Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXVII. Ueber die Halogenalkylate von o-Oxychinolin und p-Oxychinolin;

von

Ad. Claus und H. Howitz.

In den Sitzungsberichten der Akademie der Wissensch. in Wien¹⁾ haben vor einiger Zeit Lippmann und Fleissner eine Untersuchung über die Einwirkung von Jodmethyl auf o-Oxychinolin mitgetheilt, nach welcher sie es für bewiesen erachten, dass diese Reaction nicht in Gestalt einer einfachen Addition verläuft, sondern in complicirter Weise vor sich gehen, nämlich zu einem Produkt führen soll, welches als eine molekulare Verbindung von:

angesprochen wird. — Zu dieser eigenthümlichen Ansicht, wonach die in schönen gelben, wasserhaltigen Prismen krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung des einfachen Oxychinolinjodmethylates durch zwei ganz verschiedene, neben einander verlaufende Processe gebildet werden soll, sind die Verfasser offenbar durch die Beobachtung geführt worden, dass dieser Verbindung durch Einwirkung von Alkalien in der Kälte nur die Hälfte ihres Jodgehaltes entzogen wird, unter Bildung eines in rothen Krystallen anschliessenden, jodhaltigen Derivates, welches nach den ausgeführten Analysen der Zusammensetzung:

entspricht, also zweifellos auf 1 At. Jod, 2 Methylreste und den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt von 2 Mol. Oxychinolin enthält. Erst durch Kochen mit concentrirtem Kali²⁾, oder durch Behandeln mit Silberoxyd wird dieser (salz-

¹⁾ Math. naturw. Classe, 98, Abth. IIb. S. 656 ff.

²⁾ Die von Lippmann und Fleissner S. 658 ihrer Abhandlung gemachte Bemerkung „während das zweite Jodatome nur durch Silber-

artigen?) Verbindung ebenso, wie dem ursprünglichen Jodmethylat alles Jod vollständig entzogen.

Während nun für die ursprünglich entstandene Verbindung, deren Analyse die Zusammensetzung eines einfachen Additionsproduktes von 1 Oxychinolin + 1 Jodmethyl ergeben hat, gar nicht einzusehen ist, in welcher Weise die von Lippmann und Fleissner in ihr supponirten beiden verschiedenartigen Bestandtheile zu einem chemischen Molekül zusammengehalten sein sollen oder können; folgert sich für die Einwirkung von kalter Kalilauge aus der Umsetzung von einem Molekül. Kalihydrat mit zwei Molekülen Oxychinolin-jodmethylat eine intermediäre, halbentjodete Verbindung als einheitliches Molekül leicht in der Art, dass aus dem einen Molekül des Jodmethylates das Jodatome mit dem Hydroxylwasserstoff des zweiten Moleküls zusammentritt, während die beiden Reste der zwei Jodmethylatmoleküle nach folgendem Schema sich zu einer salzartigen Verbindung vereinigen:

Nach den Erfahrungen, welche wir bei der Zersetzung von Halogenalkylaten des Chinolins durch Alkalien bei Gegenwart von Alkoholen wiederholt zu machen Gelegenheit hatten, aus denen hervorgeht, dass die bei diesen Reactionen ent-

oxyd eliminirt werden kann“ beruht wohl auf einem Versehen. Vergl. auch a. a. O. S. 659.

stehenden Basen mit den Alkoholen krystallisirende Verbindungen bilden, schien uns diese hier ausgesprochene Auffassung der von Lippmann und Fleissner beschriebenen Oxychinolinderivate die richtige zu sein, und in der That haben die von uns ausgeführten, im Folgenden kurz beschriebenen Versuche diese unsere Voraussetzung direct bewiesen.

Zunächst schien es uns wünschenswerth, die Einwirkung von Jodmethyl auf o-Oxychinolin ohne Gegenwart von Methylalkohol zu studiren. Es genügt, das Gemisch von molekularen Mengen der beiden Substanzen im geschlossenen Rohr einige Stunden im Wasserbad zu erhitzen, um die vollständige Vereinigung zu erreichen. Die nach dem Erkalten festgewordene, krystallinische, gelbe Reactionsmasse löst sich leicht in Wasser, und diese Lösung liefert die von Lippmann und Fleissner beschriebenen, bald mehr prismatischen, bald tafelförmigen, glänzenden, gelben Krystalle. Dieselben entsprechen der Zusammensetzung:

und geben beim Erhitzen auf 110° ihr Wasser vollständig ab.

	Gefunden:	Berechnet:
H ₂ O	6,12	5,97 %
J	41,40	41,64 „

Beim Erhitzen im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen beginnen sie sich etwas über 140° unter Dunkelfärbung zu zersetzen und sind bei 170° unter Aufschäumen in vollem Schmelzen.

In Eisessig ist das entwässerte Jodmethylat zu wenig löslich, um in diesem Mittel zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode gebraucht werden zu können. Auch p-Toluidin zeigte sich für diese Bestimmung als Lösungsmittel nicht geeignet, denn das Jodmethylat erleidet beim Zusammenkommen mit dieser Base offenbar eine Veränderung, die sich durch Eintreten einer intensivrothen Färbung kennzeichnet, — und ausserdem waren die bei wiederholten Versuchen beobachteten Depressionen auffallend gering und untereinander erheblich differirend, sodass in dieser Richtung die Molekulargrössebestimmung des Jodides aufgegeben werden musste.

Dagegen haben wir die Jodverbindung durch Umsetzung mit frischgefälltem Chlorsilber in der üblichen Weise in das Chlormethylat übergeführt und für dieses die Molekulargrösse nach der Raoult'schen Methode mittelst Eisessig nachweisen können. Auch Lippmann und Fleissner haben diese Umsetzung der Jodverbindung durch Chlorsilber, wie sie sich ausdrücken, in das „correspondirende salzsaure Salz“ ausgeführt, beschreiben aber die erhaltene Chlorverbindung, der sie die Zusammensetzung:

zuschreiben, als aus rothen Kryställchen bestehend. Nach unserem Befund muss hier in den Angaben Lippmann's¹⁾ ein Versehen vorliegen, denn das durch Umsetzung mit Chlorsilber aus dem Jodid entstehende o-Oxychinolinchlormethylat bildet hellgelbe, in Wasser leichtlösliche Krystalle — Nadeln oder platte Prismen — welche der Zusammensetzung:

entsprechen.

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	15,21	15,33 %
H ₂ O	14,77—15,65	15,55 „

Die schönen glänzenden Krystalle, deren gelbe Farbe gegenüber der des Jodids sehr wenig intensiv ist, verlieren ihr Wasser beim Trocknen bei 100°, verwittern aber auch beim Liegen im Exsiccator. Sie schmelzen gegen 260° unter Aufschäumen und Braunfärbung.

Die mit dem entwässerten Chlormethylat in Eisessig nach Raoult vorgenommenen Molekularbestimmungen führten sich glatt und normal aus:

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2. im Mittel:	$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO} \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$:
Mol. = 186	200	193	195,5

¹⁾ Auch in den Analysenzahlen, die für diese Verbindung von Lippmann und Fleissner angegeben sind, muss ein Irrthum vorliegen, denn für eine Verbindung der von ihnen angenommenen Zusammensetzung berechnen sich nicht

18,15 % Cl und 19,12 % H₂O, wie sie anführen, sondern 14,8 % Cl und 18,71 % H₂O. — Merkwürdiger Weise ist der von ihnen mit der wasserhaltigen Substanz gefundene Chlorgehalt genau der Gehalt des entwässerten Chlormethylates.

Das aus dem hellgelben Chlormethylat dargestellte Platindoppelsalz: $(C_9H_7NO \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ stimmt in jeder Hinsicht mit den Angaben von Lippmann und Fleissner überein. Es ist identisch mit den Platindoppelsalzen, welche man erhält, wenn nach der Zersetzung des Chlormethylates durch Kali, oder dieses wie des Jodmethylates durch Silberoxyd, die dabei entstandenen Zersetzungsprodukte in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid gefällt werden. — Das Platindoppelsalz fällt dabei als schwerer, krystallinischer, orangerother Niederschlag, ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und löst sich noch leichter in kochendem Weingeist auf. Aus diesen Lösungen krystallisirt es unverändert in kleinen röthlichen Prismen, die gleichfalls 2 Mol. Wasser enthalten und nach dem Entwässern beim weiteren Erhitzen gegen 250° Zersetzung erleiden.

Durch Kalihydrat oder Ammoniak in der Kälte wird das Jodmethylat nach dem S. 223 gegebenen Schema zerlegt, indem aus 2 Mol. desselben durch 1 Mol. Alkali 1 Mol. Jodwasserstoff entzogen wird, und wenn die genau berechnete Menge Alkali angewendet wird, so krystallisirt aus der Reactionsflüssigkeit die Verbindung:

$HO \cdot C_9H_6N \cdot CH_3 - O \cdot C_9H_6N \cdot CH_3J$, direct in Form von schönen rothen Nadeln heraus, während bei Anwendung eines Ueberschusses von Kali oder Ammoniak eine rothe Lösung entsteht, aus der erst bei genauem Neutralisiren dieses Ueberschusses mit einer Säure dieselbe Verbindung sich ausscheidet.

Gefunden:		Ber. für $C_{30}H_{18}N_2O_2J$:
J	28,35	28,47 %

Den Angaben von Lippmann und Fleissner betreffs der Eigenschaften dieses rothen Jodids sei folgendes hinzugefügt:

Beim Erhitzen fangen die rothen Krystalle gegen 215° an, Zersetzung zu erleiden.

Löst man das rothe Jodid in Jodwasserstoffsäure auf, so entsteht eine gelbe Lösung, aus der beim Eindampfen in quantitativer Ausbeute das ursprüngliche gelbe Jodmethylat wieder erhalten wird. — Auch in Salzsäure löst sich das

Jodid unter Umschlagen der rothen Farbe zu einem intensiven Gelb leicht auf. Nach dem Eindampfen dieser Lösung zur Krystallisation aber wird nicht, wie man, wenn die Auffassungsweise von Lippmann und Fleissner richtig wäre, erwarten müsste, das salzsaure Salz dieses rothen Jodides, also eine neue Verbindung, die ein Atom Jod und ein Atom Chlor enthält, erhalten, sondern es krystallisirt zuerst das schwerer lösliche Oxychinolinjodmethylat heraus und aus der Mutterlauge erhält man, genau dem molekularen Verhältniss entsprechend, das oben beschriebene Chlormethylat¹⁾, so dass offenbar durch Einwirkung der Säure das Molekül des rothen Jodids wieder in 2 Thle. von je der ursprünglichen einfachen Molekulargrösse zerlegt wird, entsprechend der folgenden Gleichung:

Analog dieser Umsetzung muss beim Zersetzen des rothen Jodides mit Eisessig neben dem sofort auskrystallisirenden gelben Jodmethylat ein

Acetmethylat der Formel: $\text{HO} \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OCO} \cdot \text{CH}_3$ gebildet werden. Wir haben diese Verbindung bisher noch nicht isoliren können, beabsichtigen aber ihre Untersuchung zu verfolgen, namentlich bezüglich der durch Alkalien aus ihr entstehenden Derivate.

Nach den Angaben von Lippmann und Fleissner soll aus dem rothen Jodid durch Einwirkung von Jodmethyl eine einheitliche neue Verbindung erhalten werden, welche die genannten Forscher als das Jodmethylat des Methoxychinolin-Oxychinolinjodmethylates mit der Formel:

beschreiben.

Mit der Prüfung dieser Angabe auf ihre Richtigkeit ist nun direct der Weg gegeben, um absolut sicher zu entscheiden, ob die von Lippmann und Fleissner für die Zusammensetzung des aus Oxychinolin und Jodmethyl entstehenden Ad-

¹⁾ Auch mit dem auf diesem Wege erhaltenen Chlormethylat hat Dr. Howitz die Molekularbestimmung nach Raoult ausgeführt, und das Mol. = 194 gefunden (ber. 195,5).

ditionsproduktes aufgestellte Annahme die richtige sei, oder ob die von uns gegebene Auffassung dieses Additionsproduktes als des einfachen Oxychinolinjodmethylats der Wahrheit entspricht. — Denn nach der von uns für das rothe Jodid aufgestellten Constitution und seiner sich danach ableitenden Beziehung zum Oxychinolinjodmethylat kann das rothe Jodid mit Jodmethyl eine einheitliche additionelle Verbindung gar nicht mehr bilden, sondern muss, wenn es mit Jodmethyl additionell reagirt, bei dieser Reaction in zwei Produkte zerfallen, entsprechend der folgenden Gleichung:

oder nach dem Schema:

Das heisst: Es muss als Produkt der Reaction ein Gemisch nach gleichen Molekülen von Oxychinolinjodmethylat und Methoxychinolinjodmethylat erhalten werden: Und das ist in der That, wie unsere Versuche zur Evidenz ergeben haben, der Fall.

Um in dieser Hinsicht jeden Zweifel von vornherein sicher auszuschliessen, haben wir zunächst aus o-Methoxychinolin das Jodmethylat dargestellt und dieses, soweit seine Kenntniss zu seiner Identificirung nöthig ist, studirt.

Was die Darstellung des Methylesters des o-Oxychinolines anbetrifft, so behalten wir uns ausführliche Angaben darüber für einen besonderen Aufsatz über die Veresterung der verschiedenen Oxychinoline vor, da diese Reactionen wegen ihrer Bedeutung für die theoretischen Beziehungen dieser Verbindungen zu den Naphtolen ein besonderes Interesse haben. Durch mehrstündiges Erhitzen des

o-Methoxychinolins mit Jodmethyl in ätherischer Lösung auf dem Wasserbade wird das

o-Methoxychinolinjodmethylat leicht in guter Ausbeute erhalten. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in hellgelben glänzenden Blättchen, welche entsprechend der Formel:

zusammengesetzt sind.

	Gefunden:	Berechnet:
H ₂ O	5,54	5,64 %
J	39,92	39,81 „

Die Krystalle verlieren ihr Wasser bei 100°, beginnen beim weiteren Erhitzen schon bei 120° sich roth zu färben und schmelzen bei 160° unter vollständiger Zersetzung und lebhaftem Schäumen.

Durch Versetzen einer wässrigen Lösung dieses Methoxychinolinjodmethylates mit Kali oder Ammoniak tritt unter ähnlichen Umständen in der Kälte, unter denen das Jodmethylat des o-Oxychinolins das rothe Jodid bildet, eine Rothfärbung nicht ein, und eine Zersetzung erfolgt überhaupt erst beim Erwärmen. Allerdings kann bei Anwendung sehr concentrirter Kalilauge auch schon in der Kälte unter Umständen die Ausscheidung von gelben Krystallen eintreten, allein dieser Vorgang scheint ähnlich, wie das früher schon bei verschiedenen Halogenalkylaten anderer Basen beobachtet worden ist, zunächst nur in einer Aussalzung des unveränderten Jodmethylates aus der Lösung zu bestehen. — Nähere Angaben hierüber müssen wir uns noch vorbehalten; aber soviel steht jedenfalls fest, dass sich das Methoxychinolinmethyljodid in seinem Verhalten gegen Kali und Ammoniak wesentlich und in unverkennbarer Weise vom o-Oxychinolinjodmethylat unterscheidet. Ebenso ist es in kaltem Wasser bedeutend leichter löslich als letzteres.

Für die Umsetzung des rothen Jodids mit Jodmethyl haben wir das Gemisch beider im molekularen Verhältniss einige Zeit im geschlossenen Gefäss auf 100° erhitzt. Die nach dem Erkalten durchaus krystallinische gelbe Reaktionsmasse wurde in kochendem Wasser aufgenommen, und die Lösung nach der Behandlung mit Thierkohle zur fractionirten

Krystallisation gebracht. — Die zuerst sich ausscheidenden Krystalle bestanden aus citronengelben Tafeln, theilweise zu Gruppen vereinigt. Nach dem Trocknen zeigten sie beim Erhitzen die Zersetzungserscheinungen des o-Oxychinolinjodmethyلاتes, indem sie etwa bei 140° anfangen sich zu zersetzen und bei 170° in vollem schäumendem Schmelzen sich befanden. Ebenso gab diese erste Krystallisation beim Versetzen ihrer wässrigen Lösung mit Ammoniak sofort die charakteristische Rothfärbung und lieferte dabei das oben beschriebene rothe Jodid; endlich lässt auch die mit dieser Krystallfraction ausgeführte Jodbestimmung keinen Zweifel, dass in ihr das reine o-Oxychinolinjodmethylat der Formel:

vorliegt.

	Gefunden:	Berechnet:
wasserhalt. Subst. J	41,77	41,64 %
wasserfreie „ J	44,30	44,25 „.

Aus der von den beschriebenen Krystallen getrennten Mutterlauge wurde eine zweite Krystallisation in kleinen gelben Kryställchen erhalten, die sich durch ihr Aeusseres sowohl, wie durch ihre Zersetzungserscheinungen beim Erhitzen und durch ihre Rothfärbung beim Zusammenkommen mit Alkalien als wesentlich aus demselben o-Oxychinolinjodmethylat bestehend kennzeichnete, deren Jodbestimmung (gefunden 43,7% anstatt 44,25% J für die entwässerten Krystalle) jedoch schon die Verunreinigung dieser Fraction durch eine jodärmere Substanz deutlich anzeigte.

Bei der dritten Krystallisation trat diese Erscheinung noch entschiedener hervor, denn die allerdings nur in verhältnissmässig geringer Menge erhaltenen gelben Krystalle waren unter dem Mikroskop als nicht einheitlich zu constatiren und ergaben bei der Jodbestimmung einen Jodgehalt, welcher einem Gemenge von nahezu gleichen Molekülen Oxychinolinjodmethylat und Methoxychinolinjodmethylat entsprach:

Gefunden:	Berechnet für
J 40,71	$\text{HO} \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J} + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J} + \text{H}_2\text{O} :$ 40,73 %.

Auf das wasserfreie Gemenge umgerechnet, entspricht dieser Analysenbefund einem Gehalt von 43,19% J, und man sieht, das ist genau der Gehalt der von Lippmann und Fleissner aus ihrer Analyse (43,48% J) abgeleiteten Verbindung $C_{21}H_{22}N_2O_2J_2$.

Als endlich die letzte Mutterlauge (von der dritten Fraction) zur Krystallisation gebracht wurde, da liess sich schon die nun noch vorhandene, viel leichter lösliche Substanz als solche an der langsamen Art ihrer Ausscheidung beim Eindunsten der Lösung über Schwefelsäure erkennen. Die so erhaltenen, aber sehr allmählich ausgeschiedenen Krystalle bestanden aus hellgelben, glänzenden Blättchen, die nach dem Abpressen, auch ohne weitere Reinigung, als o-Methoxychinolinjodmethylat mit aller Sicherheit constatirt werden konnten. Die Krystalle beginnen bei 120° unter eintretender Dunkelfärbung sich zu zersetzen, während vollständiges Schmelzen etwa bei 160° eintritt. Ihre wässrige Lösung zeigt auf Zusatz von Kali oder Ammoniak kaum mehr röthliche Färbung; eine Ausscheidung des rothen Jodids ist nicht zu erhalten. — Die Jodbestimmung der nicht entwässerten Krystalle endlich ergab folgendes Resultat:

	Gefunden:	Ber. für $CH_3O.C_9H_8N.CH_3J + H_2O$:
J	39,92	39,81 %.

Im Anschluss an die vorstehenden Untersuchungen, die wohl unwiderleglich den Beweis liefern, dass die Addition der Halogenalkyle zu o-Oxychinolin in durchaus normaler, einfacher Weise erfolgt, haben wir auch die Halogenalkylate des p-Oxychinolins zu untersuchen begonnen.

Das p-Oxychinolinjodmethylat bildet sich leicht durch mehrstündiges Erhitzen der molekularen Mischung von Jodmethyl und Oxychinolin im geschlossenen Gefäss bei Wasserbadtemperatur. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt die Verbindung in röthlich gelben Prismen oder Säulen, die 1 Mol. Wasser enthalten, und beim Erhitzen, nachdem sie ihren Wassergehalt bei 100° abgegeben haben, bei 225°—230° sich zu zersetzen anfangen.

232 Claus u. Howitz: Ueber die Halogenalkylate etc.

	Gefunden:	Ber. für $\text{HO.C}_9\text{H}_8\text{N.CH}_3\text{J} + \text{H}_2\text{O}$:
H_2O	5,73	5,97 $\frac{0}{10}$
J	41,78	41,64 „.

Aus kochendem absolutem Alkohol erhält man das Jodmethylat in wasserfreien Krystallen in Form grünlich-gelber Blättchen:

	Gefunden:	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NOJ}$:
J	44,35	44,25 $\frac{0}{10}$.

Das p-Oxychinolinchlormethylat, aus dem entsprechenden Jodmethylat durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellt, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in grossen gelblichgefärbten Säulen und Prismen, welche 1 Mol. Wasser enthalten:

	Gefunden ¹⁾ :	Ber. für $\text{HO.C}_9\text{H}_8\text{N.CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$:
H_2O	8,42	8,43 $\frac{0}{10}$
Cl	16,42	16,62 „.

Beide Alkylate zeigen gegen Alkalien ein ganz anderes Verhalten, als wie es oben für die entsprechenden Derivate des o-Oxychinolins beschrieben ist. — Aus dem Jodmethylat des p-Oxychinolins erhält man durch Kali z. B. nicht eine, dem oben beschriebenen rothen Jodid analoge, intermediäre, noch jodhaltige Verbindung, sondern auch schon durch Ammoniak wird diesem Jodmethylat der ganze Jodgehalt entzogen. Dabei entsteht ein jodfreies Methylderivat des p-Oxychinolins, welches sich mit Basen wie mit Säuren verbindet, und daher schwer im reinen Zustand darzustellen ist.

Die neue Verbindung krystallisirt in gelben Nadeln und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, löst sich dagegen in Aether, Chloroform etc. nicht auf, so dass schon ihre Isolirung vom Jodammonium mit Schwierigkeiten verknüpft ist. — Genauere Angaben behalten wir uns vor; ebenso über die Untersuchungen, mit welchen wir betreffs der Halogenalkylate des p-Methoxychinolins etc. gegenwärtig beschäftigt sind.

¹⁾ Für das wasserfreie Salz: gef. Cl = 17,94 $\frac{0}{10}$ — ber. Cl = 18,16 $\frac{0}{10}$.