und dann erst der Reduction unterliegen. Stets bilden sich neben den festen Stilbenen flüssige Köhlenwasserstoffe, deren Reinigung dadurch sehr erschwert wird, dass sie weder durch wiederholte fractionirte Destillation, noch durch Ausfrieren ganz von ungelöstem Stilben sich befreien lassen. Die Untersuchung des bei der Reduction von Diphenyltrichloräthan erhaltenen flüssigen Nebenproduktes führte zu folgendem Ergebniss:

Dampfdichtebestimmung:

$D_{\text{(Luft = 1)}} = 6,0$
 $D_{\text{(H = 1)}} = 87,0$

Gefunden:
 174

Molekulargewicht:

Ber. f. Diphenyläthan $C_{14}H_{14}$:
 182.

Elementaranalyse:**Gefunden:**

C = 92,7 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$; H = 7,7 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$.

Berechnet für Diphenyläthan, $C_{14}H_{14}$:

C = 92,3 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$; H = 7,6 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$.

Berechnet für Diphenyläthylen, $C_{14}H_{12}$:

C = 93,3 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$; H = 6,6 $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$.

Hiernach darf man den Kohlenwasserstoff wohl als Diphenyläthan ansprechen und zwar, da er auch bei strenger Winterkälte nicht erstarrte, als asymmetrisches Diphenyläthan, das normale Reductionsprodukt des Diphenyltrichloräthans, wie es aus diesem Körper durch monatelange Einwirkung von Natriumamalgam schon erhalten worden ist.¹⁾

XXI. Zur Kenntniss des γ -Bromchinolins;

von

Ad. Claus und H. Decker.

Beim Nitriren des γ -Bromchinolins entstehen zwei Mononitroderivate: Man trägt am besten unter Abkühlung in ein Gemisch von 3 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. Schwefelsäurehydrat einen Theil γ -Bromchinolin langsam ein.

Es entsteht eine vollkommen klare Lösung, aus der man

¹⁾ Goldschmiedt, Ber. 6, 1501.

durch Fällen mit Wasser das Nitroprodukt in guter Ausbeute als einen gelben Niederschlag erhält, der zunächst in der Regel den Schmelzp. 110° — 111° zeigt; durch systematisches Umkrystallisiren aus Alkohol lässt sich der Schmelzpunkt bis auf 132° — 133° ¹⁾ erhöhen, allein ein vollkommen reines Produkt lässt sich auf diese Weise nicht erhalten; die beiden Isomeren so, dass man von beiden die volle Ausbeute rein erhält, zu trennen, ist überhaupt schwer auszuführen.

Am schnellsten erhält man von Beiden reine Präparate, wenn man entweder beim Destilliren des Gemisches mit Wasserdampf das zuerst und leicht übergehende für sich auffängt, oder indem man die saure Lösung mit nur etwa dem gleichen bis doppelten Volum Wasser fällt. Die in beiden Fällen erhaltene Substanz hat entweder direct oder nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 136° — 137° und repräsentirt im reinen Zustand das eine Nitro- γ -Bromchinolin.

Das zweite Nitroprodukt ist mit Wasserdämpfen merklich schwerer flüchtig und fällt aus der sauren Lösung erst auf Zusatz von mehr Wasser heraus; man erhält es jedoch auf keine der beiden beschriebenen Arten leicht frei von der Isomeren, befreit es aber von dieser sehr bequem und vollständig durch Behandeln mit Jodmethyl. Während die bei 136° — 137° schmelzende Base damit das weiter unten beschriebene, prachtvoll krystallisirende Jodmethylat bildet, vereinigt sich die zweite Nitroverbindung nicht mit Jodmethyl. Zieht man also das einen rothen Kuchen darstellende Jodmethyl-Reactionsprodukt mit Aether oder Benzol aus, so erhält man das von diesen Lösungsmitteln aufgenommene, zweite Nitro- γ -Bromchinolin durch Umkrystallisiren aus Alkohol, event. unter Behandeln mit Thierkohle, leicht vollkommen rein. Da nach den früheren Angaben von Claus und Kramer, die wir übrigens durch besondere Versuche nochmals bestätigt haben, von den vier, im Benzolkern nitrirten Nitrochinolinen nur das o-Nitrochinolin — selbst beim Erhitzen mit Jodmethyl auf 180° — nicht im Stande ist, ein Jodmethylat zu bilden, so wird man wohl nicht irre

¹⁾ Ein solches Präparat ist jedenfalls das von La Coste (Ber. 15, 1919) erwähnte, welches er mit dem aus p-Bromchinolin erhaltenen Nitroderivat für identisch hielt.

gehen, wenn man auch in diesem Nitroprodukt des γ -Bromchinolins, welches nicht mit Jodalkylen reagirt, der Nitrogruppe die Orthostellung zuschreibt. Ohne auf eine weitere Begründung dieser Annahme hier vor der Hand einzugehen, uns die experimentelle Beweisführung vielmehr vorbehaltend, bezeichnen wir die Verbindung als:

o-Nitro- γ -Bromchinolin. Schmilzt bei 124° (uncorr.); entsteht beim Nitriren in wesentlich untergeordneter Menge, darum haben wir auch noch von eingehenderer Untersuchung absehen müssen. — Die Verbindung zeichnet sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Aus Aether-Alkohol bildet sie glänzende, farblose Nadeln oder Säulen von mehreren Centimetern Länge. Messungen liessen sie als rhombische Prismen erkennen:

$$a : b : c = 0,7279 : 1 : 0,1432.$$

Wie Jodmethyl kein Additionsprodukt bildet, so sind auch die einfachen Salze dieses Nitrobromchinolins sehr unbeständig.

Das Platindoppelsalz, welches durch Fällen einer salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid in Form von kleinen, blassgelben Kryställchen erhalten wird, kann nur mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen werden, da es mit Wasser ebenso, wie mit Alkohol dissociirt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $(C_9H_5 \cdot NO_2 \cdot Br \cdot N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	23,28	24,18 %
H	1,74	1,53 „
Pt	21,28	21,34 „

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Das zweite, beim Nitriren des γ -Bromchinolins und zwar, wie schon erwähnt, in vorwiegender Menge entstehende Produkt ist — und dafür ist weiter unten der directe Nachweis geliefert:

Das Ana-Nitro- γ -Bromchinolin der Structur:

Es bildet in reinem Zustande vollkommen farblose, dünne, weiche und biegsame, aber glanzlose Nadelchen, die, aus Alkohol langsam krystallisirt, sich moosartig aggregiren. Sein Schmelzp. liegt zwischen 136° — 137° . Bei 320° — 330° geht es unter geringer Zersetzung über. In heissem Alkohol ist es sehr leicht, in kaltem schwer, in Benzol, Chloroform, Aether leicht löslich. In siedendem Wasser ist es schwer löslich, und fällt in Form von Wolken, die aus äusserst dünnen, langen Nadeln bestehen, aus. In concentrirten Säuren ist es leicht löslich (auch in Eisessig): Wasser fällt es aus diesen Lösungen vollständig aus. Es besitzt einen charakteristischen, angenehm-aromatischen Geruch, der aber erst beim Erwärmen hervortritt. In die Haut eingerieben erregt es Jucken.

Zinnchlorür und Salzsäure färben es roth. Platinchlorid liefert einen gelben Niederschlag. Quecksilberchlorid erzeugt einen weissen Niederschlag vom Schmelzp. 185° .

Rauchende Schwefelsäure greift es auch bei 100° nicht an, sie ist deshalb ein gutes Reinigungsmittel für Nitrobromchinolin. Alkoholische Natronlauge färbt es erst bei längerem Kochen hellgelb.

Versetzt man eine stark salzsaure Lösung von Nitrobromchinolin in der Wärme mit Platinchlorid, so krystallisirt beim Erkalten das Platindoppelsalz in schönen goldgelben verwachsenen Prismen aus. Es ist in salzsäurehaltigem Wasser beim Erwärmen schwer löslich. Mit reinem Wasser dissociirt es. Auch Alkohol entzieht ihm das Platinchlorid.

Ein Präparat, mit Salzsäure gewaschen und bei 120° von letzterer und Feuchtigkeit befreit, wobei es nicht verwitterte, wurde geglüht:

0,2321 Grm. gaben 0,0488 Grm. Pt.	
Gefunden:	Ber. f. $(C_8H_5 \cdot NO_2 \cdot Br \cdot NHCl)_2PtCl_4$:
Pt 21,02	21,23 %.

Im Capillarrohr erhitzt, bräunt es sich bei ca. 280° — 300° und entwickelt allmählich Nitrobromchinolindämpfe, ohne zu schmelzen.

Das Jodmethylat des α -Nitro- γ -Bromchinolins bildet sich schwerer, als die Jodmethylate der einfachen Bromchinoline. In den zum Erhitzen beschickten Schmelzröhren ist auch nach tagelangem Stehen keine Reaction zu bemerken,

während Bromchinolin sich zur selben Zeit fast völlig umgesetzt hat. Erst nach 3—4stündigem Erhitzen auf 130° — 140° ist die Vereinigung quantitativ vor sich gegangen. Die harte rothe Krystallmasse wird nun gepulvert, und, wenn zur Darstellung das rohe Gemenge der beiden Nitroprodukte angewendet war, in einem Extractionsapparat mit Benzol gut vom anhängenden o-Nitrobromchinolin gereinigt.

Aus kochendem Wasser umkrystallisirt (wobei ein schwarzer, Krystallglanz zeigender Körper als unlöslich zurückbleibt), bildet es grosse, dünne, stark glänzende, dunkelrothe Blättchen, die direct analysenrein sind.

Gefunden:	Ber. f. $C_9H_5 \cdot NO_2 \cdot Br \cdot N \cdot CH_3J$:
J 31,78	32,12 %.

Bei 100° färbt sich das Jodmethylat dunkler, um beim Erkalten wieder heller zu werden; bis 180° bleibt es unverändert, höher erhitzt bräunt es sich und schmilzt plötzlich bei 205° — 210° unter starkem Aufblähen und unter Zersetzung. Es sublimirt dabei Nitrobromchinolin vom Schmelzp. 136° . In heissem Wasser ist es ziemlich löslich mit gelber bis orangerother Farbe; aus dieser Lösung krystallisirt es beim Erkalten erst nach einiger Zeit dunkelroth aus. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, in Alkohol schwerer löslich als in Wasser, aber mit dunklerer Farbe. In Aether, Benzol etc. unlöslich.

Unter nicht näher fassbaren Umständen erhält man das Jodmethylat in deutlich unterscheidbaren Nadelchen, welche als eine getrennte Krystallisation neben den Blättchen auftreten. Wir erhielten diese Nadelchen, die etwas dunkler gefärbt sind, mehrere Male aus heissem Alkohol neben den Blättchen. Auch aus wässriger Lösung konnten sie beim Hineinbringen eines Krystalles erhalten werden. Sie besitzen denselben Schmelzpunkt; und eine Jodbestimmung ergab gleiche Zusammensetzung. Auch enthalten sie weder Krystallwasser noch Alkohol. Leider war eine krystallographische Untersuchung wegen der zu geringen Grösse der Krystalle nicht ausführbar. Beim Umkrystallisiren aus Wasser gehen die Nadeln wieder in die Blättchen über.

Beim Digeriren mit Chlorsilber geht das Jodmethylat in das a-Nitro- γ -Bromchinolinchlormethylat über. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer

löslich und krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich bei 204° zu einer schwarzen Masse zersetzen. Mit Platinchlorid giebt das Chlormethylat einen hellgelben, aus kleinen Nadelchen bestehenden Niederschlag des

Platindoppelsalzes: $(C_8H_6 \cdot NO_2 \cdot Br \cdot N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Dieses lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und bildet kleine, orangefarbige Würfel, die wasserfrei sind.

Berechnet:
Pt 20.65

Gefunden:
20,87 $\frac{0}{100}$.

Daneben entstehen, namentlich beim langsamen Krystallisiren, oft centimeterlange Nadeln, die eine Krystallwasser-Verbindung zu sein scheinen und beim Umkrystallisiren sich wieder in Würfel überführen lassen. Beim Erhitzen beginnt sich das Chlorplatinat bei etwa 280° zu zersetzen: Unter Schwärzung entwickelt es stechend riechende Dämpfe neben einem Sublimat von α -Nitro- γ -Bromchinolin.

Das Jodäthylat des α -Nitro- γ -Bromchinolins bildet sich weit schwieriger als das Jodmethylat. Nach fünf-stündigem Erhitzen eines Gemisches von Jodäthyl mit der Base auf 130° war erst ein Theil des Additionsproduktes gebildet. Dasselbe krystallisirt aus der wässrigen Lösung in sehr charakteristischen derben, dunkelrothen Krystallmassen und daneben in einzelnen, helleren Prismen, die sich bei der krystallographischen Messung als dem rhombischen System angehörig ergaben: ($a:b:c = 0,2364:1:0,1717$). Die derben Massen schmelzen unter lebhafter Gasentwicklung bei 213° ; die einzelnen Prismen bei 195° . Aus beiden lässt sich durch Sublimation α -Nitro- γ -Bromchinolin wiedergewinnen.

Alle bis jetzt dargestellten Halogenalkyladditionsprodukte des α -Nitro- γ -Bromchinolins besitzen einen intensiv bitteren Geschmack. Mit Benzylchlorid konnte ein additionelles Produkt nicht erzielt werden.

Bekanntlich ist es noch nicht gelungen, die Basen, welche durch Einwirkung von Alkalien auf die Halogenalkylate des Chinolins und seiner Derivate entstehen, in reinem Zustand zu isoliren, und daher kommt es, dass über die Natur, ja sogar über die empirische Zusammensetzung derselben die

Ansichten verschieden sind. In der Hoffnung, bei irgend einem, vielleicht einem complicirter zusammengesetzten Derivat des Chinolins bei der Zersetzung seiner Halogenalkylate durch Alkalien einmal zu, der directen Untersuchung zugänglicheren, in ihrer primären Entstehungsform fassbaren Produkten zu gelangen, haben wir auch die oben beschriebenen Jodalkylate des α -Nitro- γ -Bromchinolins in der gedachten Richtung in Untersuchung gezogen.

Wir theilen die dabei gemachten Beobachtungen im Folgenden rein objectiv mit ohne Anknüpfung von theoretischen Schlussfolgerungen, auf die wir nach Beendigung einer Reihe ähnlicher, noch in der Entwicklung begriffener Untersuchungen zurückzukommen uns vorbehalten.

Alkalien fällen aus der wässrigen Lösung des Nitrobromchinolinjodmethyلات einen voluminösen, flockigen, gelben Niederschlag, der sich direct nach seiner Erzeugung in Säuren unter Zurücklassung einer grösseren oder geringeren Menge eines rothen Harzes (s. unten) leicht wieder löst. Hat man den gelben Niederschlag in Aether, Chloroform oder dergl. aufgenommen und diese Lösung mit Salzsäure ausgeschüttelt, so liefert die so erhaltene salzsaure Lösung das oben beschriebene Chlormethylat des α -Nitro- γ -Bromchinolins, aus dem durch Alkalien wieder derselbe gelbe Niederschlag entsteht, und aus dem durch Platinchlorid das oben beschriebene Chlorplatinat erhalten wird. Versuche, die direct bei der Reaction erhaltene gelbe Base durch Umkrystallisiren aus Aether, Chloroform oder Benzol zu reinigen und so etwa von dem rothen Harz zu befreien, schlugen total fehl, insofern dadurch im Gegentheil nur immer mehr Harz gebildet wird, und bei wiederholter derartiger Behandlung schliesslich die Base vollständig in dieses Harz übergeführt werden kann. Nur durch Umkrystallisiren aus Alkohol, resp. aus Alkoholen, werden insoweit günstigerere Resultate erhalten, als man zu schön und rein krystallisirenden Produkten gelangt — wenn dieselben auch nicht mehr, wie gleich gezeigt werden wird, die reine Base selbst, sondern Alkoholverbindungen derselben sind.

Inzwischen hatten wir bei der so oft wiederholten Zersetzung der Jodalkylate durch Alkalien beobachtet, dass dabei

die Harzbildung um so mehr zurücktritt, je mehr man Erwärmung, Concentration der Lösungen und Ueberschuss von Alkali vermeidet; und, nachdem wir ferner constatirt hatten, dass die Halogenalkylate des Nitrobromchinolins auch durch Ammoniak zersetzt werden, ist es uns gelungen, die Base ganz rein, ohne gleichzeitige Bildung von Harz zu fällen, indem wir eine verdünnte Lösung des Jodmethylats unter Einhaltung einer Temperatur von 0° mit der genau entsprechenden Menge Ammoniak zersetzten. Der dabei sofort entstehende hellgelbe Niederschlag setzt sich nach kurzer Zeit zu deutlichen, reingelben Krystallnadelchen zusammen und löst sich, wenn vorsichtig bereitet, auf Zusatz von Säuren vollkommen klar, ohne Harz ungelöst zurückzulassen, auf. Nach dem Filtriren bildet die Base ein rein gelbes, lockeres Pulver, das vollkommen rein und einheitlich aussieht, sich aber nun kaum mehr klar und ohne Rückstand in verdünnten Säuren auflöst. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen bleibt die Base bis 115° etwa unverändert und beginnt dann sich zu bräunen und zusammenzusintern, um bei nur wenig gesteigerter Temperatur sich plötzlich unter lebhaftem Aufblähen zu einer kohligen Masse zu zersetzen. Als Zersetzungsprodukte treten zunächst Wasser und ein farbloses, von Kalilauge nicht absorbirbares Gas (Aethylen?) auf; bei gesteigerter Temperatur sublimirt etwas α -Nitro- γ -Bromchinolin. Beim Trocknen der Base im Trockenschrank tritt diese Bräunung nach einiger Zeit jedoch auch schon unter 100° ein, ohne dass dabei eine erwähnenswerthe Gewichtsveränderung erfolgt: Die Verbindung ist nun aber nicht mehr ganz löslich in Salzsäure und verliert diese Eigenschaft beim fortgesetzten Erwärmen an der Luft schliesslich vollständig, wie es scheint, zuletzt unter geringer Zunahme des Gewichtes. Ohne besondere Vorsichtsmassregeln (Trocknen im luftleeren Raum, oder in einer sauerstofffreien Atmosphäre bei niedriger Temperatur) ist also eine zuverlässige Entwässerung der Base ohne gleichzeitige Veränderung — Oxydation — nicht möglich: Und in diesem Sinne werden dann wohl die Resultate der folgenden zahlreichen Analysen ihre Erklärung finden.

Gefunden:								
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C =	43,20	43,20	43,27	42,68	43,16 %	—	—	—
H =	—	3,19	3,68	3,02	3,36 „	—	—	—
Br =	—	—	—	—	—	28,02	27,20	27,36 %.

Berechnet für:

$C_9H_4 \cdot NO_2 \cdot N \cdot CH_3$:	$C_9H_4 \cdot Br \cdot NO_2 \cdot N \cdot CH_3 + H_2O$:
C = 44,9 %	42,16 %
H = 2,6 „	3,16 „
Br = 23,9 „	28,04 „
$C_9H_4 \cdot Br \cdot NO_2 \cdot N \cdot CH_3 + \frac{1}{2}H_2O$:	
C = 43,46 %	
H = 2,90 „	
Br = 28,90 „	

Die Analysen I, II, III und VIII sind mit einem; IV, V und VII. mit einem zweiten und VI mit einem dritten Präparat ausgeführt.

Wie oben erwähnt, bildet das α -Nitro- γ -Brom-Methylchinolin mit den Alkoholen schön krystallisirende Verbindungen, die durch Auflösen der Base in den kochenden Alkoholen ohne jede Verharzung erhalten werden.

Die Verbindung mit Aethylalkohol krystallisirt in kleinen, dicken Tafeln, welche bei 111° unter Zersetzung schmelzen. Sie gehören dem monosymmetrischen System¹⁾ an; a:b:c = 1,0964:1:1,1412. Die Krystalle entsprechen der Zusammensetzung: $C_9H_4 \cdot Br \cdot NO_2 \cdot N \cdot CH_3 + C_2H_5O$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 46,0	46,1 %
H = 4,1	4,3 „
Br = 25,5	25,3 „

In Säuren lösen sich die Krystalle unter Freiwerden von Alkohol, der zunächst qualitativ nachgewiesen wurde: Aus diesen Lösungen erhält man die Salze der gelben Base wieder, die mit den entsprechenden Additionsprodukten des Nitrobromchinolins mit den Halogenalkylen identisch sind.

Die Zersetzung, welche die Alkoholverbindung in den Wärme erleidet, haben wir quantitativ verfolgt, indem die gewogene Substanz in einem Strom trockner Kohlensäure

¹⁾ Nach Messungen des Hrn. Dr. C. Stuhlmann, die nächstens in Groth's Zeitschrift für Krystallographie ausführlich mitgetheilt werden.

erhitzt, und die entweichenden gasförmigen Produkte durch ein gewogenes Perlenrohr mit Schwefelsäure geleitet wurden: Bei 100° — 110° tritt kaum nachweisbare Abgabe von Alkohol ein; nach 1stündigem Erhitzen auf 120° — 130° betrug der Gewichtsverlust $17,5\%$. Der Abgabe des Moleküls Alkohol aus der oben gegebenen Formel entspricht eine Gewichts-differenz von $14,7\%$; für die weiter abgegebene Methylengruppe berechnen sich weitere $4,4\%$; also in Summa $19,1\%$. Von den $17,5\%$ Gewichtsverlust wurden von der Schwefelsäure nur 13% absorbiert, während die übrigen $4,5\%$ gasförmig entweichen.

Die Verbindung des Nitrobrom-Methylchinolins mit Isopropylalkohol:

bildet gleichfalls dicke, tafelförmige Krystalle, die aber dem asymmetrischen System angehören; $a:b:c=0,4360:1:1,1260$. Sie schmelzen bei 95° (uncorr.). Ihre Analysen ergaben folgende Zahlen:

Berechnet:	Gefunden:
C = $47,7\%$	$48,0\%$
H = $4,6\%$	$4,78\%$
Br = $24,3\%$	$23,77\%$

Die Verbindung mit Normalpropylalkohol krystallisiert in länglichen, monosymmetrischen Prismen vom Schmelzp. 80° bis 81° (uncorr.).

Mit Methylalkohol erhielten wir kurze, monokline Prismen vom Schmelzp. 75° — 80° .

Das eingehendere Studium dieser Alkoholverbindungen der Chinolinalkylderivate behalten wir uns ebenso, wie die theoretische Erörterung dieser interessanten Klasse von Verbindungen hiermit ausdrücklich vor.

Zum Stellungsnachweis für die Nitrogruppe des α -Nitro- γ -Bromchinolins haben wir dasselbe zunächst zur entsprechenden Amidoverbindung reducirt, diese dann über die Diazoverbindung in das entsprechende Dibromchinolin übergeführt und dieses mit dem durch Bromiren des Anabromchinolins erhaltenen Dibromchinolin identificirt, für welches damit zugleich der Nachweis für die γ -Stellung des zweiten eingeführten Bromatoms geliefert ist.

Zur Darstellung des

Ana-Amido- γ -Bromchinolins

eignet sich nach unseren mannigfachen Erfahrungen am besten die folgende Form der Reduction: Man setzt einer salzsauren Lösung des Nitrobromchinolins unter Abkühlung etwas mehr als die berechnete Menge Zinnchlorür zu, fügt soviel Alkohol hinzu, als zur Lösung des ausgeschiedenen Zinndoppelsalzes in der Wärme nöthig ist, und erwärmt die klare, nun dunkelrothe Lösung ein paar Stunden auf dem Wasserbad, zuletzt so, dass der Alkohol dabei entfernt wird. Nach dem Erkalten giesst man die Reaktionsmasse in einen zur Lösung der Zinnoxyde genügenden Ueberschuss von concentrirter Natronlauge und gewinnt den abgeschiedenen gelben Niederschlag durch Filtriren oder durch Ausäthern.

Bei Einhaltung dieser Vorschrift erhält man das neue Amidobromchinolin in genügender Reinheit, so dass es nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser glänzende, gelbe Nadelchen liefert, die schon den constant bleibenden Schmelzpunkt von 135° (uncorr.) zeigen. Diese Krystalle verwittern langsam an der Luft, schneller im Exsiccator: Sie enthalten nach der Analyse $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. Die verwiterte Base sublimirt erst bei hoher Temperatur, kann aber doch fast unzersetzt sublimirt werden zu glänzenden Blättchen, die den unveränderten Schmelzpunkt 135° besitzen.

In Alkohol, Aether, Chloroform, überhaupt in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist das a-Amido- γ -Bromchinolin leicht löslich. In verdünnten Säuren löst es sich mit intensiver rother Farbe, concentrirte Säuren dagegen geben farblose Lösungen, die aber bei genügender Verdünnung mit Wasser roth werden. Diese Erscheinungen beruhen darauf, dass die sauren Salze, die farblos sind, nur in concentrirten Säuren existiren: Die neutralen Salze sind roth. Chromsäure färbt das Amidochinolin schwarz.

Das Acetylderivat: $C_9H_6BrN.NH.COCH_3$, entsteht durch etwa viertelstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat. Aus 50 procent. Weingeist oder aus heissem Wasser krystallisirt es in schneeweissen, glänzenden Nadeln, die bei 212° (uncorr.) schmelzen.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 30,16 %	30,30 %.

In Säuren löst sich die Acetverbindung in der Kälte mit hellgelber Farbe: Beim Kochen, oder auch schon beim Eindunsten im Exsiccator werden diese Lösungen roth, indem Entacetylirung erfolgt. Man kann die Acetverbindung bequem zum Reinigen der Base benutzen.

Weder das α -Amido- γ -Bromchinolin, noch seine Salze, noch das Acetylderivat haben bitteren Geschmack.

Die Diazotirung des Amidobromchinolins verläuft ganz glatt, wenn man zu seiner, auf 0° abgekühlten, verdünnten Lösung in einem kleinen Ueberschuss von Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure eine verdünnte Natriumnitritlösung bis zur Entfärbung hinzutitriert.

Die farblose Lösung des so erhaltenen Diazochlorids lässt auf Zugabe von Platinchlorid nach einiger Zeit das Diazochlorid-Chlorplatinat in grossen Blättern auskristallisiren.

Zur Ueberführung in das entsprechende

Bibromchinolin

wird die kalte Diazobromidlösung langsam in eine auf etwa 90° erwärmte Kupferbromürlösung eingetragen und die noch schwach saure Lösung mit Wasserdämpfen destillirt. Das in Form von weissen Flocken im Destillat befindliche Bibromchinolin krystallisirt man aus heissem Alkohol um. Es bildet weisse, dünne, perlmutterglänzende Nadeln, die sich oft zu compacten Büscheln aggregiren, und den Schmelzpunkt 65° bis 86° (uncorr.) zeigen. In Alkohol, Aether, Chloroform ist es leicht löslich und sublimirt sehr leicht.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 55,75 %	55,56 %.

Es bildet aus concentrirter Salzsäure ein in schönen, glänzenden Tafeln krystallisirendes Salz, welches dem rhombischen System angehört: $a:b:c = 0,7874:1:1,1059$. Dieses salzsaure Salz ist charakteristisch und schmilzt bei 180°—185° (uncorr.).

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus Salzsäure in glänzenden, goldgelben Nadelchen, die kein Krystallwasser enthalten: $(C_8H_5 \cdot Br_2 \cdot N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Berechnet:
Pt = 19,73 %

Gefunden:
19,81 %.

Wenn man sich erinnert, dass das Chinolin beim Nitriren nur die beiden Mononitroderivate entstehen lässt, von denen das Eine die Nitrogruppe in der Ortho-, das Andere in der Para-Stellung enthält, so wird es für die beiden, aus dem γ -Bromchinolin entstehenden Nitroderivate die nächstliegende Annahme sein, dass in ihnen die Stellungsbeziehungen der Nitrogruppen die nämlichen sein möchten, zumal von dem im Pyridinkern γ -ständigen Bromatom ein wesentlicher Einfluss auf die am Benzolkern des Chinolins erfolgenden Substitutionsvorgänge a priori nicht zu erwarten ist. Da sich nun aber, wie oben gezeigt, für das bei 124° schmelzende Nitro- γ -Bromchinolin aus seinen Eigenschaften mit mehr als Wahrscheinlichkeit die Orthostellung der Nitrogruppe ableitet, so bleibt danach für das zweite bei 136° schmelzende Nitroprodukt des γ -Bromchinolins nur die Anständigkeit der Nitrogruppe übrig. Das aus diesem zweiten Nitrobromchinolin über die Amido- und Diazo-Verbindung dargestellte Bibromchinolin müsste also, wenn diese Speculation richtig ist, das Ana- γ -Bibromchinolin sein! Nun ist aber andererseits zu erwarten, dass wie eine einfache Bromirung des Chinolins nach allen unsern Erfahrungen nur in der γ -Stelle erfolgt, so auch die Einführung eines weiteren Bromatoms in die nur am Benzolkern bromirten Chinolinderivate auf dem Wege der Substitution nur, oder wenigstens vorzugsweise in diese Stelle stattfinden wird: Kurz, man sollte erwarten, dass das aus unserm Nitro- γ -Bromchinolin in der oben beschriebenen Weise dargestellte, und das aus dem Anabromchinolin durch directe Bromirung entstehende Bibromchinolin identisch sind.

Ueber die Bromirung des Anabromchinolins liegt eine vorläufige Angabe von Tornier¹⁾ vor, die bei Gelegenheit der ersten Untersuchung der beiden m-Bromchinoline gemacht

¹⁾ Ber. 20, 2880.

ist und also aus einer Zeit herrührt, in welcher man das reine α -Bromchinolin noch nicht erhalten hatte, ja in welcher man noch die jetzt als das m -Bromchinolin (Schmelzp. 34°) erkannte Verbindung als das Ana-Derivat bezeichnete. Mittlerweile ist durch die Untersuchungen von Vis das Anabromchinolin¹⁾ im Zustand vollkommener Reinheit dargestellt worden, und bei der Wichtigkeit der in Frage kommenden Schlussfolgerungen hat es Hr. Welter im hiesigen Laboratorium übernommen, die durch weiteres Bromiren der benzolseitig-bromirten Chinoline entstehenden Bibrom-, Tribrom- etc. Produkte genauer zu untersuchen. Dabei hat sich denn bestätigt, dass die Bromirung nach der von Claus und Collischonn angegebenen Methode — durch Zersetzung der bromwasserstoffsäuren Bromchinolindibromide — durchaus keine glatte ist und etwa nur das erwartete Bromchinolin liefert, sondern dass vielmehr stets auch höher gebromte Produkte entstehen und ein Theil des angewendeten Monobromchinolins unverändert bleibt. Bei der Bromirung des Ana-Bromchinolins lässt sich nun aus dem so entstehenden Gemenge das gebildete Bibromchinolin ziemlich leicht isoliren, indem man die Lösung des Gemisches in überschüssiger Säure fractionirt mit Wasser, eventuell unter theilweiser Abstumpfung der freien Säure, fällt.

Auf diese Weise hat Hr. Welter aus dem Ana-Bromchinolin ein Bibromchinolin in befriedigender Ausbeute erhalten, welches in allen Eigenschaften — aus heissem Wasser oder Weingeist feine, weisse Nadeln, die bei 85° (uncorr.) schmelzen; Salzsäures Salz in rhombischen Krystallen mit dem Schmelzpunkt 183° (uncorr.); Platindoppelsalz aus heisser salzsaurer Lösung in prachtvollen, goldgelben, glänzenden Nadeln — mit dem oben beschriebenen Bibromchinolin so genau übereinstimmt, dass an der Identität beider Verbindungen absolut nicht zu zweifeln ist: Und damit ist dann der strikte Beweis für die Ana-Gamma-Stellung der Bromatome erbracht ist.

¹⁾ Nach den Untersuchungen des Hrn. Vis lassen sich die letzten Spuren von anhängendem m -Bromchinolin nur schwer, erst durch oft wiederholtes Ueberführen in verschiedene Verbindungen, entfernen. Der Schmelzpunkt des so als reinstes Produkt dargestellten Präparates ist 52° .