Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXIV. Zur Kenntniss der Chinolinsulfonsäuren;

von

Ad. Claus.

Im Anschluss an die jüngst¹⁾ beschriebenen Untersuchungen von mir und Günther über die Orthosulfonsäure des Tetrahydrochinolins habe ich gemeinschaftlich mit Währendorf²⁾ auch die entsprechende Anasulfonsäure schon vor einigen Jahren einem eingehenderen Studium unterworfen. — Die damals in dem Verhalten dieser Hydroverbindungen festgestellten Eigenthümlichkeiten mussten es, zur schärferen Definition der der Hydrirung beizulegenden Bedeutung, wünschenswerth erscheinen lassen, auch für die nichthydrirten Sulfonsäuren des Chinolins auf ihr Verhalten bei der Einwirkung von Brom experimentell zurückzukommen und die früheren, in dieser Hinsicht gemachten Versuche auf, namentlich in bestimmtem Sinn abgeänderte Reactionsbedingungen auszudehnen. — Die dabei zu verschiedenen Zeiten gelegentlich anderer Untersuchungen gewonnenen Resultate seien zunächst, im Folgenden kurz zusammengefasst, vorausgeschickt.

Während sich für die Einwirkung von Brom auf die Chinolinsulfonsäuren bei den ersten, mit den freien Säuren oder ihren Salzen in wässriger Lösung ausgeführten Versuchen als allgemeine Regel gezeigt hatte, dass die substituierende Einführung von Brom an den Chinolinkern unter diesen Umständen immer nur in Verbindung mit der gleichzeitigen Eliminirung der Sulfongruppe erfolgt, hatte ich gemeinschaftlich mit Spies später³⁾ gefunden, dass eine directe Bromirung ohne Abspal-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 55, 94 ff.

²⁾ Adolf Währendorf, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1892.

³⁾ Dies. Journ. [2] 37, 265. — Dass bei dieser Reaction als Produkt nicht der Ester der gebromten Sulfonsäure, sondern diese selbst im freien Zustand erhalten wird, ist nach unseren späteren Beobachtungen über das eigenthümliche Verhalten der o-Sulfonsäure-Ester selbstverständlich. Vergl. Claus u. Steinitz, Ann. Chem. 282, 131 ff.

tung der Sulfongruppe doch für die Orthosulfonsäure erreicht wird, wenn man den Ester dieser Säure in Chloroformlösung mit Brom im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur erhitzt. — Bei genauerer Untersuchung der unter diesen Umständen entstehenden gebromten Sulfonsäure konnte ich dann in Gemeinschaft mit Herzmann¹⁾ nachweisen, dass dieselbe mit der zuerst von Zuschlag, später von Reinhard untersuchten, beim Sulfoniren des p-Bromchinolins erhaltenen

p-Bromchinolin-o-sulfonsäure identisch ist, dass also unter den angegebenen Versuchsbedingungen der Eintritt des Broms in die Parastellung der Chinolin-o-sulfonsäure stattgefunden hat.

Ohne auf den von uns hierfür geführten Nachweis im Einzelnen hier zurückzukommen, sei nur hervorgehoben, dass die Identität der Spies'schen Säure als Parabrom-Verbindung einwandsfrei sich daraus ergibt, dass dieselbe einerseits beim Weiterbromiren in wässriger Lösung nahezu quantitativ in das bei 169° schmelzende o-p- β -Tribromchinolin übergeführt wird, andererseits aber bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nur bromfreie Pyridindicarbonsäure erhalten lässt.

Es ist demnach zweifellos hier, bei dem Verlauf der Reaction unter Ausschluss von Wasser, für die Orientirung des eintretenden Bromatoms die Sulfongruppe zur Geltung gekommen und in dieser Hinsicht liegt, wenigstens bis zu einem gewissen Grad, eine unverkennbare Analogie zu der neulich beschriebenen Trockenbromirung²⁾ der Tetrahydrochinolin-o-sulfonsäure vor; und dem gegenüber musste es doch von Wichtigkeit erscheinen, nicht nur die Trockenbromirung der freien, unhydrirten Chinolin-o-sulfonsäure zu versuchen, sondern auch die früheren Versuche über die Bromirung dieser Säure in wässriger Flüssigkeit auf die Anwendung von concentrirter Bromwasserstoffsäure und Eisessig auszudehnen.

Diese Untersuchungen haben denn überzeugend zu dem Resultat geführt, dass die Darstellung einer gebromten Chinolin-

¹⁾ M. Herzmann, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891. — Vergl. übrigens auch Claus u. Reinhard, dies. Journ. [2] 49, 532.

²⁾ Claus u. Günther, dies. Journ. [2] 55, 108 ff.

o-sulfonsäure auch auf diesem Wege nicht zu erreichen ist, und dass die vermeintliche Bildung einer solchen Säure, wie sie Herzmann ausgesprochen hat, auf einer irrthümlichen Beobachtung beruht. Es erfolgt die Bromirung bei der Orthosulfonsäure, auch in concentrirtester Bromwasserstoffsäure, stets nur unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfongruppe, indem als weitvorwiegendes Hauptprodukt der Umsetzung das o-p- β -Tribromchinolin (mit dem Schmelzp. 169°–170°) neben höher gebromten Derivaten gebildet wird, und je nach der Menge des zur Reaction gebrachten Broms mehr oder weniger Orthosulfonsäure unverändert bleibt.

Ein wesentlich anderes Verhalten dagegen zeigt die Chinolin-ana-sulfonsäure, insofern es nach den Untersuchungen Währendorf's¹⁾ gelingt, von dieser Säure direct ohne gleichzeitige Entsulfonirung ein Bromderivat darzustellen, wenn man in die heisse Lösung der Anasulfonsäure in concentrirter Bromwasserstoffsäure 1 Mol. Brom, in Eisessig gelöst, einträgt. — Und zwar ist die bei dieser Reaction entstehende gebromte Säure identisch mit der

β -Bromchinolin-ana-sulfonsäure, welche von Claus und Schmeisser²⁾ beim Sulfoniren des β -Bromchinolins als das vorwiegend in der Hitze sich bildende Produkt erhalten worden ist. — Die aus dem Bromirungsprodukt durch wiederholtes Eindampfen der bromwasserstoffessigsäuren Reaktionsmasse mit Wasser und durch fractionirtes Umkrystallisiren des festen Rückstandes rein gewonnene Säure scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung in 2 Formen, in Nadeln und in derben Prismen ab, die beide den gleichen Gehalt von $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser besitzen und von denen die ersteren bei längerem Liegen in der Mutterlauge allmählich verschwinden, indem sie in die Prismen übergehen. Die von Währendorf bei den Bestimmungen erhaltenen Zahlen sind folgende:

Berechnet für $C_9H_6BrNSO_3H + 1\frac{1}{2} H_2O$:		Gefunden:
H ₂ O	8,56	8,4 %.
Für die entwässerte Säure:		Gefunden:
Br	27,78	27,44 %.

¹⁾ Inaug.-Dissert. S. 12 ff.

²⁾ Dies. Journ. [2] **40**, 447 u. 451.

In gleicher Weise vollkommen mit den Angaben von Claus und Schmeisser (a. a. O.) über die Salze der β -Brom-ana-sulfonsäure übereinstimmend, enthalten die Krystalle des Kaliumsalzes 1 Mol. Krystallwasser, während das leicht lösliche Natriumsalz in kleinen, wasserfreien Nadeln krystallisirt. Jeden Zweifel endlich an der vom Brom in unserer Säure eingenommenen Stelle haben wir dadurch ausgeschlossen, dass wir durch Entsulfoniren derselben das ihr zu Grunde liegende Bromchinolin direct in Substanz dargestellt haben. Und zwar erhielten wir aus 10 Grm. der bromirten ana-Sulfonsäure durch sechsstündiges Erhitzen mit dem 20fachen Gewicht concentrirter Salzsäure in geschlossenen Röhren auf 270° das entsulfonirte Bromchinolin als ein bei 274° — 275° siedendes hellgelbes Oel in genügender Menge, um es durch verschiedene Reactionen mit aller Sicherheit als das β -Bromchinolin identificiren zu können.

Was die Trockenbromirung dagegen anbetrifft, so reagiren bei dieser Art der Einwirkung Chinolin-*o*-sulfonsäure und Chinolin-ana-sulfonsäure nicht in entsprechender Weise verschieden. Das heisst, ein gebromtes Produkt ohne gleichzeitige Ersetzung der Sulfongruppe durch Brom lässt sich dabei für keine der beiden Säuren in nachweisbarer Menge erhalten. Wirkt trocknes Brom bei gewöhnlicher Temperatur und ebenso beim Erhitzen in offenen Gefässen überhaupt auf die Säuren gar nicht ein, so ist andererseits, sobald einmal die Einwirkung durch Erhitzen auf höhere Temperatur im geschlossenen Rohr eingeleitet ist, auch immer in der Reactionsmasse sofort Schwefelsäure (nach Wasserzusatz) nachzuweisen und auch bei Anwendung von nur 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Säure findet man nach beendeter Reaction (und darin ändert es auch nichts, wenn das Brom, in Chloroform gelöst, zur Anwendung kommt) neben der entsprechenden Menge unverändert gebliebener Sulfonsäure als bromirtes Produkt ausschliesslich höher gebromte Chinoline, deren speciellere Untersuchung für beide Fälle zwar gegenwärtig noch nicht durchgeführt ist, die aber voraussichtlich wohl die gleichen Derivate sein werden, wie diejenigen, welche beim Bromiren derselben Säuren in wässriger Lösung erhalten werden.

Wendet man auf 1 Mol. Säure 3 Mol. Brom, oder besser

$\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Mol. mehr an, so ist die Ausbeute an gebromten Chinolinen, sowohl beim Trockenbromiren, wie beim Bromiren in wässriger Lösung, eine durchaus günstige, aber die Untersuchung namentlich der höher bromirten, mehr als 3 Bromatome im Molekül enthaltenden Derivate ist wesentlich dadurch erschwert, dass gerade von ihnen mit Vorliebe solche Pseudoformen gebildet werden, welche in Folge der ihnen durch gewisse Verunreinigungen verliehenen constanten Eigenschaften als andere, eigene Verbindungen erscheinen müssen, zumal für ihre Reinigung bei der schon bei den Tetrabromchinolinen kaum mehr ausgesprochenen Basicität die gewöhnlichen, einfachen Hilfsmittel im Stiche lassen, die, wie z. B. concentrirte Salpetersäure, für die Isolirung der Tribromchinoline ausreichen. — So ist allerdings jetzt¹⁾ mit Sicherheit festgestellt, dass aus der o-Sulfonsäure das bei 169°—170° schmelzende o-p- β -Tribromchinolin, aus der ana-Sulfonsäure das bei 168,5° schmelzende o-ana- β -Tribromchinolin — und aus beiden das o-p-ana- β -Tetrabromchinolin vom Schmelzp. 205° entsteht. Allein in den einzelnen Versuchen hat die letztere Verbindung nicht immer mit Sicherheit rein isolirt werden können, und wie für die o-p- β -Tribromverbindung gerne Pseudoverbindungen vom Schmelzp. 166°, resp. 173°, auch 185°, und für die o-ana- β -Tribromverbindung in ähnlicher Weise Gemische mit dem regelmässig wiederkehrenden Schmelzp. 198° erhalten werden, die lange für reine Substanzen gegolten haben, so tritt statt des bei 205° schmelzenden o-p-ana- β -Tetrabromchinolins fast regelmässig ein Bromirungsprodukt mit dem Schmelzp. 255° auf. Nach den Analysen, die anstatt des Bromgehaltes von 71,9%, wie er der reinen Tetrabromverbindung entspricht, bei verschiedenen Bestimmungen 72,7%—73,5% Brom finden liessen, liegt hier zweifelsohne eine Verunreinigung durch Pentabromchinolin (wohl o-m-p-ana- β -Pentabromchinolin) vor, allein nur ein-, resp. zweimal ist es geglückt, auch die reine Tetrabromverbindung mit dem Schmelzp. 205° zu isoliren, und das kann eigentlich nicht einmal so sehr auffallend erscheinen bei der geringen Reactionsfähigkeit dieser hochgebromten Chinoline, zu deren Reinigung und Trennung schliesslich kein

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 42, 335 u. 51, 484 ff.

anderes Mittel, als genügend oft wiederholtes fractionirtes Sublimiren, übrig bleibt. Uebrigens dürfte die wieder aufgenommene nähere Untersuchung gerade dieses bei 255° schmelzenden Präparates von besonderem Interesse sein, da dieselbe, oder eine ganz ähnliche Substanz auch bei verschiedenen anderen Bromirungsreactionen erhalten worden ist.

Tetrahydrochinolin-
ana-sulfonsäure:

Betreffs der Darstellung dieser Säure, die zuerst von Lellmann¹⁾ aus der o-Brom-ana-sulfonsäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten worden ist, sei erwähnt, dass bei dieser Reduction auch der einfachen, unbromirten Chinolin-ana-sulfonsäure gewisse Beschränkungen in der Concentration der Salzsäure und der Temperatur eingehalten werden müssen, wenn man nicht weitgehender Entsulfonirung und Verharzung des Reactionsproductes ausgesetzt sein will. Zur Entfernung des Zinnes nach beendigter Reduction kann man statt der lästigen Schwefelwasserstofffällung die durch Eindampfen möglichst von Salzsäure befreite Masse auch mit Ammoniumcarbonat fällen, muss aber dann die gelösten Ammoniaksalze durch Kochen mit Aetzbaryt vollkommen umsetzen, da die Hydrochinolinsulfonsäure in Ammoniaksalzen ausserordentlich löslich und daher kaum oder nur höchst unvollständig aus denselben abzuscheiden und zu gewinnen ist.

Die Tetrahydrochinolin-ana-sulfonsäure ist in Wasser bedeutend leichter löslich, als die isomere o-Verbindung, und kann daher von der letzteren, die zuerst auskrystallisirt, durch fractionirte Krystallisation vollständig getrennt werden. Sie krystallisirt je nach den Umständen in äusserlich sehr verschiedenen Formen, die, wie schon in Lellmann's Mittheilung (a. a. O.) beschrieben ist, theils dem rhombischen,

¹⁾ Ber. 20, 3088.

theils dem monosymmetrischen System angehören und von feinen Nadeln bis zu dünnen Plättchen (in dieser Form der o-Isomeren sehr ähnlich) oder festen Prismen und Säulen variiren. — Einen scharfen Schmelzpunkt lassen alle diese Krystalle nicht erkennen, doch sind sie den Krystallen der isomeren o- und p-Sulfonsäuren gegenüber genügend dadurch charakterisirt, dass sie beim Erhitzen in der Capillare¹⁾ erst oberhalb 300°, etwa gegen 315°—318° sich zu zersetzen und damit eine wesentliche Veränderung zu erleiden beginnen. — Die Krystalle enthalten, wie schon Lellmann angegeben hat, 1 Mol. Wasser, das sie bei 100° abgeben. Bei der Analyse erhielt Währendorf für die getrocknete Substanz folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_9H_{10}NSO_3H$:	Gefunden:
C	50,6	50,15 %
H	5,16	5,42 „

In kaltem Wasser, ebenso in Alkohol ist die Säure sehr wenig löslich; in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. ist sie unlöslich.

Von Salzen der Tetrahydrochinolin-ana-sulfonsäure hat Hr. Währendorf die folgenden untersucht.

Das Ammoniumsalz: $C_9H_{10}N \cdot SO_3NH_4 + H_2O$, in heissem Wasser leicht löslich, bildet farblose, glasglänzende Krystalle, die je nachdem als langgestreckte Platten oder auch als derbere Prismen erscheinen. Beim Aufbewahren färben sich die Krystalle braun, sie enthalten 1 Mol. Wasser, das sie beim Trocknen gegen 100° abgeben.

	Berechnet für $C_9H_{14}N_2SO_3 + H_2O$:	Gefunden:
H ₂ O	7,3	7,5 %.

Das Kaliumsalz: $C_9H_{10}N \cdot SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$, ist besonders charakteristisch. In kochendem Wasser ziemlich reichlich löslich, scheidet es sich beim Erkalten der heissgesättigten Lösung in Form feiner, von einzelnen Punkten aus zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, die sich beim Liegen in der Mutterlauge nach einiger Zeit in glasglänzende platten- oder prismenförmige Krystalle umwandeln. — Durch mehrstündiges Trocknen bei

¹⁾ Claus, dies. Journ. [2] 40, 447.

110° erleiden die Krystalle einen Gewichtsverlust, der im Ganzen $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser entspricht.

Berechnet für $C_9H_{10}N \cdot SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$:		Gefunden:
H_2O	3,4	3,4 %
K	15,0	15,0 „

Das Baryumsalz: $(C_9H_{10}N \cdot SO_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$, durch Neutralisiren der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt, ist in heissem Wasser leidlich löslich und krystallisirt aus der genügend concentrirten Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen, die $3\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten.

Berechnet für $(C_9H_{10}N \cdot SO_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$:		Gefunden:
$3\frac{1}{2}H_2O$	10,0	9,9 %
Für das entwässerte Salz:		Gefunden:
Ba	24,4	24,6 %

Das Calciumsalz: $(C_9H_{10}N \cdot SO_3)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung in kleinen prismatischen Krystallen ab, die $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten.

Berechnet für $(C_9H_{10}N \cdot SO_3)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$:		Gefunden:
$2\frac{1}{2}H_2O$	8,8	8,75 %
Für das entwässerte Salz:		Gefunden:
Ba	8,62	8,65 %

Das Kupfersalz: $(C_9H_{10}N \cdot SO_3)_2Cu + 3H_2O$, durch doppelte Umsetzung aus dem Baryumsalz mit Kupfersulfat dargestellt, krystallisirt aus der beim Eindampfen allmählich sich dunkelbraun färbenden Lösung in metallisch glänzenden, braunen Plättchen, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten.

Berechnet für $(C_9H_{10}N \cdot SO_3)_2Cu + 3H_2O$:		Gefunden:
$3H_2O$	9,9	10,0 %

Das Nickelsalz: $(C_9H_{10}N \cdot SO_3)_2Ni + 3\frac{1}{2}H_2O$, direct aus der freien Säure durch Neutralisiren mit Nickelcarbonat dargestellt, krystallisirt beim Stehen der genügend concentrirten Lösung in besonders schönen Krystallen, in grossen, glimmerartig übereinander geschobenen Platten von hellgrüner Farbe, die einen eigenen glasurartigen Glanz besitzen und $3\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten.

Berechnet für $(C_9H_{10}N \cdot SO_3)_2Ni + 3\frac{1}{2}H_2O$:		Gefunden:
$3\frac{1}{2}H_2O$	11,55	11,81 %

Das Bleisalz: $(C_9H_{10}N.SO_3)_2Pb + 2\frac{1}{2}H_2O$, ebenfalls durch Neutralisiren mit Bleicarbonat aus der freien Säure dargestellt, krystallisirt in charakteristischen gelbrothen, kleinen Blättchen, die $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten, das sie bei 110° abgeben.

Berechnet für $(C_9H_{10}.NSO_3)_2Pb + 2\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden:
$2\frac{1}{2}H_2O$ 6,6	6,45 %.

Das Silbersalz: $C_9H_{10}N.SO_3Ag$, ist im festen Zustand ausserordentlich lichtempfindlich. Man erhält es aus den concentrirten Lösungen der Alkalisalze durch Umsetzung mit Silbernitrat als schweren, weissen, krystallinischen Niederschlag, der schnell abfiltrirt beim Trocknen zwischen Fliesspapier zu harten, violettgrauen, klingenden Klümpchen zusammenbackt. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Berechnet für $C_9H_{10}N.SO_3Ag$	Gefunden:
Ag 33,7	33,4 %.

Die Untersuchung der durch Einwirkung von Halogenalkylaten auf das Silbersalz entstehenden Verbindungen bleibt noch vorbehalten. Vorerst nahm das Studium der Bromirungsreactionen das uns zunächst zu Gebote stehende Material in Anspruch.

Wird eine Emulsion von feinvertheilter Hydrochinolin-anasulfonsäure in Wasser, wie man sie durch lebhaftes Bewegen beim Erkalten einer heissen Lösung erhält, in der Kälte nach und nach mit 1 Mol. Brom versetzt und das Ganze während der Bromzugabe in guter Abkühlung erhalten, so scheidet sich aus der ihre Färbung über Grünlich mehr und mehr in Braun ändernden Flüssigkeit ein krystallinisch-flockiger, braunrother Niederschlag aus. Dieser Niederschlag, der bei der Analyse annähernd den Bromgehalt einer Addition von 1 Mol. Sulfonsäure mit 2 Atomen Brom (berechn. 42,9%; gefund. 43,3% Br) zeigt, ist jedenfalls kein so einfaches Additionsprodukt, wie schon aus seiner bemerkenswerthen Beständigkeit hervorgeht. Denn ebenso, wie diese Ausscheidung nach ihrer Isolirung aus der Reactionsflüssigkeit getrocknet werden kann, ohne irgendwie eine Entwicklung von Brom erkennen zu lassen, er-

leidet sie auch in der Reactionsmasse eine wesentliche Veränderung erst dann, wenn diese auf dem Wasserbade anhaltend erhitzt wird. Indem hierbei die braune Farbe der Reactionsmasse verschwindet und einer hellen Färbung Platz macht, concentrirt sich der Hauptsache nach die Wirkung des Broms offenbar auf einen geringen Theil der Hydrosulfonsäure derart, dass an diesen wenigen Molekülen zugleich Entsulfonylirung, Oxydation und Bromirung erfolgt und neben den dadurch gebildeten höher gebromten Chinolinen die Hauptmenge der Hydrosulfonsäure unverändert bleibt. — Dass vielleicht auch in ganz geringer Menge Bromsulfonsäure auftreten mag, ist ja nicht unmöglich, jedenfalls aber ist die Menge solcher so verschwindend klein, dass ein directer Nachweis derselben unter den beschriebenen Umständen nicht geführt werden konnte. Entschieden günstiger im Sinne einer einfachen Substitution der Hydro-ana-sulfonsäure erfolgt die Bromirung, wenn das Brom in Eisessiglösung in die Reaction eingeführt wird, — und wenn man in der Erwägung, dass ja auch unter diesen Umständen immer höher gebromte Chinoline entstehen werden, und dass also bei Anwendung von nur 1 Mol. Brom ein dem entsprechend beträchtlicher Theil der Sulfonsäure unangegriffen bleiben muss, — auf 1 Mol. Hydro-ana-sulfonsäure 2 Mol. Brom, in Eisessig gelöst, zur Einwirkung bringt, dann gelingt es ohne Schwierigkeit, aus dem Produkt eine gebromte Sulfonsäure in zur sicheren Untersuchung genügenden Mengen zu isoliren.

Haben die folgenden analytischen Bestimmungen, welche von Währendorf mit dieser, über ihr gutkrystallisirendes Baryumsalz (s. unten) gereinigten Säure ausgeführt sind, keinen Zweifel daran gelassen, dass dieselbe eine Monobromsulfonsäure ist:

	Berechnet für $C_9H_{10}BrNSO_3$:	Gefunden:
C	37,0	37,1 %
H	3,5	4,3 „
Br	27,3	27,2 „.

so ist andererseits durch den bei 280° — 285° liegenden Schmelzpunkt der Säure und durch ihre, sowie ihrer Salze Eigenschaften ebenso sicher nachgewiesen, dass sie identisch ist mit der

Tetrahydro-m-bromchinolin-
ana-sulfonsäure:

welche beim Trockenbromiren der Hydrochinolin-ana-sulfonsäure als nahezu ausschliessliches Produkt erhalten werden kann.

Analog dem kürzlich beschriebenen Monobromderivat der Tetrahydrochinolin-o-sulfonsäure¹⁾ entsteht auch aus der Hydro-ana-sulfonsäure ihr einfaches Bromsubstitutionsprodukt sowohl dadurch, dass man Brom in der berechneten Menge mit der trocknen Säure zusammenreibt, als auch — und vielleicht in noch günstigerer Ausbeute — dadurch, dass man der Emulsion der letzteren in Chloroform das Brom nach und nach einverleibt. Namentlich nach der letzteren Methode kann wie gesagt, jede tiefergehende Zersetzung vermieden werden, durch welche einerseits die Entsulfonirung eines Theils der Substanz und die Bildung höher bromirter Chinoline bewirkt werden, mit welcher andererseits aber das Unverändertbleiben eines anderen Theiles Material verbunden sein würde. Die reine Säure ist in heissem Wasser leidlich löslich und krystallisirt aus wässriger Lösung in festen, glasglänzenden, farblosen Nadeln, die bei 285° schmelzen. Auch ihre Salze, von denen vorerst das Ammonium-, Kalium-, Natrium- und Baryum-Salz dargestellt wurden, werden aus den wässrigen Lösungen schön krystallisirt erhalten. Sie erscheinen meist als glimmerähnlich übereinander geschobene, an und für sich kaum gefärbte Plättchen, die in dieser Form einen eigenthümlichen, perlmutterartigen Farbenschimmer zeigen.

Wenn die in der oben vorangestellten Formel gemachte Annahme, dass in unserer Hydro-ana-sulfonsäure unter dem orientirenden Einfluss der Sulfongruppe die Bromirung am Benzolring in der sogenannten Metastellung des Chinolinkerns stattgefunden hat, berechtigt ist, — dann folgert sich als noth-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 55, 108.

wendige Consequenz der Schluss, dass bei der weiteren, zugleich oxydirenden und substituierenden Einwirkung von Brom aus dieser m-Brom-ana-sulfonsäure weder das aus dem p-Bromderivat der Hydro-o-sulfonsäure erhaltene und aus dem o-Bromderivat der Hydrochinolin-p-sulfonsäure¹⁾ zu erwartende o-p- β -Tribromchinolin (Schmelzp. 169°—170°), — noch das aus der unhydrirten Chinolin-ana-sulfonsäure (wie oben nachgewiesen, S. 229) entstehende o-ana- β -Tribromchinolin (Schmelzp. 168°—169°) gebildet werden kann, sondern, sofern in normaler Weise zunächst ein Tribromchinolin entsteht, dieses nur die m-ana- β -Tribromverbindung sein muss.

In gleicher Weise kann selbstverständlich auch die aus unserer Tetrahydro-m-bromchinolin-ana-sulfonsäure eventuell bei der gleichen Reaction entstehende Tetrabromverbindung nicht identisch sein mit dem in den drei erstgenannten Fällen übereinstimmend sich ergebenden o-p-ana- β -Tetrabromchinolin (Schmelzp. 205°), muss vielmehr entweder als das o-m-p- β -oder als das m-p-ana- β -Tetrabromchinolin vorausgesehen werden. Und erst wenn die Bromirung noch um einen Schritt weitergegangen ist, das heisst, erst für die Bildung von Pentabromchinolin wird in allen vier Fällen die gleiche, nämlich die o-m-p-ana- β -Pentabromverbindung zu erwarten sein.

Wenn schon bei den Versuchen, die bereits in Metastellung bromirte Tetrahydro-ana-sulfonsäure in wässriger Lösung unter Anwendung von 4 Mol. Brom in das entsprechende Tribromchinolin nach der Gleichung:

überzuführen, die Reaction nicht im entferntesten glatt verläuft, sondern unter Bildung von höher bromirten Produkten immer einen Theil des Ausgangsmaterials ganz unangegriffen oder auch nur weniger weit, als beabsichtigt, der Umsetzung anheimfallen lässt, so gestaltet sich offenbar die Einwirkung von Brom (5 Mol.) in wässriger Lösung auf die unbromirte Tetrahydrochinolin-ana-sulfonsäure noch complicirter, insofern es hierbei für das, resp. für die schliesslich resultirenden Tribromchinoline entscheidend sein wird, in wie weit sich auf die ein-

¹⁾ Mit den auf diese Säure bezüglichen Untersuchungen ist Herr Holländer in meinem Laboratorium gegenwärtig beschäftigt.

zelen Moleküle der Hydrosulfonsäure die erste Einwirkung des Broms als die wasserstoffsubstituierende, als die oxydirende, oder als die entsulfonirende geltend macht. Da unter diesen Umständen nicht nur *m-ana-β*-, sondern neben *o-ana-β*- auch *p-ana-β*-Tribromchinolin entstehen kann, und in der That alle drei Vorgänge wirklich neben einander sich zu verificiren scheinen, so ist es klar, dass zur sicheren Feststellung und Isolirung der einzelnen Produkte ein sehr grosses Material unbedingt nothwendig ist. Und zumal bei der schon oft erwähnten, unliebsamen Eigenthümlichkeit gerade dieser Art von Chinolinderivaten, Gemische zu bilden, die in Folge ihrer ausserordentlichen Beständigkeit ganz den Eindruck von einheitlichen, eigenen Verbindungen machen und daher leicht zu Täuschungen Veranlassung geben können, dürfte es angezeigt sein, vorderhand mit detaillirten Angaben noch so lange vorsichtig zu sein, solange nicht die einzelnen Untersuchungen mit reichlicheren, in jeder Richtung durchaus genügenden Mengen wiederholt sind. So führt z. B. Wahrendorf ein in schönen langen Nadeln sublimirendes Präparat an, das er in seinen Versuchen mit dem regelmässig wiederkehrenden Schmelzp. 148° erhielt und durch die Analyse als Tribromchinolin (berechnet 65,5%, gefunden 65,4% Br) bestimmte, während bei späteren Versuchen statt dessen ein ähnlich aussehendes und auch gleich zusammengesetztes, aber unconstant schon von 124° an bis 156° etwa schmelzendes Präparat erhalten wurde, das jedenfalls keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge von wesentlich wohl mehreren Tribromchinolinen ist. Ich möchte hiernach die Aufstellung der ersteren, bei 148° schmelzenden Verbindung als reines *p-ana-β*-Tribromchinolin zunächst nur unter Vorbehalt wiedergeben.

Freiburg i. B., Ende Februar 1897.