Mitteilungen aus dem Chem. Univ.-Laborat. (Naturw.-Mathem. Fakultät) zu Freiburg i. Br.

I. Über Bromierung des p-Toluchinolins und über p-Chinolinaldehyd;

von *Johann Howitz* und *J. Philipp*.

(Eingelaufen am 6. Dezember 1912.)

Vor längerer Zeit hat der eine¹⁾ von uns den o-Chinolinaldehyd durch Kochen des ω -Jod-o-toluchinolins mit Salpetersäure erhalten und ihn in Gemeinschaft mit W. Schwenk²⁾ in seinen Eigenschaften untersucht. Es lag nun nahe, auch den noch unbekannten p-Chinolinaldehyd aus dem p-Toluchinolin auf analoge Weise zu gewinnen. Dazu war es zunächst nötig, in das Methyl des p-Toluchinolins Halogen einzuführen und das so entstandene Produkt durch Oxydation oder Verseifung in den Aldehyd zu verwandeln.

Während aus dem o-Methylchinolin nach den Angaben von Volger³⁾, Wolf Müller⁴⁾ und Lang⁵⁾ durch Erhitzen seines Hydrobromidbibromids leicht und in guter Ausbeute ein Monobromderivat gebildet wird, welches das Bromatom in der Seitenkette enthält, sind die Versuche, welche Claus und O. Fischer⁶⁾ vor Jahren mit dem p-Toluchinolin in gleichem Sinne angestellt haben, ergebnislos geblieben. Fischer gibt an, daß er beim Erhitzen des p-Toluchinolinhydrobromidbibromids stets schwarze harzige Massen erhalten habe, aus denen beim Zersetzen mit Alkali kein Bromderivat zu isolieren war.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1273 (1902).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1280 (1905).

³⁾ Volger, Inaug. Dissert. Freiburg i. Br. 1896.

⁴⁾ W. Müller, Inaug.-Dissert. Freiburg 1896.

⁵⁾ W. Lang, Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1898.

⁶⁾ O. Fischer, Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1896.

Er konnte nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewinnen.

Da uns dieses abweichende Verhalten sehr merkwürdig erschien, nahmen wir die Versuche wieder auf, und es ist uns gelungen, Bromderivate des *p*-Toluchinolins zu erhalten. Zwar ist es nicht möglich gewesen, ein Monobromprodukt darzustellen, doch erhielten wir ein Di- und ein Tribrom-*p*-toluchinolin. Ersteres enthält nach unseren Untersuchungen die beiden Bromatome in der Seitenkette und liefert durch Verseifung den *p*-Chinolin-*aldehyd*, während in dem Tribromderivat zwei Bromatome in der Seitenkette sich befinden, das dritte aber in der β -Stellung des Pyridinringes steht. Aus ihm kann daher durch Einwirkung verseifender Agenzien der β -Brom-*p*-chinolinaldehyd gewonnen werden.

Um die Bromierung des *p*-Toluchinolins auszuführen, wurde zunächst nach den von Lang¹⁾ für das *o*-Toluchinolin gemachten Angaben das *p*-Toluchinolinhydrobromidbibromid hergestellt.

In eine Lösung von 100 g *p*-Toluchinolin in dem 2—3fachen Volumen Chloroform leitet man unter guter Kühlung mit Eis so lange trockne gasförmige Bromwasserstoffsäure ein, bis Sättigung eingetreten ist, was etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden in Anspruch nimmt. Dabei ist es zweckmäßig, die Flüssigkeit öfters umzuschütteln und das verdunstete Chloroform von Zeit zu Zeit wieder zu ersetzen. Wenn genügend Bromwasserstoff eingeleitet ist, was man daran erkennt, daß die Säure nicht mehr aufgenommen wird, sondern in großer Menge entweicht, so hat sich das gebildete bromwasserstoffsäure *p*-Toluchinolin größtenteils in Form eines gelblichweißen Krystallbreies ausgeschieden. Man läßt nun unter guter Kühlung aus einem Tropftrichter langsam 1 Mol. Brom (112 g) zufließen, wobei das Bromadditionsprodukt als rötlicher krystallinischer Niederschlag ausfällt. Nach mehrstündigem

¹⁾ W. Lang, Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1898.

Stehen wird er abfiltriert, mit etwas Chloroform nachgewaschen und auf Tontellern getrocknet. Das *p*-Toluchinolinhydrobromid-bibromid bildet ein lockeres, ziegelrotes Krystallpulver, das etwas nach Brom riecht und in verschlossenen Gefäßen monatelang unverändert aufbewahrt werden kann.

ω-Dibrom-*p*-toluchinolin (Chinobenzalbromid),

Um zu einem Brom-toluchinolin zu gelangen, wurde das erhaltene Produkt in Portionen von je 30–40 g in Erlenmeyerkolben mit flachem Boden im Ölbad allmählich auf 170–180° erhitzt. Bei 120–130° schmilzt die Masse, und am Entweichen von Bromwasserstoff erkennt man, daß eine Bromierung stattfindet. Während aber beim Erhitzen des *o*-Toluchinolinhydrobromid-bibromids unter den gleichen Umständen die geschmolzene Masse gegen Ende der Reaktion wieder fest wird, bleibt hier das Produkt zähflüssig, ohne zu erstarren. Die nach dem Erkalten auf dem Boden des Kolbens sich befindende dunkelrote glasige Masse löst sich in warmem Wasser unter Zusatz von wenig verdünnter Bromwasserstoffsäure fast vollständig auf. Beim Neutralisieren dieser Lösung mit Alkali unter Eiskühlung schied sich ein gelbliches Öl ab, das stark nach *p*-Toluchinolin roch und selbst durch tagelanges Stehen im Eisschrank nicht fest zu erhalten war. Auch ein Versuch, durch Destillation mit Wasserdampf eine Trennung des unveränderten Toluchinolins von dem etwa gebildeten Bromprodukt zu bewirken, hatte keinen Erfolg. Ebensowenig konnte mit Hilfe irgend eines Lösungsmittels eine feste Verbindung isoliert werden. Da aber eine Bromierung entschieden stattgefunden haben mußte, blieb nur die Annahme übrig, daß durch das vorhandene, nicht in Reaktion getretene *p*-Toluchinolin die Abscheidung des gebildeten Bromderivats in fester Form

verhindert wird. Es empfahl sich deshalb, mit größeren Mengen Brom zu arbeiten, um dadurch die Menge des gebildeten Brom-toluchinolins zu vermehren.

Wir haben bei einem zweiten Versuch das p-Toluchinolinhydrobromid-bibromid zunächst $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden im Ölbad auf $170-180^{\circ}$ erhitzt, dann auf 140° abkühlen lassen und nun nochmals 1 Mol. Brom mittelst eines Tropftrichters langsam hinzugegeben. Dabei machte sich eine sehr starke Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar. Nachdem alles Brom zugefügt war, erhitzten wir nochmals $1\frac{1}{2}-2$ Stunden auf $170-180^{\circ}$. Das so erhaltene Reaktionsprodukt bildet eine dunkelrote glasige Masse, die sich in heißem Wasser zum großen Teile löst. Der verbleibende unlösliche Rückstand ist grau bis braun gefärbt und mehr oder weniger verharzt.

Versetzt man die wäßrige Lösung allmählich unter Eiskühlung mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion, so erhält man zunächst eine milchige Fällung, die sich bald zu einer schweren butterweichen Masse am Boden des Gefäßes absetzt, die mehrmals mit Wasser dekantiert und dann sofort in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten der meist schwach rot gefärbten Lösung scheidet sich das *ω-Dibrom-p-toluchinolin* in Form von rosa gefärbten Kryställchen aus. Durch vorsichtigen Wasserzusatz zum Filtrat kann die Abscheidung noch wesentlich vermehrt werden.

Aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bildet das Produkt rein weiße Nadelchen, die bei $159-160^{\circ}$ schmelzen.

I. 0,1264 g gaben (nach Carius) 0,1571 AgBr.

II. 0,1394 g „ 0,1741 AgBr.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{10}H_7NBr_2$	I	II
Br	53,12	52,89	53,14

Die zweite Brombestimmung wurde durch Verseifen mit Kali und Fällen des Broms ausgeführt. Sie ergibt zweifellos, daß beide Bromatome in der Seitenkette sich befinden.

Das *Platindoppelsalz* des ω -Dibrom-*p*-toluchinolins bildet sich leicht beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid. Kleine, orangefarbene Kryställchen, die wasserfrei sind und bei 235° schmelzen.

0,2028 g gaben 0,0892 Pt.

Ber. für $(C_{10}H_7NBr_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	Gef.
Pt 19,27	19,33

Tribrom-p-toluchinolin, (β -Brom-*p*-chinobenzalbromid),

Beim Lösen der durch Erhitzen des *p*-Toluchinolinhydrobromid-dibromids erhaltenen Reaktionsmasse in Wasser bleibt ein Rückstand, aus dem sich ein Tribromderivat isolieren läßt. Man nimmt den verharzten Rückstand in einem Gemisch gleicher Volumina konz. Schwefelsäure und Wasser in der Wärme auf und gießt in viel Eiswasser. Dadurch scheidet sich die Verbindung als grau gefärbtes krystallinisches Pulver ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle erhält man gelblichweiße Nadelchen vom Schmelzpunkt 141°.

0,1301 g gaben 0,1923 AgBr, nach Carius.

Ber. für $C_{10}H_6NBr_3$	Gef.
Br 63,16	62,90

Beim Kochen mit überschüssigem reinem alkoholischem Kali werden dem Tribrom-*p*-toluchinolin nur zwei Bromatome entzogen, wodurch bewiesen ist, daß nur zwei Bromatome in der Seitenkette sich befinden.

0,1529 g gaben 0,1509 AgBr, durch Füllen mit $AgNO_3$.

Ber. für $C_{10}H_6NBr_3$	Gef.
2 Br 42,11	42,00

Durch Oxydation dieser Verbindung oder des daraus entstandenen Aldehyds mit $KMnO_4$ erhält man, wie weiter unten beschrieben wird, die β -Brom- α,β -pyridindicarbon-

säure, wodurch auch die Stellung des dritten Bromatoms bestimmt ist.

Eine wäßrig-alkoholische Lösung von ω -Dibrom-*p*-toluchinolin zeigt nach längerem Erwärmen saure Reaktion und scheidet beim Abkühlen keine Krystalle mehr ab. Es hat demnach bereits eine Verseifung zum Aldehyd stattgefunden. Am besten kocht man die Bromverbindung mit nicht zuviel Wasser am Rückflußkühler so lange, bis alles gelöst ist, was etwa 10—15 Minuten dauert. Die, wenn nötig, filtrierte Flüssigkeit wird nun in der Kälte mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, wodurch der Aldehyd zuerst als milchige Trübung ausfällt, die sich aber rasch zu feinen weißen Nadeln zusammensetzt. Die wäßrige Mutterlauge wird zur Gewinnung weiterer Mengen ausgeäthert. Der *p*-Chinolinaldehyd bildet, aus warmem Wasser umkrystallisiert, feine weiße, oft sehr lange silberglänzende Nadeln, die 1 Mol. H_2O enthalten und bei 55° schmelzen. Beim Liegen im Vakuumexsiccator verwittern die Krystalle, indem sie Wasser verlieren. Der wasserfreie Aldehyd schmilzt bei $75\text{--}76^\circ$. Eine genaue Bestimmung des Krystallwassers ist schwer auszuführen, da beim längeren Erhitzen auf 100° der Aldehyd schon etwas sublimiert und andererseits beim Liegen an der Luft, selbst im Vakuum, das Wasser nicht vollständig abgegeben wird.

0,1685 g gaben 0,0184 H_2O beim Erhitzen auf $90\text{--}100^\circ$.

0,1384 g „ 9,5 ccm Stickgas bei 19° und 752 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_7NO + H_2O$		Gef.
H_2O	10,29	11,10
N	8,00	8,09

0,2372 g, bei 100° getrocknet, gaben 18,2 ccm Stickgas bei 11° und 740 mm Druck.

0,0888 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,2479 CO_2 u. 0,0401 H_2O .

	Ber. für $C_{10}H_7NO$	Gef.
C	76,43	76,14
H	4,46	5,01
N	8,90	8,91

Das *Platindoppelsalz des p*-Chinolinaldehyds, $(C_9H_6N \cdot CHO \cdot HCl)_2PtCl_4$, wird auf die übliche Weise durch Fällen der salzsauren Lösung des Aldehyds mit Platinchlorid erhalten. Kleine, rötlich gelbe Nadeln, ohne Krystallwasser, Schmelzpt. 244° .

0,1998 g gaben 0,0536 Pt.

	Ber. für $(C_{10}H_7NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	Gef.
Pt	26,93	26,83

Der *p*-Chinolinaldehyd gleicht in seinen Eigenschaften sehr dem Benzaldehyd; er reduziert ammoniakalische Silberlösung zum Silberspiegel, verbindet sich mit Natriumbisulfit usw. Er läßt sich sehr leicht zu der entsprechenden Carbonsäure oxydieren und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem isomeren *o*-Chinolinaldehyd, der gegen Oxydationsmittel, besonders gegen Salpetersäure, sehr beständig ist.

Am besten gelingt die Oxydation des *p*-Chinolinaldehyds zur *p*-Chinolincarbonsäure mittelst Chromsäureanhydrids in verdünnter, schwefelsaurer Lösung in der Wärme. Nachdem mit Ätzbaryt neutralisiert ist, wird vom entstandenen anorganischen Niederschlag abfiltriert und die Lösung des Bariums Salzes etwas eingedampft. Durch die genau nötige Menge Schwefelsäure wird das Barium ausgefällt und die Säure durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht. Feine, weiße, glänzende Nadeln, die den in der Literatur¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt von $291\text{--}292^\circ$ besitzen.

Azin des p-Chinolinaldehyds,

Man löst den Aldehyd in wenig Alkohol und etwas Wasser, setzt die berechnete Menge Hydrazinsulfat, in

¹⁾ Schlosser, Skraup, Monatsh. 2, 256 (1881).

Wasser gelöst, hinzu und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Es bildet sich bald ein dicker, voluminöser, gelber Niederschlag, der durch Zusatz von Natriumacetat noch vermehrt werden kann. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wird er aus kochendem Alkohol, in dem er schwer löslich ist, umkrystallisiert. Gelbe, glänzende Nadeln, Schmelzp. 261° .

0,1048 g gaben 16,8 ccm Stickgas bei 21° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{14}N_4$	Gef.
N	18,06	18,03

Semicarbazon des p-Chinolinaldehyds,

Es wird leicht erhalten, wenn man molekulare Mengen von Aldehyd und salzsaurem Semicarbazid in wäßrig-alkoholischer Lösung einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit überschüssigem Natriumacetat versetzt. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet die Verbindung kleine, schwach gelb gefärbte Nadeln, Schmelzp. 239° .

0,0703 g gaben 16,0 ccm Stickgas bei 16° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{10}N_4O$	Gef.
N	26,21	26,22

Oxim des p-Chinolinaldehyds, $C_9H_6N.CH=NOH$.

Eine wäßrig-alkoholische Lösung des Aldehyds wird mit der nötigen Menge Hydroxylaminchlorhydrat 15 bis 20 Minuten auf dem Dampfbade am Rückflußkühler erwärmt. Durch Zusatz von Soda fällt aus der erkalteten Flüssigkeit das gebildete Oxim als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Gelblichweiße Nadelchen aus Alkohol, Schmelzp. 191° . Wasserfrei.

0,1177 g gaben 16,8 ccm Stickgas bei 20° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_8N_2O$	Gef.
N	16,21	16,09

Phenylhydrazon des p-Chinolinaldehyds,

Der Aldehyd wird in möglichst wenig Eisessig in der Wärme gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsaurem Phenylhydrazin versetzt. Man erwärmt $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade und setzt langsam Wasser zu, worauf sich beim Erkalten gelbe Krystalle des Phenylhydrazons ausscheiden. Aus Alkohol erhält man gelbrote Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 185° schmelzen.

0,1713 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,0111 H_2O .

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Gef.
H_2O 6,79	6,48

0,1044 g, bei 110° getrocknet, gaben 15,6 ccm Stickgas bei 17° und 742 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2$	Gef.
N 17,00	16,93

Anil des p-Chinolinaldehyds, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}.\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$.

Man versetzt eine alkoholische Lösung des Aldehyds mit der berechneten Menge salzsauren Anilins und erwärmt wenige Minuten auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und durch Zusatz von Natriumacetat das Anil ausgefällt. Es scheidet sich zuerst milchig aus, erstarrt aber nach mehrstündigem Stehen zu Krystallen. Aus wäßrigem Alkohol erhält man es in silberglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 99° .

0,1694 g gaben 18,2 ccm Stickgas bei 23° und 725 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2$	Gef.
N 12,07	11,87

o-Toluil des *p*-Chinolinaldehyds, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}.\text{CH}=\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

Diese Verbindung wird auf ganz analoge Weise wie das Anilid erhalten. Kleine, silberglänzende Krystalle aus wäßrigem Alkohol, Schmelzp. 97° .

0,1301 g gaben 13,3 ccm Stickgas bei 20° und 730 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2$	Gef.
N 11,38	11,22

Durch Kondensation von p-Chinolinaldehyd mit Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink entsteht ähnlich, wie es Howitz und Schwenk¹⁾ beim o-Chinolinaldehyd ausgeführt haben, eine Leukobase, nämlich das

Tetramethyldiamidodiphenyl-p-chinolylmethan,

Man erwärmt gleiche Gewichtsteile Chinolinaldehyd, Dimethylanilin und Chlorzink längere Zeit auf dem Wasserbade, wobei die Masse bald fest wird. Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen pulverisiert man die Reaktionsmasse und treibt mit Wasserdampf das unveränderte Dimethylanilin über. Die als lockeres, hellbraunes Pulver zurückbleibende Leukobase wird abfiltriert und gut ausgewaschen. Aus wäßrigem Alkohol krystallisiert sie in fast farblosen, kleinen Nadeln, die bei 160° schmelzen.

0,1524 g gaben 0,4590 CO₂ und 0,1032 H₂O.

	Ber. für C ₂₆ H ₂₇ N ₃	Gef.
C	81,89	82,14
H	7,09	7,52

Die Leukobase läßt sich nach der gewöhnlichen Methode mittelst Bleisuperoxyd zu einem grünen Farbstoff oxydieren. Nachdem das Blei aus der Lösung durch Glaubersalz ausgefällt ist, läßt sich der Farbstoff auf Zusatz von Chlorzink durch konz. Kochsalzlösung abscheiden. Aus Alkohol krystallisiert er in feinen, grünen Nadeln.

Jodmethylat des p-Chinolinaldehyds, C₉H₆.CHO.N.CH₃J.

Während nach den Untersuchungen von Howitz und Schwenk²⁾ o-Chinolinaldehyd sich unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht mit Jodmethyl verbindet,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1283 (1905).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1281 (1905).

erfolgt die Anlagerung von Jodmethyl an den *p*-Chinolinaldehyd ziemlich leicht, sogar schon in der Kälte. Am besten erhält man das Produkt, wenn man den Aldehyd mit einem kleinen Überschuß an Jodmethyl im Bombenrohr eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Das entstandene Rohprodukt schüttelt man nach dem Erkalten mehrmals mit Äther aus, um unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen. In Wasser ist das Jodmethylat außerordentlich leicht löslich, weshalb man es aus Alkohol umkrystallisiert. Hellgelbe Kryställchen, die wasserfrei sind und bei 218° schmelzen.

0,2008 g gaben 0,1570 AgJ, durch Füllen mit AgNO₃.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₀ NOJ	Gef.
J	42,47	42,25

Das Jodmethylat des *p*-Chinolinaldehyds konnte nach der von Decker¹⁾ angegebenen Methode in das entsprechende Chinolon übergeführt werden. Gießt man die wäßrige Lösung des Jodmethylats langsam in eine kalt gehaltene alkalische Ferricyankaliumlösung, so scheidet sich schon nach wenigen Minuten ein weißer, fein krystallinischer Niederschlag aus. Er wird abfiltriert, gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Feine, weiße Nadeln, die bei 164° schmelzen.

0,1560 g gaben 0,4028 CO₂ und 0,0736 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₉ NO ₂	Gef.
C	70,59	70,51
H	4,81	3,25

Wird der entstandene Niederschlag des Chinolon-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 45, 162 (1892).

aldehyds nicht gleich abfiltriert, sondern längere Zeit mit der alkalischen, überschüssigen Ferricyankaliumlösung stehen gelassen, so löst er sich, indem durch weitere Oxydation die Chinoloncarbonsäure sich bildet. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der Flüssigkeit wird die Säure, durch etwas Berlinerblau verunreinigt, abgeschieden und durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser in seidenglänzenden Nadeln erhalten, die bei 300° noch nicht schmelzen. Die so erhaltene N-Methylchinolon-p-carbonsäure ist zweifellos identisch mit der früher von Lubberger¹⁾ aus dem Jodmethylat der Chinolin-p-carbonsäure dargestellten Verbindung.

0,1362 g gaben 0,3252 CO_2 und 0,0578 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$	Gef.
C	65,17	65,12
H	4,44	4,71

Dieser Stoff wird aus dem oben beschriebenen Tribrom-p-toluchinolin durch Verseifung erhalten. Während aber in dem ω -Dibrom-p-toluchinolin die beiden Bromatome sehr beweglich sind und schon durch Kochen mit Wasser herausgenommen werden können, sind sie merkwürdigerweise in dem β -Brom- ω -dibrom-p-toluchinolin viel fester gebunden. Die Umwandlung des Tribromderivates in den Aldehyd bietet deshalb einige Schwierigkeiten. Am besten hat sich das folgende Verfahren bewährt. Man erhitzt das Tribrom-p-toluchinolin in Mengen von je 2 g mit wenig Wasser und einem Überschuß von Kaliumcarbonat 1— $1\frac{1}{2}$ Stunden im Bombenrohr auf 115 bis 120° . Nach dem Erkalten zieht man die Reaktionsmasse wiederholt mit Äther aus, wobei der gebildete Aldehyd in Lösung geht. Der nach dem Verjagen des Äthers bleibende Rückstand wird aus heißem Alkohol

¹⁾ Lubberger, Inaug.-Dissert. Freiburg 1896.

unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert. Lange, weiße Nadeln, die sich beim Trocknen zu einem Filz zusammenpressen, Schmelzp. 139° .

0,1136 g gaben 0,2108 CO_2 und 0,0290 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NOBr}$	Gef.
C	50,84	50,61
H	2,54	2,83

Um bestimmt festzustellen, daß im Brom-*p*-chinolinaldehyd das Bromatom die β -Stellung einnimmt, wurde er mit KMnO_4 in alkalischer Lösung oxydiert. 2 g Brom-*p*-chinolinaldehyd wurden in viel Wasser in der Hitze gelöst, etwas Natronlauge zugegeben, und unter Erwärmen auf dem Dampfbad so lange gepulvertes KMnO_4 eingetragen, als noch Entfärbung eintrat. Der Oxydationsprozeß dauerte mehrere Stunden. Die vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrierte, fast farblose Lösung wurde auf die Hälfte eingedampft und mit verdünnter Salpetersäure genau neutralisiert. Durch Zusatz von Bleinitrat konnte die Chinolincarbonsäure als weißes, krystallinisches Bleisalz ausgefällt werden. Ein Überschuß von Bleinitrat ist dabei zu vermeiden. Das Salz wird mehrmals mit Wasser dekantiert, dann abfiltriert, gut ausgewaschen und, in heißem Wasser suspendiert, unter Umrühren durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrat vom Schwefelblei scheiden sich bei genügender Konzentration die gelblichweißen Kryställchen der β -Brompyridin- α,β -dicarbonsäure ab. Sie schmelzen, wie von Claus¹⁾ angegeben, bei $160\text{--}165^{\circ}$ unter starker CO_2 -Entwicklung. Durch Sublimation erhält man daraus die ebenfalls von Claus²⁾ beschriebene β -Bromnicotinsäure vom Schmelzp. 183° .

Somit steht im Brom-*p*-chinolinaldehyd das Bromatom in der β -Stellung des Pyridinrings, wodurch auch die Konstitution des Tribrom-*p*-toluchinolins festgelegt ist.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2763 (1886).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2768 (1886).

Azin des β -Brom-p-chinolinaldehyds,

Bildet sich leicht beim Erwärmen einer wäßrig-alkoholischen Lösung des Aldehyds mit der nötigen Menge schwefelsauren Hydrazins. Gelbe Flocken; aus heißem Nitrobenzol krystallisiert, hellgelbe Nadeln, Schmelzp. 194° .

0,1192 g gaben 12,8 ccm Stickgas bei 23° und 743 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{Br}_2$	Gef.
N	11,96	11,83

Oxim des β -Brom-p-chinolinaldehyds, $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrN} \cdot \text{CH} = \text{NOH}$.

Man erwärmt molekulare Mengen von Bromaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin in verdünnter alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Durch Zusatz von Sodalösung wird das Oxim abgeschieden. Kleine, undeutliche, farblose Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 217° .

0,1138 g gaben 11,2 ccm Stickgas bei 21° und 743 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OBrN}_2$	Gef.
N	11,16	10,95

Phenylhydrazon des β -Brom-p-chinolinaldehyds,

Der Aldehyd wird in wenig Eisessig gelöst, mit der berechneten Menge von salzsaurem Phenylhydrazin versetzt und einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten scheidet sich auf Zusatz von Wasser das entstandene Phenylhydrazon krystallinisch aus. Gelbe, glänzende Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 195° .

0,1388 g gaben 16,6 ccm Stickgas bei 23° und 736 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrN}_3$	Gef.
N	12,88	13,05

Anil des β -Brom-p-chinolinaldehyds.

Es wird auf ganz analoge Weise erhalten, wie beim p-Chinolinaldehyd angegeben. Es fällt zuerst ölig aus, erstarrt aber bald krystallinisch. Kleine, gelbliche Nadeln aus wäßrigem Alkohol, Schmelzp. 124° .

0,1293 g gaben 10,8 ccm Stickgas bei 21° und 740 mm Druck.

	Ber für $C_{10}H_{11}BrN_2$	Gef.
N	9,00	9,26

Die Oxydation des *β*-Bromaldehyds zu der entsprechenden Carbonsäure wurde wieder in der üblichen Weise mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung ausgeführt. Nach beendeter Oxydation werden Schwefelsäure, überschüssige Chromsäure und das entstandene Chromoxyd in der Wärme mit Bariumhydroxyd ausgefällt. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Lösung enthält das Barytsalz der gebildeten Säure, die sich auf vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure in weißen Flocken ausscheidet. In Wasser, selbst in kochendem, ist sie sehr wenig löslich, leicht dagegen in heißem Alkohol, aus dem sie beim Erkalten in langen, weißen, seidenglänzenden Nadeln erhalten wird, die sich beim Trocknen zu einem Filz zusammenpressen. Schmelzp. 245°.

0,1267 g gaben 0,2212 CO_2 und 0,0315 H_2O .

0,1176 g „ 0,0882 AgBr, nach Carius.

	Ber. für $C_{10}H_9O_2BrN$	Gef.
C	47,61	47,61
H	2,42	2,76
Br	31,74	31,91

Bariumsalz, $(C_9H_5BrN.COO)_2Ba$. Man löst die Säure in der Wärme in überschüssigem, reinem Barythydrat, leitet in die siedende Lösung CO_2 bis zur neutralen Reaktion ein und filtrirt. Beim Eindampfen des Filtrats scheidet sich das Bariumsalz der *β*-Brom-*p*-chinolincarbon-säure in kleinen, weißen Nadeln ab, die kein Krystallwasser enthalten.

0,1434 g gaben 0,0522 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{10}N_2O_4Br_2Ba$	Gef.
Ba	21,43	21,40