12,8	12,9 %
Cl	14,5	14,2 „
S	13,1	12,6 „

o-Chlorchinolin-ana-sulfonsaures Ammonium krystallisirt in farblosen, sich am Licht bald röthlich färbenden, feinen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Natriumsalz: $C_9H_5ClN \cdot SO_3Na + 5H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in kleinen, farblosen Nadelchen.

	Berechnet:	Gefunden:
5H ₂ O	25,3	25,35 %.

Das Baryumsalz: $[\text{C}_9\text{H}_5\overset{2}{\text{ClN}}.\overset{5}{\text{SO}_3}]_2.\text{Ba} + 7\text{H}_2\text{O}$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und bildet beim schnellen Erkalten der heissgesättigten Lösung farblose, aus dünnen Blättchen gebildete, rosettenartige Gruppen, beim langsamen Krystallisiren schießt es in prachtvollen, glänzenden rhombischen Tafeln an.

	Berechnet:	Gefunden:
7H ₂ O	16,85	17,1 %
Ba	22,02	21,75 „

Das Silbersalz: $\text{C}_9\text{H}_5\overset{2}{\text{ClN}}.\overset{5}{\text{SO}_3}\text{Ag}$, fällt aus den concentrirten Lösungen der neutralen Salze auf Zusatz von Silbernitrat als weisser, krystallinischer Niederschlag. Es ist in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in farblosen Nadeln, die im trocknen Zustand ziemlich beständig sind und Krystallwasser nicht enthalten.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	30,8	30,9 %.

Das Kupfersalz: $[\text{C}_9\text{H}_5\overset{2}{\text{ClN}}.\overset{5}{\text{SO}_3}]_2.\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O}$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der weit concentrirten Lösung in harten, krystallinischen Krusten, die aus glänzenden, dunkelgrünen, festen Nadeln und Säulen gebildet sind.

	Berechnet:	Gefunden:
4H ₂ O	11,6	11,65 %.

o-Chlorchinolin-ana-sulfonsäure-Ester:

wird am besten durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl im geschlossenen Rohr erhalten. Nach zweistündigem Erhitzen auf 120° ist die Umsetzung beendet und der ätherische Auszug der Reactionsmasse liefert in prachtvollen, perlmutterglänzenden, flachen Nadeln, die sich zu einem festen Filz zusammenpressen, den Ester, dessen Schmelzp. 140° ist. — Also auch in diesem Fall ist durch das o-ständige Chloratom die Fähigkeit der Chinolin-ana-sulfonsäure, statt des Esters ein Betaïn zu bilden, aufgehoben.

Zum Nachweis der Ortsbeziehung für die Sulfongruppe in unserer Sulfonsäure des o-Chlorchinolins haben wir uns der von Claus eingeführten einfachen Methode — Reduction zur entsprechenden Tetrahydrochinolinsulfonsäure — bedient. — Die Ausführung¹⁾ dieser Reduction verläuft nach der gewöhnlichen Vorschrift glatt und ohne Schwierigkeit; und die durch einmaliges Umkrystallisiren gereinigte Säure charakterisirt sich sowohl durch ihre Krystallisation, wie auch durch ihren bei 315°—318° liegenden Schmelz-, resp. Zersetzungspunkt unverkennbar als die Tetrahydrochinolinsulfonsäure, so dass mit ihrer Darstellung der Stellungsnachweis für die o-Chlorchinolinsulfonsäure einwandsfrei geliefert ist.

CXXVI. o-Bromchinolin;

von

Ad. Claus und H. Howitz.

Den früheren Angaben über diese bisher nur einmal kurz erwähnte Verbindung²⁾ fügen wir das Folgende zur Ergänzung zu:

Das o-Bromchinolin ist ein farbloses, meist schwach gelbgefärbtes Oel, das bei 302°—304° siedet und durch Abkühlen auf –10° nicht zum Erstarren gebracht wird. — Salzsäures, bromwasserstoffsäures und salpetersäures Salz sind in Wasser leicht löslich und werden als krystallinische Massen oder auch in Form von einzelnen Nadeln erhalten, und zwar, wie es scheint, je nachdem mit verschiedenen Mengen Krystallwasser, mit dessen Betrag das Verhalten beim Entwässern sowohl, wie auch bei der Schmelzpunktsbestimmung für das nämliche Salz an verschiedenen Präparaten ein wechselndes sein kann.

¹⁾ Näheres: Max Schöller, Inaug.-Dissertation. Freiburg i. B. 1890, S. 50.

²⁾ Ad. Claus u. V. Tornier, Ber. 20, 2877.