CXXXIII. o-Nitro-ana-Bromchinolin.

Richtigstellung;

von

Ad. Claus und G. N. Vis.

In unserer ersten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand hatten wir für dasjenige Nitroprodukt des ana-Bromchinolins, welches bei der Nitrirung mittelst Salpeter-Schwefelsäure in vorwiegender Menge entsteht und bei 146° schmilzt, die Orthostellung der Nitrogruppe auf Grund der ausserordentlich schwachen basischen Eigenschaften als „unverkennbar“ bezeichnet. Später²⁾, als wir durch Ueberführung dieses Nitro-ana-bromchinolins in das ihm correspondirende Dibromchinolin die Ortsbestimmung ausführten, sahen wir uns genöthigt, diese Ansicht aufzugeben, denn wir fanden für dieses Dibromchinolin den Schmelzpunkt zu 124° — und da damals³⁾ dieser Schmelzpunkt 124° dem p-ana-Dibromchinolin zugeschrieben wurde, während der Schmelzpunkt des o-ana-Dibromchinolins zu 127°—128° festgestellt ist, so haben wir in der zweiten Publication, freilich nicht ohne zugleich unserer Verwunderung Ausdruck zu geben, das erwähnte Nitroprodukt als p-Nitro-ana-bromchinolin und das aus ihm durch Reduction erhaltene Amidoderivat als p-Amido-ana-bromchinolin bezeichnet. — Wenn man bedenkt, dass man nach unseren heutigen, auf dem Gebiete der Chinolinverbindungen gerade in dieser Richtung vielfach gesammelten Erfahrungen es überhaupt nicht als gerechtfertigt ansehen kann, aus derartigen geringen Differenzen im Schmelzpunkt ohne Weiteres die Nichtidentität zweier gleichzusammengesetzter Präparate, die aber aus verschiedenen Muttersubstanzen und auf verschiedenen Wegen dargestellt worden sind, ableiten zu wollen, so werden die Resultate, welche die in der vorhergehenden Arbeit⁴⁾ beschriebenen Untersuchungen für die Nitrirung des ana-Chlorchinolins festgestellt haben, schon allein genügen, um die Schlussfolgerung betreffs der p-Stellung der Nitrogruppe in dem besprochenen Nitro-ana-bromchinolin wieder mehr als zweifelhaft erscheinen zu lassen. Es kommt aber noch hinzu, dass,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 392. ²⁾ Das 40, 385. ³⁾ Das. S. 381. ⁴⁾ Das. 48, 256.

wie mittlerweile durch neuere Untersuchungen¹⁾ ausser allen Zweifel gesetzt ist, 124° gar nicht der Schmelzpunkt des p-ana-Dibromchinolins ist, sondern dass diese Verbindung im reinen Zustand bei 135° schmilzt. Der von uns gefundene Schmelzpunkt 124° giebt also nach unseren heutigen Kenntnissen gar keine Veranlassung mehr, auf die p-ana-Dichlorverbindung zu schliessen, sondern weist vielmehr direct auf o-ana-Dichlorchinolin hin.

Da uns von der früheren Untersuchung her noch eine dazu ausreichende Menge des Präparates zu Gebote stand, so haben wir zunächst die Schmelzpunktsbeziehungen desselben noch einmal einer sorgfältigen Prüfung unterzogen. — Dabei hat sich Folgendes herausgestellt. Unser Präparat besteht aus fast farblosen, kaum gelblich gefärbten, glänzenden Nadeln und schmilzt genau wie angegeben ziemlich scharf bei 124°. An diesem Schmelzpunkt wird auch durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether nichts geändert. Wenn man aber die Substanz vorsichtig und ganz langsam zur Sublimation bringt, dann erhält man kleine, durchaus farblose, glänzende Nadelchen, die auf einem dichteren, fest an den Wandungen anhaftenden verfilzten Sublimat aufsitzen. Nimmt man nun von dem zusammengekratzten Sublimat den Schmelzpunkt, so zeigt sich, dass an einzelnen Stellen gegen 122°—123° spurenweise Erweichung eintritt, dass aber die Hauptmasse, vor Allem die klaren Krystallnadeln, ziemlich genau bei 127°—128° schmilzt.

Wie schon früher²⁾ erwähnt, war gerade zu der Zeit, als unsere Untersuchung über das ana-Bromchinolin ausgeführt wurde, in meinem Institut von Zuschlag aus dem ana-Nitroderivat des p-Bromchinolins durch Austausch des Nitrorestes gegen Brom das p-ana-Dibromchinolin erhalten und der Schmelzpunkt desselben in Uebereinstimmung mit der kurz zuvor veröffentlichten Angabe Geisler's³⁾ zu 124° gefunden worden. — Beide Präparate, sowohl das von Geisler synthetisch aus (3-4)Dibromanilin dargestellte, wie auch das Originalpräparat Zuschlag's aus p-Bromchinolin befinden sich in meinem Besitz, und ihre neuerdings wieder aufgenommene Untersuchung hat zu folgender Aufklärung geführt. Das Präparat von Geisler besteht aus glänzenden, farblosen,

¹⁾ Siehe die später folgenden Arbeiten von Claus und Lodholz und Claus und Hirschbrunn.

²⁾ Dies. Journ. [2] 40, 464.

³⁾ Das. S. 381.

ganz einheitlich erscheinenden Krystallnadeln, die weder durch Umkrystallisiren noch durch Sublimiren ihren Schmelzpunkt wesentlich ändern. Offenbar ist es durch geringe Mengen des isomeren m-p-Dibromchinolin verunreinigt, von denen es nach den Untersuchungen von Lodholz und von Hirschbrunn¹⁾ nur durch geeignetes Behandeln mit Wasserdampf so befreit werden kann, dass es den richtigen Schmelzpunkt von 135° erhält. — Das Präparat von Zuschlag dagegen enthält Spuren einer leichter zu entfernenden Verunreinigung und führt schon durch einmalige sorgsame Sublimation zu farblosen, glänzenden Nadeln, welche sofort den richtigen Schmelzpunkt des p-ana-Dibromchinolins, nämlich 134° — 135° erkennen lassen.

Diesem Sachverhalt gegenüber ist also zweifellos unsere frühere Angabe in diesem Journal 40, 385ff. dahin zu berichtigen, dass es

S. 385 und 386 immer — anstatt: p-Nitro- und p-Amido-ana-Bromchinolin —

„o-Nitro-ana-Bromchinolin und o-Amido-ana-Bromchinolin“,

S. 387 — anstatt: p-ana-Dibromchinolin mit dem Schmelzp. 124° —

„o-ana-Dibromchinolin mit dem Schmelzpunkt 127° — 128° “

heissen muss.

Weitere Unterschiede zwischen o-ana-Dibrom- und p-ana-Dibrom-Chinolin, ausser dem Schmelzpunkt und der Art der Entstehung, sind nicht so einfach und nicht leicht festzustellen, denn die Nitroderivate, welche aus diesen beiden isomeren Dibromchinolinen allerdings leicht und glatt erhalten werden, haben bemerkenswerther Weise nahezu den gleichen Schmelzpunkt. Das o-Nitro-p-ana-Dibromchinolin nämlich schmilzt nach der Angabe von Lodholz²⁾ bei 152° , während für das p-Nitro-o-ana-Dibromchinolin von Wolf³⁾ der Schmelzpunkt zu 151° bestimmt worden ist. — Und aus beiden Nitroverbindungen entsteht durch Austausch des Nitrorestes gegen Brom das gleiche o-p-ana-Tribromchinolin mit dem Schmelzp. 159° .

¹⁾ Siehe die später folgenden Arbeiten von Claus und Lodholz und von Claus und Hirschbrunn.

²⁾ Freiburger Dissert. 1891. } Siehe übrigens die später folgenden
³⁾ Freiburger Dissert. 1892. } Aufsätze.