Auch mit Anilin geben die beiden Bromchinolinsulfonsäuren gut krystallisirende Salze, von denen das der α -Säure erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung schmilzt, während das der isomeren β -Verbindung schon unter 200^0 erweicht, jedoch ohne vollständig zu schmelzen.

381. W. La Coste: Ueber Nitro- und Amidobromchinolin.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 3. August.)

Das Bromchinolin, aus *p*-Bromanilin dargestellt, kann gerade so bequem wie in Sulfonsäuren auch in die Mononitroverbindung übergeführt werden; man lässt zu dem Zweck die freie Base langsam zu einer Mischung von 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil rauchender Salpetersäure, die sich in einem dünnwandigen Kolben befindet, zutropfen.

Wird die Einwirkung zu heftig, was namentlich beim Verarbeiten grösserer Mengen Bromchinolin leicht vorkommt, so mässigt man dieselbe durch vorübergehendes Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten in viel Wasser eingegossen, wobei sich ein Theil des entstandenen Nitrobromchinolins in gelbbraunen Flocken, zuweilen auch als krystallinischer Niederschlag abscheidet, der gewöhnlich ziemlich stark durch ein gelbbraun gefärbtes, in verdünnter Natronlauge lösliches Harz verunreinigt ist und daher am besten für sich weiter verarbeitet wird. Aus der sauren Lösung wird der Rest des Nitrobromchinolins durch Neutralisation mit Soda ausgefällt und nach dem Trocknen zweimal aus siedendem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. In derselben Weise lässt sich auch aus den zuerst ausgefällten Antheilen, die man, um die harzartigen Verunreinigungen zu entfernen, zweckmässig zuvor mit verdünnter Natronlauge behandelt, die Verbindung in reinem Zustand isoliren.

Das so dargestellte Nitrobromchinolin, $\text{NC}_9\text{H}_5\text{BrNO}_2$ ($\text{N} : \text{Br} 1 : 6$), bildet in reinem Zustande gelblichweisse, lange, glänzende Nadeln, die bei 133^0 schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig sind. Die Analyse der Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	42.61	42.68 pCt.
H	1.73	1.97 »
Br	31.82	31.62 »
N	10.65	11.06 »

Das Nitrobromchinolin ist in Aether, sowie in siedendem Alkohol leicht, in kaltem dagegen bedeutend schwerer löslich; auch in heissem Wasser ist es in geringer Menge löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in farblosen, langen, sehr dünnen Nadeln. Die Verbindung zeigt noch schwach basische Eigenschaften; ihre alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid versetzt einen hellgelben, pulverig krystallinischen Niederschlag von Nitrobromchinolinplatinchlorid, $(\text{NC}_9\text{H}_5\text{Br}\text{N}\text{O}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Eine Platinbestimmung in dem luft-trockenen Niederschlag ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	21.30	21.45 pCt.

Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt das Salz wieder in seine Componenten. In verdünnter Salzsäure löst sich Nitrobromchinolin beim Erhitzen reichlicher als in Wasser, und auch aus dieser Lösung erhält man nach Zusatz von Platinchlorid beim Erkalten das Platindoppelsalz als gelbes, körnig krystallinisches Pulver, das, unter der Lupe betrachtet, aus durchsichtigen, gelben Prismen besteht; aus stark verdünnter Lösung erhält man das Salz nach längerem Stehen in kurzen, orangegelben, gekreuzten Prismen, die kein Krystallwasser enthalten. Eine Platinbestimmung in den längere Zeit auf 115—120° erhitzten Krystallen ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	21.40	21.45 pCt.

Aus dem durch Einwirkung von Brom auf Chinolin dargestellten Bromchinolin lässt sich in gleicher Weise eine Nitroverbindung erhalten, die aus heissem Alkohol in kurzen, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten, schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 133° liegt; in Alkohol gelöst giebt die Verbindung mit Platinchlorid einen gelben, körnig krystallinischen Niederschlag¹⁾.

Durch reducirende Mittel lässt sich das Nitrobromchinolin in die Amidoverbindung überführen, doch empfiehlt es sich, dazu kein Wasserstoff entwickelndes Reduktionsgemisch anzuwenden, weil sonst leicht eine weitergehende Einwirkung stattfindet. Am besten eignet sich eine

¹⁾ An dieser Stelle möchte ich auch eine frühere Angabe berichtigen (diese Berichte XIV, 917), betreffend das Platinsalz des durch Bromiren von Chinolin entstehenden Monobromchinolins; dasselbe krystallisirt ebenfalls mit 2 Molekülen Wasser, die es jedoch sehr leicht abgiebt. Gefunden wurden beim Trocknen bis zum constanten Gewicht 4.46 pCt. H₂O, während der Formel $(\text{C}_9\text{H}_5\text{BrNHCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 4.16 pCt. entsprechen. An der bezeichneten Stelle wurde irrthümlicherweise nur die Analyse des getrockneten Salzes angeführt.

frisch bereitete, salzsäurehaltige Lösung von Zinnchlorür, die man in geringem Ueberschuss einer erwärmten alkoholischen Lösung von Nitrobromchinolin zufügt; war letztere einigermassen concentrirt, so entsteht nach kurzer Zeit ein gelber, krystallinischer Niederschlag, wahrscheinlich eine Zinndoppelverbindung des Nitrobromchinolins, der sich beim Erwärmen wieder löst. Bei fortgesetztem Erhitzen auf dem Wasserbade nimmt die Flüssigkeit eine dunkelrothe Färbung an und scheidet beim Erkalten ein Zinndoppelsalz des Amidobromchinolins in gelbrothen Krystallen ab; um daraus die freie Base zu erhalten, versetzt man die wässrige Lösung des Salzes so lange mit verdünnter Natronlauge, bis der Anfangs entstehende Zinnniederschlag in Lösung gegangen ist und krystallisirt die in gelbbraunen Flocken hinterbleibende Base aus siedendem Wasser um. In derselben Weise wird auch die vom Zinndoppelsalz der Base abgegossene Mutterlauge weiter verarbeitet; dieselbe liefert jedoch ein weniger reines Produkt. Auch aus den alkalischen Flüssigkeiten lässt sich durch Ausschütteln mit Aether noch eine geringe Menge der Verbindung gewinnen.

Das Amidobromchinolin, $\text{NC}_9\text{H}_5\text{Br}$ bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser fast vollständig farblose, lange, sehr dünne, biegsame Nadeln, die bei Sommertemperatur ihr Krystallwasser zum Theil schon bei längerem Liegen an der Luft und vollständig beim Stehen über Schwefelsäure verlieren. Die wässrige Lösung der Base reagirt nicht alkalisch; in Alkohol ist dieselbe leicht löslich; in kaltem Aether löst sie sich bedeutend schwerer als in erwärmtem und krystallisirt daraus ebenfalls sehr gut. Die Analyse der Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	45.01	44.81 pCt.,
H	3.78	3.73 »

Beim Trocknen über Schwefelsäure verlor die Substanz

H_2O	7.64	7.47 pCt.
----------------------	------	-----------

Die wasserfreie Base krystallisirt aus erwärmtem Aether in ziemlich grossen, schwach gelb gefärbten, anscheinend monoklinen Prismen, die bei 164° schmelzen und bei weiterem Erhitzen unter theilweiser Zersetzung sich verflüchtigen. Die Verbindung ist durch Umkrystallisiren nur sehr schwer in vollständig reinem Zustande zu erhalten, da eine kohlenstoffreichere Verunreinigung sehr hartnäckig anhaftet; am leichtesten gelingt die Reindarstellung aus dem nachstehend angeführten salpetersauren Salz oder noch besser aus der Acetylverbindung. Ein aus letzterer dargestelltes Präparat lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. f. $\text{NC}_9\text{H}_5 \leftarrow \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{H}_2$
C	48.22	48.43 pCt.
H	3.39	3.13 »

Das Amidobromchinolin ist eine schwache Base, die sich mit einem Molekül der einbasischen Säuren zu intensiv gelbroth gefärbten Salzen vereinigt. Am besten krystallisirt das salpetersaure Salz, das in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem verhältnissmässig schwer löslich ist.

Salpetersaures Amidobromchinolin, $\text{NC}_9\text{H}_5 \leftarrow \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{H}_2 \cdot \text{HNO}_3$.

Aus nicht zu concentrirter Lösung erhält man das Salz in glänzenden, goldgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen ohne zu schmelzen. Die Analyse der Verbindung, die vortheilhaft im luftverdünnten Raum durchgeführt wird, lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	37.55	37.76 pCt.
H	2.98	2.79 »

Das salzsaure Amidobromchinolin krystallisirt beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in wasserhaltigen, durchsichtigen, rothen Prismen, die sehr leicht löslich sind. Platinchlorid fällt aus der verdünnten Lösung des Salzes einen orangegelben, aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Niederschlag, der sich zwar in heissem Wasser löst und beim Erkalten wieder auskrystallisirt, aber stets verunreinigt durch etwas reducirtes Platin.

	Gefunden	Ber. f. $(\text{NC}_9\text{H}_5 \leftarrow \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{H}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$
Pt	22.78	22.87
		22.95 pCt.

Acetamidobromchinolin, $\text{NC}_9\text{H}_5 \leftarrow \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot \text{CH}_3$. Wird Ami-

dobromchinolin mit einem geringen Ueberschuss an Essigsäureanhydrid im verschlossenen Rohre längere Zeit auf 140—150° erhitzt, so geht es grösstentheils in die genannte Acetylverbindung über. Man erwärmt das Reaktionsprodukt zur Entfernung des unveränderten Essigsäureanhydrids und Amidobromchinolins mit etwas Wasser, wäscht das hinterbleibende dicke, beim längeren Stehen krystallinisch erstarrende Oel nochmals mit kaltem Wasser ab und krystallisirt die Verbindung dann nach vorausgegangener Behandlung mit Thierkohle aus einer grösseren Menge siedenden Wassers um. Das Acetamidobromchinolin krystallisirt in farblosen, dünnen, glänzenden Blättchen, die bei 104

bis 105° und unter Wasser auch schon bei niedrigerer Temperatur schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	49.72	49.81 pCt.
H	3.76	3.39 »

Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure geht die Verbindung leicht in das rothe Salz des Amidobromchinolins über.

Aachen, im Juli 1882.

382. Arthur Michael: Ueber die Synthese des Salicins und des Anhydrosalicylglucosids.

(Eingegangen am 7. August.)

Aus Salicin dargestelltes Helicin hat N. Lisenko¹⁾ mittelst Natriumamalgam wieder zur erstgenannten Verbindung reducirt. Dieser Versuch wurde mit künstlichem Helicin, welches aus Acetochlorhydrose und Kaliumsalicylat²⁾ dargestellt war, wiederholt, und das auf solche Weise erhaltene Salicin stimmte in seinen Eigenschaften mit denen des natürlichen Salicins überein.

Durch Oxydation des Salicins haben Tiemann und Reimer³⁾ das Glucosid der Salicylsäure gewinnen wollen. Der Versuch scheiterte indessen an der leichten Zersetzbarkeit des Glucosids. Man begegnete derselben Schwierigkeit in dem Versuch, diesen Körper synthetisch darzustellen. Es wurde dabei aber ein Körper erhalten, welcher einiges Interesse beansprucht. Lässt man eine alkoholische Lösung von 2 Molekülen Acetochlorhydrose und einem Molekül Dinatriumsalicylat stehen, so scheiden sich nach mehreren Tagen neben Natriumchlorid kleine Nadeln ab. Beim freiwilligen Verdunsten des Filtrats an der Luft wird eine weitere Menge der Substanz ausgeschieden. Die neue Verbindung besitzt die Formel $C_{23}H_{30}O_{15}$. Sie bildet schöne Nadeln, die bei 184—185° schmelzen. In Wasser und kaltem Alkohol fast unlöslich, auch in heissem Alkohol nur mässig löslich. In Ammoniak sind sie in der Kälte nicht löslich, beim langen Erwärmen mit demselben gehen sie allmählich in Lösung. Kalte Natronlauge löst die Substanz allmählich auf; beim Kochen dieser Lösung zersetzt sie sich in Dextrose und Salicylsäure. Die nämliche Zersetzung erleiden sie beim Kochen mit Säuren.

Durch Erhitzen der Substanz mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat entsteht das Acetylderivat derselben. Dieses bildet

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1864, 577.

²⁾ Amer. Chem. Journ.

³⁾ Diese Berichte VIII, 518.