mehr verliert es an Präcision und Schärfe, und dadurch, dass es das Bedingungslose in seiner Giltigkeit eingebüsst hat, hat es eigentlich allen Werth verloren. Sobald es nicht mehr heisst, „im einen Fall tritt Veresterung ein, im andern nicht“, sondern sobald es heisst, „im anderen Fall kann auch Veresterung stattfinden, nur erfolgt sie langsamer oder schwieriger“; — dann brauche ich nicht erst mehr die Frage zu discutiren, ob zwischen fetten und aromatischen Verbindungen in der Form, wie V. Meyer meint, überhaupt Parallelen zu ziehen logischer Weise berechtigt ist, — dann fehlt eben den ganzen Betrachtungen jede Grundlage. Und so sehr es mich freut, jetzt auch V. Meyer sich der von mir schon über 25 Jahre verfochtenen sogen. Diagonalformel für das Benzol zuneigen zu sehen, seine „neue Behandlung des Benzol-Problems“ kann ich nicht als eine brauchbare anerkennen.

Freiburg i. B., Ende November 1895.

CLVIII. Einwirkung von Brom auf p- und o-Oxychinolin¹⁾;

von

A. Claus und H. Howitz.

I. Bromderivate des p-Oxychinolins.

In unserer ersten Publication über diesen Gegenstand hatten wir zum Schluss²⁾ in Betreff des ana-Brom-p-oxychinolins erwähnt, dass das gelbe bromwasserstoffsaurer Salz dieser Verbindung, in Chloroform suspendirt, wieder zwei Atome Brom addirt und dabei ein ziegelrothes Dibromid bildet, das unverkennbar wesentlich beständiger, als das entsprechende Hydrobromatdibromid des nichtbromirten p-Oxychinolins ist, sich aber doch allmählich unter Bildung eines gelben bromwasserstoffsaurer Salzes zersetzt. Letzteres hatten wir damals als Derivat eines neugebildeten Bibrom-p-oxychinolins ansprechen zu müssen geglaubt und daher eine eingehendere Untersuchung derselben angekündigt. Dabei hat sich nun

¹⁾ Fortsetzung von: dies. Journ. [2] 48, 433 ff. ²⁾ Das. S. 450.

gezeigt, dass unsere damalige Voraussetzung nicht gerechtfertigt ist, und dass das rothe Hydrobromatdibromid des ana-Brom-p-oxychinolins bei dieser Zersetzung nicht unter Abspaltung von Bromwasserstoff zu einem Bibrom-p-oxychinolin führt, sondern vielmehr unter langsamem Zerfall allmählich das addirte Brom entwickelt und einfach das Hydrobromat des ana-Brom-p-oxychinolins regenerirt. — Das letztere natürlich bildet bei der geeigneten Behandlung mit Brom leicht wieder das schöne rothe Additionsprodukt, dieses aber so umzusetzen, dass ein Bibrom-Substitutionsderivat des p-Oxychinolins entsteht, oder ein solches überhaupt auf dem Wege der directen Substitution von Brom zu erhalten, ist uns bisher auf keine Weise gelungen und dürfte heute wohl, auch auf Grund anderer von uns gemachten Erfahrungen, als unausführbar anzusehen sein.

Aus den verschiedenen Versuchen, die wir in immer abgeänderter Form zur Erreichung dieses Zieles angestellt haben, sei hier speciell nur eine Reaction hervorgehoben und kurz besprochen, deren Verlauf ganz besonders auffallend ist und daher ein vermehrtes Interesse bietet.

Tropft man in eine 20°—25° warme Auflösung von ana-Brom-p-oxychinolin in Eisessig¹⁾ langsam Brom, gleichfalls in etwas Eisessig gelöst, ein, so verschwindet die Farbe des Broms sogleich und nach einigen Secunden beginnt die Ausscheidung eines gelben, krystallinischen Niederschlags, dessen Menge rasch zunimmt; dies dauert so lange, bis nahezu ein Atom Brom auf ein Mol. ana-Brom-p-oxychinolin zugegeben ist. Von da an verschwindet die Farbe des Broms nicht mehr, dieses wirkt augenscheinlich nicht mehr ein und auch nach

¹⁾ Um einen Theil der Base bei gewöhnlicher Temperatur in klarer Lösung zu behalten, muss man 40—50 Theile heissen Eisessigs zur Auflösung anwenden. Offenbar ist in dieser Lösung nicht die freie Base, sondern ihr essigsames Salz enthalten, wenigstens krystallisirt aus concentrirteren Essigsäurelösungen beim Erkalten das letztere Salz in Form von derben, kleinen Nadeln heraus, die beim raschen Erhitzen im Röhrchen ihren Schmelzpunkt von etwa 120° erkennen lassen; bei längerem Liegen an der Luft aber, ebenso wie beim langsamen Erhitzen die Essigsäure abgeben und dann die reine Base mit dem Schmelzpunkt 186° hinterlassen.

mehrtägigem Stehen ist eine weitere Veränderung nicht eingetreten.

Die abfiltrirte und nach dem Auswaschen mit Eisessig getrocknete Ausscheidung ergibt sich bei der Untersuchung als das reine Hydrobromat des unveränderten ana-Brom-p-oxychinolins und zwar nach den bei verschiedenen quantitativ ausgeführten Versuchen¹⁾ ganz übereinstimmend erhaltenen Resultaten in einer solchen Menge, dass es ziemlich genau neun Zehntel des in die Reaction eingeführten Bromoxychinolins und bis auf einen kaum erwähnenswerthen geringen Verlust die ganze Menge des zur Reaction genommenen Broms in Form von Bromwasserstoff enthält. — Offenbar ist hiernach der zur Bildung des letzteren dienende Wasserstoff nicht auf dem Wege eines einfachen Substitutionsvorganges, sondern ohne Ersatz durch Brom entnommen worden; und da, wie die mannigfaltig wiederholten Untersuchungen mit Sicherheit haben feststellen lassen, ausser dem ausgeschiedenen (nur spurenweise in der Lösung bleibenden) bromwasserstoffsäuren Salz des Bromoxychinolins überhaupt nur noch ein einziges weiteres Educt aus der Reaction aufzufinden ist, das als eine harzige Substanz immer nur in geringer Menge, aber bei allen Versuchen gegenüber dem entstehenden Hydrobromat stets in ungefähr gleichbleibendem Verhältniss auftritt, so kann man wohl nur mit der Entstehung dieses Harzes die Bildung des Bromwasserstoffs in Zusammenhang bringen. Man hat sich danach den Vorgang so zu denken, dass, während ein verhältnissmässig geringer Theil des Bromoxychinolins durch die Einwirkung des Broms einer tiefer gehenden Zersetzung anheimfällt, die genügende Menge Bromwasserstoff erzeugt wird, um

¹⁾ So wurde bei Anwendung von 2 Grm. Bromoxychinolin, in 100 Grm. Eisessig gelöst, von der sich als 1 Mol. : 1 Mol. berechnenden Menge, von 1,5 Grm. Brom regelmässig ziemlich genau die Hälfte (0,7 Grm.) verbraucht, um in der Reactionsflüssigkeit deutlich die Anwesenheit von unverändert bleibendem Brom constatiren zu können. Das ausgefallene, nach längerem oder kürzerem Stehen abfiltrirte und nach dem Trocknen zur Wägung gebrachte Salz betrug übereinstimmend bei verschiedenen Bestimmungen 2,3–2,4 Grm., entsprechend 1,8 Grm. Bromoxychinolin und 0,6 Grm. Brom.

Bei den Versuchen, bei denen die Reaction mit der heissen Eisessiglösung, aber sonst in gleicher Weise ausgeführt wurde, war das Ergebniss genau das gleiche.

den weitaus beträchtlicheren Theil der Base, ohne jede sonstige Betheiligung an der Reaction selbst genommen zu haben, in das Bromwasserstoffsalt überzuführen und als solches zur Abscheidung zu bringen. —

Was das erwähnte harzige Produkt anbetrifft, so erhält man dasselbe aus der filtrirten essigsauen Reactionsflüssigkeit auf Zusatz von Wasser zum Theil als milchige Trübung ausgeschieden, die sich nach einigem Stehen zu einem harzigen Klümpchen zusammenzieht, der Rest hinterbleibt nach dem Verdampfen der Lösung in gleich unhandlicher harziger Form. Eine weitere Untersuchung dieser Substanz haben wir bisher nicht ausführen können, dieselbe dürfte übrigens gegenwärtig ein besonderes Interesse kaum mehr beanspruchen, nachdem wir inzwischen gerade bei den Studien in der Chinolinreihe denselben Vorgang der Bromeinwirkung auch in einfacheren Reactionen, bei denen nicht einmal die Lösungsmittel mit ins Spiel kommen, constatiren konnten. So habe ich z. B. in Gemeinschaft mit Herrn O. Fischer bei dem Studium des p-Methylchinolins gefunden, dass bei der Zersetzung des Hydrobromatdibromides dieser Base, man mag sie durch Erhitzen im offenen oder geschlossenen Gefäss vornehmen, niemals eine einfache Bromirung zu erreichen ist, sondern dass stets, indem ein kleiner Theil der Base in Folge der auf ihn concentrirten tiefergehenden Einwirkung des Broms unter Bildung von Bromwasserstoff vollständig verharzt, der weit überwiegende Theil — mindestens sieben Achtel — des p-Methylchinolins unangegriffen als bromwasserstoffsaurer Salz neben dem in reichlicher Menge gebildeten Bromwasserstoff und den erwähnten geringen Mengen des verharzten Produktes aus der Reaction hervorgeht.

Wird das Hydrobromatdibromid des ana-Brom-p-oxychinolins, welches, wie Eingangs erwähnt, beim Liegen an der Luft allmählich die zwei addirten Bromatome verliert und dabei aus den schön rothen Krystallen zu dem gelben Pulver des Hydrobromats zerfällt, im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen erhitzt, so beginnt die Bromentwicklung etwa bei 90° und die allmählich hellgelb werdende Masse zeigt nun bei gesteigerter Temperatur die charakteristischen Eigenschaften

des ana-Brom-p-oxychinolin-hydrobromats, indem gegen 300° die Dissociation beginnt und in dem oberen kälteren Theile des Röhrchens weisse Nadeln der freien Base neben gelben Kryställchen des aus dem Dissociationsdampf sich regenerirenden Salzes anzusublimiren anfangen, während bei 320° — 325° die ganze Masse unter lebhaftem Aufschäumen ins Schmelzen geräth; eine Veränderung des ana-Brom-p-oxychinolins findet hierbei nicht statt. —

Anders gestaltet sich dagegen die Sache, wenn das rothe Hydrobromatdibromid des ana-Brom-p-oxychinolins, am besten nach Zugabe noch einiger Tropfen Brom, in ein Rohr eingeschlossen und dieses etwa 10 Stunden lang auf 200° — 250° erhitzt wird. In dem erkalteten Rohr, das beim Oeffnen keinen Geruch von Brom mehr, wohl aber starken Druck von Bromwasserstoff zeigt, befindet sich eine bräunlichgelbe krystallinische Masse, aus der durch Behandeln mit Salzsäure von mittlerer Concentration (20%—24% HCl) leicht zwei Produkte isolirt werden können.

Das eine, welches in dieser Salzsäure leicht löslich ist und auch nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser erst durch Zusatz von Natriumacetat aus dem Salz freigemacht und gefällt wird, ist unverändertes ana-Brom-p-oxychinolin, das durch seinen Schmelzpunkt 186° , sowie durch seine anderen Eigenschaften leicht zu identificiren ist. —

Das zweite Produkt erweist sich in Salzsäure viel weniger, oder richtiger, sehr wenig löslich, so dass beim Behandeln des Röhreninhaltes mit der Salzsäure von mittlerer Concentration der grösste Theil von dieser Verbindung ungelöst bleibt, der in Lösung gegangene Theil aber beim Verdünnen derselben mit Wasser durch Dissociation zur Ausscheidung gelangt. Die neue Substanz, die offenbar ein höherbromirtes Oxychinolin und als solches nur noch eine sehr schwache Base ist, wird durch wiederholtes Auflösen in erwärmter Schwefelsäure mittlerer Concentration, jedesmaliges Ausfällen aus diesen Lösungen durch Wasser und nach dem Trocknen durch Sublimation gereinigt und bildet, auf die letztere Art erhalten, lange, farblose, glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt sich zu 256° — 257° bestimmte. — Wie die Analyse ergeben hat, ist die neue Verbindung ein:

Tribrom-p-oxychinolin, $C_6H_3Br_3(OH)N$.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	62,63	62,67 %.

In Mineralsäuren ist dieses Tribromoxychinolin, wie gesagt, als schwache Base nur wenig löslich, so dass es von concentrirter Bromwasserstoffsäure selbst beim Kochen nur in geringen Mengen aufgenommen wird. — In Alkohol ist es auch nur wenig löslich; dagegen wird es von Eisessig in der Wärme leicht und reichlich gelöst und aus dieser Lösung krystallisirt es in feinen, seideglänzenden, farblosen Nadeln, die bei 257° schmelzen. Zur Schmelzpunktbestimmung darf man nicht zu wenig Substanz anwenden und muss rasch erhitzen, da man sonst Gefahr läuft, dass, bevor noch die Schmelztemperatur erreicht wird, das leicht sublimirende Präparat aus dem Röhrchen verschwunden ist. —

Dasselbe Tribrom-p-oxychinolin erhält man bequemer und in guter Ausbeute direct durch Erhitzen von p-Oxychinolin mit 3 Mol. Brom, wie durch Erhitzen von ana-Brom-p-oxychinolin mit 2 Mol. Brom im geschlossenen Rohr. In beiden Fällen aber muss die Temperatur auf 250° , oder wenigstens auf 200° gesteigert und je nachdem 10—15 Stunden lang eingehalten werden; bei 150° scheint Einwirkung noch nicht stattzufinden, wenigstens zeigen die Röhren auch nach längerem Erhitzen auf diese Temperatur keinen Druck.

Betreffs der Ortsbestimmung der beiden, in das ana-Brom-p-oxychinolin neu eingetretenen, Bromatome wurde, um zunächst zu bestimmen, ob überhaupt an den Pyridinring Brom angetreten ist, die gewöhnliche Oxydation mit übermangansauerm Kali nach der so oft beschriebenen Vorschrift ausgeführt. — In der That gelang es leicht, schon bei Verarbeitung von 3 Grm. als Oxydationsprodukt eine bromhaltige Säure in solcher Ausbeute zu erhalten, dass damit nicht nur die β -Brompyridindicarbonsäure mittelst ihrer charakteristischen Schmelzpunkterscheinungen (Schmelzen bei 160° — 164° unter Gasentwicklung, nach einigem Forterhitzen Wiedererstarren und nun neuer Schmelzpunkt von 183°) auf das sicherste constatirt, sondern auch die β -Bromnicotinsäure in Substanz in ausreichender Menge dargestellt werden konnte, um sie sowohl durch Sublimation in den feinen, verfilzten Nadeln, wie auch durch

Krystallisation aus wässriger Lösung in den kleinen Prismenkrystallen zu identificiren. —

Mit diesem Ergebniss aber ist für die beiden ausser dem anständigen Brom in unserer neuen Tribromverbindung erhaltenen Bromatome ausser allem Zweifel gesetzt, dass das eine von ihnen in die β -Stellung des Pyridinringes, das andere aber an den stickstofffreien Ring getreten ist, und für das letztere handelt es sich nun noch um die Entscheidung zwischen der Meta- und der Ortho-Stellung. — Bei der Beurtheilung dieser Frage muss jedenfalls die Thatsache besonders ins Gewicht fallen, dass es auf keine Weise gelingt, in das ana-Brom-p-oxychinolin ein zweites Bromatom allein durch Substitution einzuführen, überhaupt auf dem Wege der Substitution aus dem p-Oxychinolin ein Dibromderivat zu erhalten. In allen den oft wiederholten Versuchen, in denen zum Weiterbromiren des ana-Brom-p-oxychinolines im geschlossenen Rohr nur 1 Mol., oder überhaupt weniger als 2 Mol. Brom angewendet wurden, blieb eine entsprechende Menge der Monobromverbindung unverändert, als neues Produkt wurde stets nur Tribrom-p-oxychinolin erhalten und niemals auch nur eine Spur eines Dibrom-p-oxychinolins aufgefunden. Tritt dieses Verhalten namentlich gegenüber dem Verhalten des o-Oxychinolins, welches beim Bromiren gerade mit Vorliebe, so ausserordentlich leicht ein Dibromprodukt nämlich das m-ana-Dibrom-o-oxychinolin bildet, auffallend hervor, so findet es andererseits doch auch eine einfache Erklärung in dem auch sonst für die Verbindungen mit Doppelringkernen wiederholt constatirten Widerstreben¹⁾, bei besetzter β_1 -Stellung (nach der gewöhnlichen Bezeichnungsart der Stellen am Naphtalin-kern) eine Substitution an der β_2 -Stellung sich vollziehen zu lassen. Wenn hiernach also auch im p-Oxychinolin die Substitution der m-Stelle — die ja an und für sich als o-Stellung zum Hydroxyl der Bromirung leicht zugänglich sein sollte — in Folge dieser β_1 - β_2 -Beziehung verhindert erscheint, so ist es um so bemerkenswerther, dass mit der Einführung von Brom in die β -Stellung des Pyridinring nun zugleich auch die Substitution eines zweiten Bromatoms an den Benzolring er-

¹⁾ Vergl. z. B. dies. Journ. [2] 48, 592.

möglichst wird. Wenn man bedenkt, dass die β -Bromirung der Pyridinseite einer ganz charakteristischen speciellen Neigung des Chinolinstickstoffs entspricht, dass jedoch in den benzolseitig hydroxylirten Oxychinolinen diese Neigung zunächst gegen die Orientirung durch die Hydroxylgruppe zurücktritt, so muss es nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass, nachdem im ana-Brom-p-oxychinolin mit dem Eintritt des Bromatoms in die Pyridin- β -Stellung der Chinolinstickstoff die Führung einmal wieder übernommen hat, auch das zugleich miteingeführte dritte Bromatom der Orientirung des Stickstoffs gefolgt und daher in die Orthostellung des Chinolinkernes getreten ist. Nach unseren vielfachen Erfahrungen in Betreff der ganz unberechenbaren Wandlungen, welchen die den Substitutionsvorgängen zu Grunde liegenden Orientirungsverhältnisse am Chinolinkern je nach Umständen unterworfen sind, möchten wir vor der Hand jede Vermuthung, ob die neue Verbindung mit mehr Wahrscheinlichkeit als das ana- β -o-, oder als das ana- β -m-Tribromderivat des p-Oxychinolins anzusprechen ist, unterlassen. Dagegen hoffen wir, die Frage auf experimentellem Wege aus dem entsprechenden Bromderivat des p-Amidochinolins zur Entscheidung zu bringen, für welches die Ortsbestimmung leicht und sicher durch Austausch des Amidorestes gegen Wasserstoff, resp. Brom, auszuführen ist. —

II. Bromderivate des o-Oxychinolins.

Wie bereits in unserer ersten Mittheilung¹⁾ hervorgehoben ist, unterscheidet sich die Bromirung des o-Oxychinolins von der des p-Oxychinolins ganz charakteristisch dadurch, dass im ersteren Falle niemals glatt das Monoderivat entsteht, sondern dass stets in mehr oder weniger grosser Menge Dibrom-o-oxychinolin gebildet wird. — Für diese Verbindung, die in der erwähnten Weise gewonnen, von uns bereits beschrieben²⁾ und bisher nur auf Grund theoretischer Erwägungen als ana-meta-Dibromderivat des o-Oxychinolins bezeichnet ist, ist nunmehr auch direct durch das Experiment die Ortsbestimmung

¹⁾ Dies. Journ. [2] 48, 438.

²⁾ Das. S. 449.

geliefert und die Richtigkeit unserer Annahme bewiesen, insofern man dasselbe Dibromoxychinolin, ausgehend vom m-ana-Dibromchinolin¹⁾, dadurch erhält, dass man die von Claus und Ammelburg aus dem letzteren dargestellte Nitroverbindung²⁾ in das Amido- und das aus diesem resultirende Diazosulfat durch Umkochen mit Wasser in das Hydroxylderivat überführt. — Dass mit diesem Identitätsnachweis der beiden Dibromoxychinoline zugleich auch der definitive Beweis für die o-Stellung der Nitro-, resp. Amido-Gruppe in den Ammelburg'schen Derivaten des m-ana-Dibromchinolins gewonnen ist, sei nur beiläufig erwähnt. —

Weit bequemer und in nahezu quantitativer Ausbeute erhält man das

m-ana-Dibrom-o-oxychinolin,

wenn man das Monobrom-o-Oxychinolin (Smp. 124°) mit 1 Mol. Brom in Eisessig-, oder Chloroform-Lösung behandelt. In beiden Fällen scheidet sich alsbald ein dicker, krystallinischer, gelber Niederschlag, das bromwasserstoffsäure Salz des Dibromoxychinolins, aus. — Dieses Salz schmilzt bei 250° und sublimirt langsam zu gelben, feinen Nadeln der unveränderten Verbindung. — Beim Erwärmen mit Wasser erleidet es sofort Dissociation unter Abscheidung der freien Base in Form weisser, flockiger Krystallaggregate, die nach dem Trocknen bei 196° schmelzen. — Endlich haben wir dieses Dibrom-o-oxychinolin auch aus dem Monobromoxychinolin-hydrobromatdibromid dargestellt. Man erhält das letztere auf die gewöhnliche Weise aus Chloroform als orange gelbe, krystallinische Masse, die sich durch ihre ausserordentliche Unbeständigkeit auszeichnet, schon nach dem Trennen von dem Chloroform an der Luft rasch Bromwasserstoff auszugeben beginnt und sich von dem isomeren Hydrobromatdibromid des Monobrom-p-oxychinolins vor Allem dadurch sehr wesentlich und charakteristisch unterscheidet, dass das Derivat der o-Verbindung unter keinen Umständen wie das der p-Verbindung Bromdämpfe ausgiebt, sondern unter allen Bedingungen, beim freiwilligen Zersetzen an der Luft, wie beim Kochen mit Wasser, oder beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf höhere

¹⁾ Claus u. Ammelburg, dies. Journ. [2] 50, 29.

²⁾ Das. S. 32.

Temperatur (180°) immer nur in Bromwasserstoff und Dibrom-oxychinolinhydrobromat sich umsetzt. —

Mit der Entstehung dieses Dibromprodukts ist nun aber offenbar beim o-Oxychinolin die Grenze für die directe Bromirung unter dem Einfluss der Hydroxylgruppe am Benzolring ebenso erreicht, wie das beim p-Oxychinolin schon mit der Bildung des Monobromderivats der Fall ist und ganz ähnlich, wie es für das letztere in dem ersten Theil dieser Abhandlung beschrieben ist, nehmen nun auch für das o-Oxychinolin die Vorgänge bei der weiteren Einwirkung von Brom einen ganz anderen Verlauf.

Löst man Dibrom-o-oxychinolin in der 50fachen Menge Chloroform (so viel ist nöthig, um bei gewöhnlicher Temperatur 1 Theil in Lösung zu erhalten) unter Erwärmen auf und setzt die Lösung von 1 Mol. Brom in wenig Chloroform langsam zu, so fällt beim raschen Abkühlen und Schütteln der Reaktionsmasse ein derbkrySTALLINISCHER Niederschlag von gelblich-grüner oder bräunlicher Farbe aus, während beim langsamen Abkühlen und ruhigem Stehen nach und nach eine Krystallisation von gelben Nadeln oder auch mehr prismatischen Formen erfolgt. Beide Präparate sind zweifellos identisch. Nach dem Auswaschen mit Chloroform, Abpressen zwischen Fließpapier und schnellem Trocknen zeigen beide im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen folgendes Verhalten: gegen 150° beginnen sie zu erweichen, zwischen 160° — 170° schmelzen sie zu dunkeln Flüssigkeiten, die unter Aufschäumen Bromdämpfe austossen. Ist die Substanz einige Zeit über Schwefelsäure getrocknet, so vollziehen sich die Schmelz- und Zersetzungs-Erscheinungen erst von 180° — 185° .

Wird die neue Verbindung mit kaltem Wasser angerieben, so wird ihre Farbe heller gelb und das Wasser reagirt von reichlich aufgenommener Bromwasserstoffsäure, die durch Silberlösung direct gefällt wird, stark sauer; freies Brom dagegen ist in der wässrigen Lösung nur spurenweise (mit Jodkaliumstärke nachzuweisen) vorhanden. — Wird jedoch mit Wasser einige Zeit gekocht, dann entweichen reichlich Dämpfe von Brom oder unterbromiger Säure, die Lösung nimmt gelbrothe Farbe an und giebt, mit einem Tropfen Jodkaliumstärkelösung

zusammengebracht, intensive Blaufärbung: Der ungelöst bleibende Rückstand färbt sich dabei allmählich dunkler braun, scheint jedoch nur wenig zu verharzen und besteht neben den geringen Mengen verharzter Produkte wesentlich aus regenerirtem Dibrom-o-oxychinolin. Beim Sublimiren erhält man die weissen Nadelchen desselben mit dem Schmelzp. 169° .

Nach den zahlreich und mit Material von verschiedenen Darstellungen ausgeführten Analysen enthält die Verbindung unverkennbar 5 Atome Brom auf das Oxychinolinmolekül und ist in der That, wie die folgenden Angaben direct beweisen, nichts anderes als das Dibrom-o-oxychinolin-Hydrobromat-dibromid der Formel

	Berechnet:	Gefunden:
Br	73,53	72,69—72,43—73,97—73,23—73,59 %.

Bei einem quantitativ in seinem Verlauf verfolgten Versuch wurden die folgenden Resultate erhalten:

Bei Anwendung von 2 Grm. Dibromoxychinolin und der 1 Mol. entsprechenden Menge von 1,1 Grm. Brom betrug die zuerst auskrystallisirte Krystallmasse = 0,9 Grm. und nach 24stündigem Stehen war noch eine weitere Ausscheidung derselben Substanz entstanden, deren Gewicht nach dem Trocknen = 0,55 Grm. betrug.

Also zusammen Ausscheidung = 1,45 Grm.

Andererseits hinterblieb nach dem Eindampfen der Chloroformlösung ein bräunlich gefärbter, zum Theil verharzt erscheinender Trockenrückstand im Gewicht von 1,5 Grm.

Dieser aus der Mutterlauge erhaltene Rückstand erscheint auf den ersten Blick durchaus verschieden von den ersten Ausscheidungen, weder beim Erhitzen für sich noch mit Wasser entwickelt er Bromdämpfe, und besteht seinen Eigenschaften wie seiner Analyse nach im Wesentlichen aus bromwasserstoffsauem Dibromoxychinolin. Gefunden wurde bei der Analyse:

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{OHN} \cdot \text{HBr}$:	Gefunden:
Br	62,83	63,4 %.

Diese Zahlen liessen sich an und für sich auch auf ein entstandenes Tribromoxychinolin deuten, und von vornherein

standen wir dieser Auffassung nicht fern: Allein die genauere Untersuchung des Trockenrückstandes widerlegt diese Vermuthung durchaus, da beim Behandeln desselben mit Natriumacetat ziemlich genau der ganzen Menge entsprechend nur wieder das Dibromoxychinolin vom Schmelzpt. 196° erhalten wird, von einem Tribromoxychinolin aber nirgends auch nur eine Spur zu finden ist.

Offenbar findet auch bei dieser Einwirkung von Brom auf das Dibrom-o-oxychinolin eine Substitution des Broms gar nicht statt, sondern ganz analog der im ersten Abschnitt dieses Aufsatzes für das Monobrom-p-oxychinolin nachgewiesenen Reaction bildet auch hier das erste in Reaction tretende Bromatom unter tiefergehender Zersetzung eines kleineren Theiles Dibrom-o-oxychinolin Bromwasserstoff, dieser tritt mit der unangegriffen gebliebenen Base zu dem im Chloroform gelöstbleibenden Hydrobromat zusammen und das nun weiter hinzukommende zweite Atom Brom vereinigt sich, soweit es eben noch reicht, mit diesem zu dem der Hauptsache nach auskrystallisirenden Bibromadditionsprodukt.

Man sieht, die Zahlenverhältnisse der oben aufgeführten Bestimmungen entsprechen dieser Auffassung so genau und exact, wie das bei derartigen Reactionsanalysen überhaupt nur erwartet werden kann.

Natürlich müsste ferner nach dieser Auffassung, wenn mehr als zwei Atome Brom zugegeben wurde, die Menge des sich ausscheidenden Additionsproduktes entsprechend (bis zu einem gewissen Grad) zunehmen. Diese Voraussetzung haben wir in der That durch das Experiment bestätigt, und in dem betreffenden Versuch, in welchem auf 2 Grm. Dibromoxychinolin 2 Grm. Brom, also etwa 4 Atome Brom zugegeben wurden, hatten sich als erste Krystallisation nicht weniger als 3 Grm. des reinen Additionsproduktes ausgeschieden.

Weiter sei angeführt, dass auch in Eisessiglösung die Reaction von Brom auf das Dibrom-o-oxychinolin genau den gleichen Verlauf nimmt. Bei Verarbeitung von 2 Grm. Dibromoxychinolin, 1 Grm. Brom und etwa 70–80 Grm. Eisessig wurden erhalten 1,6 Grm. des auskrystallisirten Additionsproduktes (bei der Analyse 73,23% Br ergebend), während

aus der abfiltrirten Essigsäurelösung durch einfaches Versetzen mit Wasser aus der Dissociation des Hydrobromates über 0,6 Grm. unverändertes Dibromoxychinolin neben harzigen Produkten ausgeschieden wurden.

Da wir endlich auch aus dem reinen, event. im isolirten Zustand dargestellten bromwasserstoffsäuren Salz des Dibrom-o-oxychinolins einerseits in Lösung von conc. Bromwasserstoffsäure, andererseits in theilweiser Lösung und Suspension in Chloroform durch Zusatz von 1 Mol. Brom das Dibromadditionsprodukt — bei sorgfältigem Arbeiten, namentlich nach der letzteren Methode oft in quantitativer Ausbeute — dargestellt haben und dasselbe in allen Reactionen mit den oben beschriebenen, ohne Anwendung von Bromwasserstoff, nur durch Einwirkung von Brom erhaltenen, Präparaten absolut identisch befunden haben, so kann an der Zusammensetzung der letzteren und ihrer Constitution ein Zweifel nicht mehr bestehen.

Wie schon oben erwähnt, giebt das Hydrobromatdibromid beim Behandeln mit kaltem Wasser an dieses reichlich Bromwasserstoff ab, ohne sein Brom zu verlieren; es schien uns von Interesse, zu versuchen, ob sich durch erschöpfendes Behandeln mit kaltem Wasser das Bibromadditionsprodukt des freien Dibrom-o-oxychinolins rein erhalten liesse. Das ist jedoch leider nicht der Fall, vielmehr wird bei dem Behandeln mit kaltem Wasser den rothgelben Krystallen auch immer etwas Brom, das sich auch durch Jodkaliumstärke in dem Waschwasser direct nachweisen lässt, entzogen und wenn man so lange auswäscht, bis das ablaufende Wasser nicht mehr saure Reaction zeigt, so besteht der bleibende Rückstand aus einem in seiner Zusammensetzung wechselnden Gemenge von vorwiegend Dibrom-o-oxychinolindibromid mit geringeren Mengen der additionsfreien Base. Das erhaltene Product, das nach dem Trocknen ein gelblich-weisses Pulver bildet, schmilzt unter Aufschäumen und Entwicklung von Bromdämpfen zwischen 120° und 125° und ergiebt bei der Analyse Zahlen, die einem Bromgehalt von weniger als 4, zwischen 3 und 4 Atomen im Molekül entsprechen. Wird das Erhitzen des trocknen Präparates fortgesetzt, so sublimirt zuletzt reines Dibromoxychinolin vom Schmelzpunct 196° und auch nur

immer dasselbe Dibromoxychinolin wird als einziges Produkt unter Bromentwicklung erhalten, wenn man das Präparat durch Kochen mit Wasser, verdünnten Säuren oder Alkohol zur Zersetzung bringt.

In durchaus anderem Sinne, als bei den beschriebenen Reactionen, erleidet das bromwasserstoffsäure Dibrom-o-oxychinolindibromid Zersetzung, wenn es im geschlossenen Rohr auf 250° erhitzt wird. Unter diesen Umständen liefern die nach allen den im Vorstehenden angeführten Methoden erhaltenen Additionsprodukte sämtlich ein Tribromoxychinolin. — Um diese Umsetzung vollständig zu erzielen, ist ein langes, 24—30ständiges Erhitzen auf die genannte Temperatur nöthig. Das erkaltete Rohr lässt dann beim Oeffnen unter grossem Druck Ströme von Bromwasserstoff entweichen und der gelbbraun gefärbte, mehr oder weniger harzig erscheinende Inhalt wird am besten mit concentrirter Salzsäure, um etwa unverändert gebliebenes Dibromoxychinolin zu entfernen, ausgekocht. Der ungelöst hinterbleibende Rückstand repräsentirt das rohe Tribromoxychinolin, das meist den Schmelzpunkt gegen 160° zeigt. Es wird zur Reinigung am besten durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure (Gemisch aus gleichen Vol. Hydrat und Wasser) in Lösung gebracht und aus dieser mit Wasser wieder ausgefällt. Der Schmelzpunkt des so gereinigten, nach dem Trocknen ein gelbliches Pulver bildenden Präparates liegt nun in der Regel schon bei 165° — 167° , und aus ihm erhält man durch Sublimation die reine Verbindung in schönen, farblosen Nadeln, welche bei 169° — 170° schmelzen.

Die Brombestimmung dieses Präparates kennzeichnete es sofort sicher als Tribromderivat des o-Oxychinolins:

Berechnet für $C_9H_3Br_3(OH)N$:		Gefunden:
Br	62,83	62,97 %.

Und die zur Ortsbestimmung für das dritte Bromatom in der gewöhnlichen Weise ausgeführte Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte in ganz normalem Verlauf und mit guter Ausbeute β -Brompyridindicarbonsäure (bei 160° — 165° unter Zersetzung schmelzend und bei der Sublimation unter Kohlensäureentwicklung die charakteristischen Krystalle der β -Bromnicotinsäure mit dem Schmelzp. 183° ergebend).

Damit ist denn unsere neue Tribromverbindung einwandsfrei definirt als:

Dieses Tribrom-o-oxychinolin ist wie das oben beschriebene Tribromderivat des p-Oxychinolins eine nur noch sehr schwache Base, auch beim Kochen in concentrirter Salzsäure kaum löslich; ebenso ist die Verbindung in kochendem Alkohol nur wenig löslich und wird am Besten aus heissem Eisessig, in dem sie sich reichlicher löst, und aus dem sie sich beim Erkalten in farblosen, glänzenden Nadeln wieder ausscheidet, umkrystallisirt. In verdünnten Alkalien löst sie sich, namentlich beim Erwärmen, mit Leichtigkeit auf. — Zweifellos ist unsere Verbindung identisch mit dem von Claus und Heermann¹⁾ aus der o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure mittelst Phosphor-pentabromid erhaltenen und damals als p-ana- γ -Tribromderivat angesprochenen o-Oxytribromchinolin, das auf gleiche Weise zuerst von Claus und Posselt²⁾ dargestellt und irrthümlich als Tribromchinolin beschrieben ist. Neuerdings endlich ist dieselbe Verbindung auch von Claus und Giwartowsky³⁾ aus der Dibromverbindung durch Einwirkung von Phosphor-pentabromid dargestellt und nachgewiesen, dass auf diesem Wege die Einführung des dritten Bromatoms in die β -Stellung des Pyridinringes verhältnissmässig sehr leicht, nämlich schon beim Erhitzen im offenen Gefäss erfolgt, und im geschlossenen Rohr sich bei einer Temperatur von nur 170° schon innerhalb 6 Stunden vollzieht.

Erscheint die Reaction von Chlor auf o-Oxychinolin nach den Untersuchungen von Zincke und Hebebrandt⁴⁾ wenigstens dem Endergebniss nach bis zur Bildung des zweifachgeschlorten Derivates durchaus analog der beschriebenen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 42, 346.

²⁾ Das. 41, 39.

³⁾ Auf diese Untersuchungen, die bisher nur in Giwartowsky's Dissertation, Freiburg i. B. 1892 veröffentlicht sind, werde ich in einem folgenden Aufsatz näher zurückkommen.

⁴⁾ Ber. 21, 2977.

Einwirkung von Brom auf o-Oxychinolin, so kann ganz unterschieden in der weiteren Einwirkung von Chlor und Brom auf die entsprechenden Dihalogenderivate von einer solchen Analogie auch nicht entfernt mehr, nicht einmal dem äusseren Endresultat nach, die Rede sein.

Ohne zunächst auf Specielleres einzugehen, sei hier nur das eine angeführt, dass es bisher auf keine Weise gelungen ist, die dem oben beschriebenen m-ana- β -Tribrom-o-oxychinolin entsprechende Trichlorverbindung mit einem Chloratom in β Stellung (des Pyridinringes) zu erhalten. Das Trichlor-o-oxychinolin, welches aus dem Chlorirungsprodukt des Dichlor-o-oxychinolins unter Umständen leicht in guter Ausbeute erhalten werden kann, und auch schon von Hebebrandt (l. c.) beschrieben ist, liefert bei der Oxydation mit Permanganat in glatter Reaction nur die einfache Pyridindicarbonsäure und keine Spur des β -Chlorderivats, so dass auch das dritte Chloratom in dieser Verbindung an den Benzolring gelagert angenommen werden muss. — Zu der merkwürdigen, von uns schon früher¹⁾ hervorgehobenen Erscheinung, dass, während die β -Bromirung im einfachen Chinolinmolekül mit Vorliebe erfolgt, die analoge Substitution durch Chlor für dieselbe Stelle bisher auf keine Weise erreicht werden konnte und das β -Chlorchinolin bis heute noch unbekannt ist, — finden wir hier also ein Seitenstück.

Dass dieser Unterschied in der Reactionsneigung des Chinolins zum Brom im Gegensatz zum Chlor übrigens ein durchgreifender und weitgehender ist, dürfte daraus hervorgehen, dass wir inzwischen auch noch andere Beispiele für diese Erscheinung beobachten konnten. Eine besonders auffallende Reaction dieser Art, die wir übrigens auch schon gelegentlich beschrieben haben, bezieht sich auf das neuerdings der Untersuchung zugänglich gemachte γ -Amidochinolin, das in salzsaurer Lösung über das Diazoderivat ziemlich glatt in das entsprechende γ -Chlorchinolin umgesetzt wird, während in bromwasserstoffsaurer Lösung beim Eintragen der Nitritlösung nicht die Bildung der Diazoverbindung eintritt, sondern Bromsubstitution in die β Stellung erfolgt und nahezu quantitativ β Brom- γ -amidochinolin gebildet wird.

Freiburg, Ende November 1895.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 48, 137.