CLXVI. Zur Kenntniss des ana-Nitro- und des o-Nitro-, des ana-Amido- und des o-Amido-Chinolins;

von

A. Claus und E. Setzer.¹⁾

Wie zuerst von Claus und Kramer²⁾ gezeigt ist, entstehen beim Nitriren des Chinolins, wenn der Nitrirungsprocess nicht so weit getrieben wird, dass nur die kürzlich definirten Dinitroderivate³⁾ gebildet werden, als mononitrierte Produkte stets das o-Nitrochinolin und das ana-Nitrochinolin neben einander. — Aus der ausgedehnten Reihe von Versuchen, die Setzer bezüglich der ausgiebigsten Methode zur Gewinnung der beiden letzteren Verbindungen angestellt hat, sei nur hervorgehoben, dass es gelingt, gegen 80% der theoretischen Ausbeute, d. h. aus 100 Grm. Chinolin etwa je 55 Grm. der ortho- und der ana-Nitroverbindung zu erhalten, wenn man 100 Grm. Chinolin unter guter Abkühlung mit 50 Grm. Schwefelsäurehydrat zusammenreibt und das entstandene Sulfat nach dem Zerkleinern des erkalteten Krystallkuchens in ein auf -20° abgekühltes Gemisch aus 150° Grm. rauchender Salpetersäure (1,52) und 300 Grm., 40% Anhydrid haltiger Schwefelsäure einträgt. Nach 24stündigem Stehen ist die Nitrirung beendet und man trennt die beiden Mononitroderivate auf die schon früher beschriebene Weise mittelst der verschiedenen Löslichkeit ihrer salpetersauren Salze, von denen das des ana-Nitrochinolins in Salpetersäure fast unlöslich ist. Dieses fällt daher, wenn man der in die 4—5fache Volummenge kalten Wassers eingegossenen salpeterschwefelsauren Reactionsmasse soviel Alkali zusetzt, dass die Schwefelsäure davon gebunden wird, nahezu quantitativ in Form eines krystallinischen Niederschlages aus, während das Nitrat der o-Nitroverbindung vollständig in der Salpetersäurelösung gelöst bleibt.

Was zunächst die beiden Nitrochinoline selbst anbetrifft, so ist bekanntlich, wie wir früher nachgewiesen haben, die

¹⁾ Eugen Setzer, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1895.

²⁾ Ber. 15, 561. 18, 1243—1251 (1885)

³⁾ Dies. Journ. [2] 53, 198 ff.

ortho-Nitroverbindung dadurch charakterisirt, dass sie nicht im Stande ist, sich mit Halogenalkylen additionell zu verbinden, während die ana-Nitroverbindung diese Reaction mit Leichtigkeit leistet. — So entsteht z. B. das bisher noch nicht beschriebene

ana-Nitrochinolin-Jodmethylat:

am besten und in quantitativer Ausbeute durch Erhitzen des molekularen Gemisches der beiden Componenten in geschlossenen Gefäss auf 80°—85°. — In der üblichen Weise durch Ausziehen der Reaktionsmasse mit Aether und Umkrystallisiren des dabei ungelöst Gebliebenen aus Alkohol oder aus Wasser gereinigt, bildet das Jodmethylat namentlich beim langsamen Krystallisiren der wässrigen Lösung prachtvoll ausgebildete, grosse, dunkelrothe Prismen von scheinbar hexagonalem Habitus, während aus der alkoholischen Lösung, besonders nach Ueberschichten derselben mit Aether mehr kleine, aber feuriger glänzende tiefdunkelrothe, nadelförmige Krystalle erhalten werden. Beide Formen schmelzen unter Bräunung und Zersetzung bei 215°. — Die Jodbestimmung ergab:

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$:	Gefunden:
J	40,18	39,69 %.

In ganz entsprechender Weise lässt sich, wie unsere neueren Untersuchungen gezeigt haben, von dem ortho-Nitrochinolin auch das gebromte Produkt auf dem Weg der directen Substitution nicht darstellen und ebenso wenig gelingt es, diese Nitroverbindung in ihr Carbostyrliderivat überzuführen, während sich für das ana-Nitrochinolin beide Reactionsvorgänge unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen in durchaus normaler Weise vollziehen.

Wie das für das p-Nitrochinolin bereits früher erwähnt ist, wirkt Brom in Chloroform- oder Eisessiglösung auch auf diese beiden Nitrochinoline gar nicht substituierend ein, und erst die Anwendung der Claus-Collischon'schen Bromirungsmethode führt auch hier zur Umsetzung. Soweit aber hierbei, d. h. beim Erhitzen seines Hydrobromatdibromids

auf 180° , die ortho-Nitroverbindung eine Veränderung erleidet, ist dieselbe mit der Eliminierung der o-ständigen Nitrogruppe verbunden und so entsteht ein Gemisch von verschiedenen gebromten Produkten, unter denen sich jedoch keine Spur, weder von dem ursprünglich zu erwartenden β -Brom-o-Nitrochinolin, noch überhaupt von irgend einem Bromnitrochinolin auffinden liess. Demgegenüber verläuft für das Hydrobromatdibromid des ana-Nitrochinolins die Umsetzung beim Erhitzen auf 180° — 200° ganz in normaler Weise, insofern neben geringen Mengen von einerseits unbromirt gebliebenem und von andererseits höher bromirtem Nitrochinolin als wesentliches Hauptprodukt aus der Reaction das erwartete

β -Brom-ana-nitrochinolin hervorgeht. Dieses erwies sich in allen seinen Eigenschaften unverkennbar identisch mit dem früher von Claus und Decker¹⁾ durch Nitriren des β -Bromchinolins dargestellten, bei 136° schmelzenden Präparat, und damit ist denn auch für diese Verbindung ihre Constitution, von ihren beiden Substituenten aus, durch directe Synthese zweifellos festgestellt.

ana-Nitrocarbostyryl:

Zur Darstellung dieser Verbindung empfiehlt sich die folgende, der von Klavehn²⁾ für die Carbostyrylirung des β -Bromchinolins gegebenen nachgebildete Vorschrift. Auf 25 Grm. Nitrochinolin werden 500 Grm. 22procent. Chlorkalk in 5 Lit. Wasser während 5 Stunden digerirt und dann heiss filtrirt; zugleich wird eine kochendheisse Lösung von 250 Grm. Borsäure in 4 Lit. Wasser bereit gehalten und andererseits die

¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 314.

²⁾ Paul Klavehn, Inaug.-Dissertat., Freiburg i. B. 1892.

Auflösung der 25 Grm. ana-Nitrochinolin in der genügenden Menge conc. Schwefelsäure unter Umrühren in 12 Lit. mit Eisstücken gekühltes Wasser eingetragen. Zu dieser wasserklaren sauren Lösung setzt man nun bis nicht ganz zur neutralen Lösung Natronlauge, wodurch das ana-Nitrochinolin in fein vertheiltem Zustand ausgeschieden wird, und darauf kommt es nun zum guten Gelingen des Processes wesentlich an, dass diese Ausscheidung so fein gelungen ist, dass durch den Zusatz der heissen Borsäurelösung die ganze Nitrochinolinscheidung wieder ganz klar gelöst wird. Trägt man in diese Flüssigkeit unter Umrühren die Chlorkalklösung ein, so beginnt sogleich die Abscheidung des intermediären chlorhaltigen Produktes, das seiner Zusammensetzung nach als Additionsprodukt des Chinolins mit 1 Mol. Unterchlorigsäurehydrat erscheint. Diese Abscheidung ist erst nach 24 Stunden beendigt, und die Reaction ist überhaupt nur dann eine vollständige, die ganze Menge des angewandten Nitrochinolins umfassende, wenn dieses in der Reactionsflüssigkeit vollkommen gelöst war. — Die abfiltrirte Unterchlorigsäure-Verbindung wird mit Natronlauge von der Concentration 1:10 gekocht, wodurch sie unter Abspaltung von Salzsäure zerlegt wird, und aus der heiss filtrirten, stark alkalischen Lösung krystallisirt beim Erkalten das Nitrocarbostyryl-Natrium in schönen orangerothen Blättchen aus. Zur Gewinnung des freien Carbostyryls selbst lässt man jedoch die Natronsalzlösung nicht erst erkalten und auskrystallisiren, sondern übersättigt sie direkt noch heiss mit concentrirter Salzsäure bis zur sauren Reaction; dann scheidet sich beim Erkalten das ana-Nitrocarbostyryl in dicken, aus kleinen hellgelben Kryställchen bestehenden Massen ab, die nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

Das ana-Nitrocarbostyryl ist sowohl in kaltem Wasser, wie in kaltem Alkohol nur sehr wenig löslich; von kochendem Alkohol wird es dagegen in reichlicher Menge aufgenommen und krystallisirt aus dieser Lösung in goldgelben, prachtvoll glänzenden Nadelchen und Blättchen, welche constant bei 304° schmelzen; auch aus kochendem Wasser lässt es sich umkrystallisiren, liefert aber aus diesem Lösungsmittel nur kleinere Krystallnadelchen, die nach dem Trocknen ein hellgelberes und

weniger glänzendes Präparat bilden, aber den gleichen Schmelzpunkt 304° zeigen. — Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet für $C_9H_6N_2O_3$:	Gefunden:
C	56,8	56,6 %
H	3,2	3,5 „
N	14,7	14,3 „.

Mit diesem ana-Nitrocarbostyryl ist offenbar identisch das von Claus und Pollitz¹⁾ dargestellte Nitrocarbostyryl, für welches sie den Schmelzpunkt 302° angeben, und das sie aus dem einen, bei 111° schmelzenden Nitroderivat des α -Bromchinolins durch Umsetzung mit kochenden Säuren erhalten haben. Ausserdem finden sich in unserer Literatur nicht weniger als noch fünf weitere Nitrocarbostyryle²⁾ aufgeführt, die ihrem Schmelzpunkt nach von der ana-Verbindung verschieden erscheinen; ich werde demnächst bei Besprechung der aus dem p-Nitrochinolin und aus dem m-Nitrochinolin dargestellten Carbostyryle auf diese Verbindungen des Näheren zurückkommen.

Aus o-Nitrochinolin mittelst der Chlorkalkreaction das o-Nitrocarbostyryl in analoger Weise zu erhalten, muss nach unseren Versuchen unmöglich erscheinen und damit finden die früheren Beobachtungen von Einhorn und Lauch³⁾, sowie von Welter⁴⁾ ihre Bestätigung, welche für das o-Chlor- und o-Methyl-, resp. für das o-Brom-Chinolin die gleiche Unfähigkeit, auf dem Weg der Chlorkalkoxydation die entsprechenden Carbostyryle zu bilden, nachgewiesen haben. — Dazu ist zu bemerken, dass, wenn hiernach allen in Orthostellung substituirten Chinolinabkömmlingen die Fähigkeit zur Carbostyrylreaction abzugehen scheint, gleichgiltig, ob der Substituent Chlor, oder Brom, oder ein Alkyl oder die Nitrogruppe etc. ist, das Gleiche für die beiden anderen Reactionen, welche — wie hervorgehoben — bei dem o-Nitrochinolin versagen, nicht so allgemein zutrifft. Denn bei o-Chlor-, wie bei o-Brom-Chinolin

¹⁾ Dies. Journ. [2] 41, 44 ff.

²⁾ Ausser der citirten Arbeit von Claus u. Pollitz siehe Friedländer u. Lazarus, Ann. Chem. 229, 243 ff.

³⁾ Ann. Chem. 243, 361.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 43, 504.

tritt sowohl die Addition von Jodmethyl, wie auch die Bromirung in β -Stellung unter dem Einfluss des Claus-Collischonn'schen Verfahrens durchaus normal ein, während das o-Methylchinolin zwar auch die Jodmethyladdition in regelrechter Weise leistet, dagegen der Bromirung in β -Stellung nicht fähig ist, vielmehr, wie ich kürzlich mit Volger¹⁾ gefunden habe, bei Forcirung der Einwirkung von Brom in höherer Temperatur die Substitution für Wasserstoff in dem o-ständigen Methylrest erleidet. — Dass bei dieser letzteren Reaction aber in der That die Orthoständigkeit der Methylgruppe das Massgebende ist, geht unzweideutig daraus hervor, dass bei anderer Stellung der Methylgruppe der gleiche Vorgang nicht zu erreichen ist, dass z. B. das α -Methylchinolin (Chinaldin) ganz regulär das β -Bromderivat liefert, während nach den Untersuchungen von mir und O. Fischer¹⁾ in das p-Methylchinolin durch directe Substitution Brom überhaupt nicht eingeführt werden kann. Doch diese Angaben nur beiläufig, da die ziemlich weit ausgedehnten Untersuchungen über die Beeinflussung der Chinolinreactionen durch an verschiedenen Stellen befindliche Alkylreste zum Theil noch nicht zu definitiven Ergebnissen gelangt sind.

ana-Nitro- α -chlorchinolin:

Man erhitzt ein in einer Reibschale gut gemischtes Gemenge aus 5 Theilen Nitrocarbostyryl und 25 Theilen Phosphorpentachlorid in einem Kolben mit Rückflusskühler im Oelbad auf 200° (Thermometer im Oel), erhält die Temperatur eine halbe Stunde lang und giesst nach dem Erkalten das Reaktionsgemisch in gut abgekühlten Alkohol, oder in ein Gemisch von Wasser und Aether. — Die Trennung des in guter Ausbeute entstehenden Nitrochlorchinolins von unverändertem, resp. regenerirtem Carbostyryl gelingt leicht mittelst

¹⁾ Im Druck befindliche Dissertationen, von deren Inhalt demnächst die Referate erfolgen werden. — Vergl. auch dies. Journ. [2] 52, 535.

Aether, in dem das erstere leicht löslich, das letztere so gut wie unlöslich ist. Man erhält aus der ätherischen Lösung das ana-Nitro- α -chlorchinolin in meist gelbgrünlich gefärbten Krystallnadelchen, deren Schmelzpunkt bei 130° liegt. Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet für $C_9H_5ClN_2O_2$:	Gefunden:
Cl	17,03	16,88 %.

Weitere Untersuchungen mit diesem Chlornitrochinolin, wie mit dem entsprechenden Bromderivat sind noch nicht abgeschlossen.

ana-Amidocarbostyryl:

Die Reduction der Nitroverbindung mittelst Zinnchlorür vollzieht sich am besten in kochender Lösung von überschüssiger concentrirter Salzsäure. Man kocht so lange, bis vollkommen klare Lösung entstanden. Ein Zinndoppelsalz entsteht, scheint es, nicht, wenigstens krystallisirt auch aus der erkalteten Lösung ein solches nicht aus. Am einfachsten übersättigt man die heisse Reactionslösung direct mit Ammoniak und filtrirt sie kochend vom Zinnoxid ab, dann krystallisirt beim Erkalten des Filtrats das in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig lösliche ana-Amidocarbostyryl in langen, seideglänzenden, farblosen Nadeln aus, die aber beim Trocknen immer wieder einen gelblichgrünen Teint annehmen, jedoch so, dass sie sich in kochendem Wasser wieder zu farbloser Lösung auflösen und aus dieser zunächst wieder farblos ausscheiden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 250°. — Die Analyse ergab folgendes Resultat.

	Berechnet für $C_9H_5N_2O$:	Gefunden:
C	67,5	67,34 %
H	5,0	5,02 „
N	17,5	17,41 „

Auch die weitere Untersuchung dieses Amidocarbostyryls, sowie seiner Isomeren, die in mancher Hinsicht interessante Resultate verspricht, wird fortgesetzt.

Diese Verbindung bildet sich aus dem ana-Nitro-methylen-chinolinium, d. h. aus der ätherlöslichen Base, welche bei der Zerlegung der Methylatsalze des ana-Nitrochinolins durch Alkali entsteht, durch Oxydation an der Luft sowohl, wie auch mittelst alkalischer Ferridcyankaliumlösung. Auf die letztere Weise ist sie zuerst dargestellt worden von Decker¹⁾, und es schien uns von Wichtigkeit, sie auch aus dem oben beschriebenen Nitrocarbostyrl durch directe Methylierung zu gewinnen und die beiden Präparate zu identificiren. — In der That geht die Aetherificirung des Carbostyrls in der erwarteten Weise vor sich; sie gelingt am besten, wenn man das Nitrocarbostyrl mit einer nicht ganz dem molekularen Verhältniss entsprechenden Menge Natronhydrat, — so dass jedenfalls keine Spur Alkali im Ueberschuss vorhanden ist —, mit der berechneten Menge Jodmethyl und nicht zu wenig Benzol²⁾ im geschlossenen Rohr längere Zeit auf 200°—250° erhitzt. Die entstandene Methylverbindung ist dann nach beendigter Reaction im Benzol gelöst. Nach dem Abfiltriren von dem auskrystallisirten Jodnatrium dampft man die Benzollösung zur Trockne, nimmt den Rückstand in absolutem Alkohol auf und lässt nach dem Entfärben der alkoholischen Lösung mit Thierkohle krystallisiren. — Dabei scheidet sich etwa unverändert gebliebenes Nitrocarbostyrl bald als schwer lösliche Verbindung zuerst ab, und aus dem Rückstand der eingedampften Mutterlauge erhält man durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol die gewünschte Methylverbindung in Gestalt der gelben, glänzenden, kurzen Nadeln und Säulchen, welche

¹⁾ Dies. Journ. [2] 45, 173 ff.

²⁾ Statt in Benzol lässt sich die Reaction auch in Methylalkohol-Lösung in gleicher Weise ausführen, doch ist nach unseren Erfahrungen dazu die Anwendung einer grossen Menge Alkohol durchaus nöthig und in diesem Fall jeder Ueberschuss von Alkali erst recht zu vermeiden.

den constanten Schmelzp. 165° besitzen und sich in jeder Hinsicht identisch erweisen mit den Krystallen desjenigen Präparates, das wir aus ana-Nitrochinolin-Jodmethylat durch Oxydation mit alkalischer Ferridcyankaliumlösung nach dem Decker'schen Verfahren in grösserer Menge dargestellt haben. — Die Analysen führten zu den folgenden Ergebnissen:

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_3$:	Gefunden:
C	58,82	58,79 %
H	3,92	3,95 „
N	13,72	13,79 „.

Wie die meisten, bis jetzt bekannten derartigen Verbindungen, die man mit der Bezeichnung von Chinolinlactamestern, Pseudocarbostyryläthern oder Chinolonen belegt hat, lässt auch dieser Lactamester des ana-Nitrochinolins so gut wie keine basischen Eigenschaften mehr erkennen; zwar löst er sich in einem Ueberschuss von conc. Salzsäure beim Kochen auf, doch scheidet sich beim Erkalten solcher Lösungen wieder die unveränderte Substanz in Form von langen, glänzenden, hellgelben, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln mit dem Schmelzpunkt 165° aus. — Was die Constitution dieser Verbindungen anbetrifft, so sei hier zunächst nur vorläufig darauf hingewiesen, dass sich für dieselben auch noch eine andere, als die der Bezeichnung Chinolon entsprechende, in der üblichen Chinolonformel ausgedrückte Auffassung ableiten lässt: eine Auffassung, welche in der zweiten, diesem Capitel vorgedruckten Strukturformel:

dargestellt ist, und unter Annahme von fünfwerthigem Stickstoff in diesen Verbindungen, dieselben als innermolekulare Phenol-Ammonium-anhydride erscheinen lässt — als eine Art „Phenolbetaïne“¹⁾, wie wir früher, in ähnlicher Weise sich ab-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 43, 523.

leitende Verbindungen allgemein bezeichnet haben. — Die unverkennbaren Unterschiede, welche diese Derivate des Carbestyrls in ihren Eigenschaften gegenüber den früher beschriebenen Phenolbetaïnen des p-Oxychinolins¹⁾ z. B. zeigen, dürften sich einfach auf die charakteristische α -Stellung der Sauerstoffbindung im Carbestyrl zurückführen. Jedenfalls findet aber mit dieser Auffassung als derartige „Phenolbetaïne“ die wiederholt constatirte Thatsache, dass diese in der Bezeichnung „Chinolone“ als Ketone angesprochenen Verbindungen weder Oxime, noch Hydrazone zu bilden vermögen, eine ganz natürliche, ungezwungene Erklärung. — Die weitere und eingehendere Erörterung dieses Themas, auch in Betreff der schon jetzt bekannten Reactionerscheinungen, behalte ich mir für einen späteren Aufsatz vor, wenn ich zugleich über eine Anzahl gegenwärtig noch nicht beendigter Untersuchungen zu berichten in der Lage sein werde.

Amidochinoline.

Wie schon früher erwähnt, eignet sich zur Gewinnung der beiden Amidochinoline aus ihren entsprechenden Nitroverbindungen ebenso wohl die Methode mittelst Zinnchlorür und Salzsäure, wie das Eisenpulver-Reductionsverfahren. Von Interesse dürfte es sein, dass es namentlich, wenn es sich um die Darstellung beider Amidoprodukte in grösseren Mengen handelt, nicht nöthig ist, vor der Reduction die beiden Nitroverbindungen von einander zu trennen und dann erst mit jeder einzeln die Amidirung zum Vollzug zu bringen, sondern dass es zur Erzielung guter Ausbeuten, überhaupt für den ganzen Verlauf der Reduction sogar von Vorthail zu sein scheint, wenn dieselbe mit einem Gemisch von o- und ana-Nitrochinolin vorgenommen wird. Die Trennung der beiden so erhaltenen Amidverbindungen geschieht nachher einfach durch fractionirte Destillation der trocknen Basen, und die Ausführung des ganzen Processes gestaltet sich demnach folgendermassen: 300 Grm. Eisenpulver werden mit der nöthigen Menge Wasser

¹⁾ Dies. Journ. [2] 43, 523.

zu einem dicken Brei angerührt, hierauf 5 Ccm. Salzsäure zugegeben und diese Mischung auf dem Dampfbade erhitzt. Sobald die Masse ins Kochen kommt, trägt man messerspitzenweise das trockne Nitrochinolin-Gemisch ein, so dass immer erst dann eine neue Portion zugegeben wird, wenn die Reaction, die jedes Mal eintritt, vorüber ist; natürlich muss dabei stets für den genügenden Ersatz des verdampfenden Wassers gesorgt werden. Ist alles Nitroprodukt eingetragen, so kocht man noch einige Zeit in dieser Weise weiter, dampft dann annähernd zur Trockniss ein, zieht die Reaktionsmasse mit Alkohol aus und dampft endlich die filtrirte alkoholische Lösung auf dem Wasserbade ab. Von so erhaltenen Eindampfungsrückständen lässt man mehrere zusammenkommen und unterwirft sie dann in einem geeigneten Gefäss der fractionirten Destillation. Auf diese Weise werden aus 100 Grm. des Nitrochinolingemisches durchschnittlich 25 Grm. der o-Amido- und 35 Grm. der ana-Amido-Verbindung erhalten, also etwa 75% der theoretischen Ausbeute.

Für das o-Amidochinolin, das aus Alkohol umkrystallisirt, in grossen, glasglänzenden, gelben Nadeln und Säulen erhalten wird, ist den früheren Angaben gegenüber zu berichten, dass sein Schmelzpunkt nicht bei 67° sondern bei 70° (uncorr.) liegt. Die Krystalle enthalten weder Krystallwasser noch Alkohol und erzeugen beim Zusammenkommen mit Säuren intensiv rothgefärbte Salze. Mit ungespannten Wasserdämpfen ist das o-Amidochinolin, wenn auch nicht sehr leicht, flüchtig.

	Berechnet für $C_9H_8N_2$:	Gefunden:
C	75,00	74,84 %
H	5,55	5,57 „.

Das ana-Amidochinolin krystallisirt aus Alkohol in feinen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln, aus kochendem Wasser in ganz dünnen Nadelchen, die sich zu einem wolligen Filz, dessen Farbe immer einen Stich in's Gelbliche zeigt, zusammensetzen. Sein Schmelzpunkt ist in Uebereinstimmung mit den älteren Angaben 110°, es siedet bei 310°.

	Berechnet für $C_9H_8N_2$:	Gefunden:
C	75,00	74,79 %
H	5,55	5,61 „.

m-ana-Dibrom-o-amidochinolin:

Bei den Versuchen, ob auch für das o-Amidochinolin, entsprechend dem für das p-Amidochinolin¹⁾ früher nachgewiesenen Verhalten, die Bromirung ebenfalls schon in der Kälte in Eisessig-, resp. Chloroform-Lösung erfolgte, ergab sich, dass nicht nur dieses der Fall ist, sondern dass sogar stets sogleich zwei Atome Brom für Wasserstoff in das o-Amidochinolinmolekül eintreten und immer dasselbe, wie unten experimentell nachgewiesen, m-ana-Dibromderivat gebildet wird. — Tropft man in die Lösung von o-Amidochinolin in der 4—5fachen Gewichtsmenge Eisessig unter Abkühlen mit einer Kältemischung die 2 Mol. Brom (4 At.) entsprechende Menge Brom, gleichfalls mit Eisessig verdünnt, ein, so dass jede Erwärmung vermieden wird, so verläuft der Process quantitativ und ohne jede Verharzung, indem die ganze Menge der in Reaction gegebenen Chinolinbase als bromwasserstoffsäures Dibromamidochinolin in Form eines intensiv gelben, schweren Krystallpulvers, in Eisessig so gut wie unlöslich, abgeschieden wird. — Wendet man unter sonst gleichen Umständen weniger als 4 Atome an, so entsteht immer nur dieselbe Verbindung, in der gleichen Weise, nur in entsprechend geringerer Menge krystallinisch abgeschieden, während eine dem Manko an Brom entsprechende Menge Amidochinolin unverändert, d. h. je nach den Umständen ganz oder zum Theil als Hydrobromat in dem Eisessig gelöst bleibt und nach dem Abfiltriren des Niederschlags aus dieser Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser durch Uebersättigen mit Alkali wiedergewonnen werden kann.

Das bromwasserstoffsäure Dibromamidochinolin ist, wie gesagt, in kaltem Eisessig unlöslich, erleidet beim Zusammenkommen mit Wasser sofort Dissociation, löst sich aber in genügend conc. Mineralsäuren namentlich beim Erwärmen auf und kann aus einer solchen Lösung in Bromwasserstoffsäure

¹⁾ Claus u. Schnell, dies. Journ. [2] 53, 114ff.

beim Erkalten in schönen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 265° liegt, erhalten werden. — Zur Gewinnung der freien Base wird das rohe Reactionsprodukt nach dem Auswaschen mit Eisessig in nicht zu viel heisser, conc. Salzsäure gelöst, und diese Lösung in die genügende Menge kaltes Wasser gegossen, worauf sich durch Dissociation das Dibromamido-chinolin als flockig krystallinischer, kaum gelbgefärbter Niederschlag abscheidet. — Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet diese auch mit Wasserdampf übertreibbare Verbindung farblose, glasglänzende Krystallnadeln, welche bei 127° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahl für den Bromgehalt ergaben:

	Berechnet für $C_9H_6Br_2N_2$:	Gefunden:
Br	52,9	52,44 %.

Stimmt hiernach unser durch Bromiren des o-Amido-chinolins erhaltenes Produkt durchaus mit dem von Claus und Ammelburg¹⁾ beschriebenen m-ana-Dibromamidochinolin überein, welches dieselben aus dem Nitrirungsderivat des m-ana-Dibromchinolins durch Reduction des Nitrorestes zur Amidogruppe dargestellt haben, kann also an der m-ana-Stellung der beiden Bromatome in unserem Präparat eigentlich kaum ein Zweifel sein, so schien es uns doch, namentlich auch um für das Claus-Ammelburg'sche Präparat noch einmal die o-Stellung der Amidogruppe, und also auch im ursprünglichen Nitroderivat der Nitrogruppe, einwandsfrei zu bestätigen, nicht überflüssig, die Ortsbestimmung auch für unser Präparat nochmals auszuführen, und zwar nicht nur durch Darstellung des entsprechenden Tribromchinolins auf dem Weg der Einführung von Brom für den Amidorest, sondern auch durch Ersetzung des letzteren durch Wasserstoff und direkte Darstellung des m-ana-Dibromchinolins aus dem Dibromsubstitutionsprodukt des o-Amidochinolins.

Beide Reactionen, die je mit 5 Grm. Dibromamidochinolin ausgeführt wurden, gelangen in vortrefflichster Weise, indem die Diazotirung, entsprechend den früheren Erfahrungen, in unter 0° abgekühltem Schwefelsäurehydrat zum Vollzug gebracht und dann das Diazosulfat im einen Fall mit absolutem

¹⁾ Dies. Journ. [2] 50, 34.

Alkohol, im anderen Fall mit Kupferbromür umgesetzt wurde. — Nach der üblichen Reinigung der in beiden Versuchen entstandenen Produkte durch Uebertreiben mit Wasserdampf, Umkrystallisiren aus Alkohol und Sublimiren wurde in tadelloser Ausbeute einerseits:

m-ana-Dibromchinolin mit dem Schmelzp. 110°

	Berechnet für $C_9H_5Br_2N$:	Gefunden:
Br	55,74	55,35 %.

andererseits:

o-m-ana-Tribromchinolin mit dem Schmelzp. 141°

	Berechnet für $C_9H_4Br_3N$:	Gefunden:
Br	65,57	65,40 %.

erhalten; und damit ist in erschöpfender Weise der experimentelle Beweis für alle diese Ortsbeziehungen¹⁾ geliefert.

Nach den im Vorstehenden beschriebenen Beobachtungen warf sich zunächst die Frage auf, ob überhaupt, resp. unter welchen Umständen eine Monobromirung des o-Amidochinolins zu erreichen ist, und in welche der beiden Stellen dieselbe, ob in ana- oder in meta-Stellung, resp. ob überhaupt scharf nur in eine, erfolgen würde? — Mit dem o-Amidochinolin selbst ist uns, wie schon angedeutet, eine Monobromirung auf keine Weise gelungen; führt man aber zunächst in die Amidogruppe den Acetylrest ein, so erfolgt die Monobromirung dieses o-Acetamidochinolins sehr leicht und vollzieht sich, wie es scheint, ganz glatt, wenigstens jedenfalls für die weitaus überwiegende Menge der in Reaction tretenden Substanz, in der ana-Stellung, d. h. erstreckt sich ganz normal auf das zur Amidogruppe am Benzolring p-ständige Wasserstoffatom.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt in der einfachsten Weise durch Kochen mit Eisessig und Essigsäure-

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 50, 36 u. 37.

anhydrid nur sehr unvollständig und unter bedeutenden Verlusten durch Verharzung. Besseres Resultat erhält man, wenn bei der Acetylierung möglichst höhere Temperatur vermieden wird, und dieses gelingt dadurch, dass man das o-Amidochinolin in wasserfreiem Benzol löst, die berechnete Menge Essigsäureanhydrid hinzusetzt und nun das Verdunsten des Benzols in einem Exsiccator mittelst eines durchgesaugten Luftstromes bewirkt. — Das in Nadeln hierbei sich ausscheidende o-Acetamidochinolin wird nach dem Trocknen durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es bildet farblose, platte Nadelchen, die sich zu perlmutterglänzenden Blättchen beim Trocknen zusammenpressen; ihr Schmelzpunkt ist scharf 103°. Die Analysen ergaben folgende Zahlenresultate.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O$:	Gefunden:
C	70,96	71,16 %
H	5,37	5,85 „
N	15,05	16,09 „

ana-Brom-o-acetamidochinolin:

Bringt man auf dieses o-Acetamidochinolin ein Mol. Brom zur Einwirkung, so gelingt es, unter den geeigneten Bedingungen die glatte Monobromirung, und zwar wie unten bewiesen wird, in der ana-Stellung zum Vollzug zu bringen. Dazu wird die Lösung des Acetamidochinolins in dem 3—4 fachen Gewicht Eisessig, durch Kältemischung gekühlt, mit der kalten Auflösung der berechneten Menge Brom in der doppelten Menge Eisessig langsam unter Vermeidung jeder Erwärmung versetzt. Nicht nur beim längern Stehen, sondern auch nach dem Eingiessen in kaltes Wasser bildet das Reactionsprodukt eine klare Lösung und erst durch Neutralisation der verdünnten Flüssigkeit mit Alkali, — was natürlich, um Verharzung zu vermeiden, mit der nöthigen Vorsicht geschehen muss, — entsteht die Ausscheidung des gebildeten Brom-Acetamidoproduktes,

dessen bromwasserstoffsäures Salz offenbar in Essigsäure, auch in verdünnter, undissociirt gelöst bleibt und erst beim Neutralisiren die freie Base in Form von gelben, käsigen Flocken ausfallen lässt. Aus diesen gewinnt man durch Umkrystallisiren aus Alkohol die reine Substanz in Gestalt von prachtvollen, seideglänzenden, langen, farblosen Nadeln, welche den Schmelzp. 140° haben. Die Brombestimmung ergab folgendes Resultat.

	Berechnet für $C_{11}H_9BrN_2O$:	Gefunden:
Br	30,1	29,64 %.

Die Entacetylirung dieser gebromten Verbindung lässt sich am besten durch Einwirkung von Salzsäure erreichen, und zwar ist dazu nicht einmal Erhitzen im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur nöthig, sondern es genügt, in einem offenen Kolben mit aufgesetztem, nicht zu kurzem Glasrohr das gebromte Acetamidoderivat mehrmals mit conc. Salzsäure so lange zu erhitzen, bis die Säure verdampft ist, um die vollständige Entfernung des Acetrestes aus der Verbindung zu bewirken. Giesst man die nach beendigter Reaction erhaltene Lösung in neuer conc. Salzsäure in Wasser, so bleibt das salzsaure Salz gelöst und erst durch Neutralisiren mit Alkali wird das freie

ana-Brom-o-amidochinolin:

in gelblichen Flocken abgeschieden, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol die reine Verbindung in Form kleiner, seideglänzender, wohlausgebildeter, kaum mehr gelbgefärbter Nadelchen gewinnen lassen. Diese zeigen den Schmelzp. von 104° und stimmen ebenso auch in ihren anderen Eigenschaften durchaus mit dem von Claus und Vis¹⁾ aus dem ana-Bromchinolin durch Nitriren und Reduciren des erhaltenen Nitroproduktes dargestellten ana-Bromamidochinolin überein, für

¹⁾ Dics. Journ. [2] 40, 386.

welches dieselben den Schmelzp. zu 105° bestimmt haben, welches sie aber zuerst irrthümlich als die p-Amido-ana-bromverbindung des Chinolins¹⁾ ansprachen und erst später²⁾ auf Grund der weiter fortgeführten Untersuchungen als das o-Amido-derivat des ana-Bromchinolins definirt haben. — Demgegenüber musste es, um die Frage ein für alle Mal endgültig zu erledigen, um so wichtiger erscheinen, auch für unser, vom o-Nitro-, resp. vom o-Amido-Chinolin aus dargestelltes Präparat, welches inzwischen durch die Brombestimmung als Monobrom-amidochinolin bestätigt war,

	Berechnet für $C_9H_7BrN_2$:	Gefunden:
Br	35,85	35,52 %,

durch wiederholte Ortsbestimmung nochmals die o-ana-Beziehung von Brom und Amidorest festzustellen. Dieser Aufgabe hat sich Hr. Setzer mit dem besten Erfolg unterzogen, und hat auch aus unserem, auf die beschriebene Weise gewonnenen Monobromderivat des o-Amidochinolins durch Diazotirung desselben in Bromwasserstofflösung und Umsetzung des Diazobromids mit Kupferbromür glatt, ohne jede Schwierigkeit und in entsprechender Ausbeute ein Dibromchinolin erhalten, das, durch die folgende Brombestimmung als solches constatirt,

	Berechnet für $C_9H_5Br_2N$:	Gefunden:
Br	55,75	56,10 %,

sich durch seinen Schmelzp. 127° , wie durch seine anderen Eigenschaften als die o-ana-Dibromverbindung kennzeichnet.

Der Vollständigkeit wegen sei hier darauf hingewiesen, dass auch die beiden anderen, benzolseitig monobromirten Derivate des o-Amidochinolins bekannt sind.

Das m-Brom-o-amidochinolin ist von Claus und Viss³⁾ aus dem m-Bromchinolin durch Nitriren und Reduction des erhaltenen, bei 192° schmelzenden o-Nitro-m-bromchinolins dargestellt worden. Es bildet farblose, glänzende Krystallnadeln, deren Schmelzp. zu 62° bestimmt ist.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 40, 386.

²⁾ Claus u. Viss, Dies. Journ. [2] 48, 269.

³⁾ Dies. Journ. [2] 38, 390 u. 40, 382.

Das p-Brom-o-amidochinolin ist von Claus und Reinhard¹⁾ aus dem bei 170° schmelzenden, nur bei der Nitrierung des p-Bromchinolins durch mehrtägiges Kochen mit rauchender Salpetersäure entstehenden o-Nitro-p-bromchinolin durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure gewonnen worden. Es krystallisirt in dünnen, feinen, farblosen Nadelchen, die sich beim Trocknen zu einem seideglänzenden Filz zusammenlegen und bei 76°—77° schmelzen.

Endlich ist noch einer der im Pyridinring monobromirten Abkömmlinge des o-Amidochinolins beschrieben, nämlich:

Das β -Brom-o-amidochinolin, welches aus dem entsprechenden Nitrierungsprodukt des β -Bromchinolins, dem bei 124° schmelzenden o-Nitro- β -bromchinolin von Claus und Howitz²⁾ durch Reduction mit Zinnchlorür dargestellt und untersucht worden ist. Es bildet strohgelbe, lange, feine Nadeln, ist ebenso, wie alle die im Vorstehenden genannten Monobromderivate des o-Amidochinolins, mit Wasserdampf flüchtig und schmilzt bei 107°.

o-p-Dibrom-ana-amidochinolin:

Genau das gleiche Verhalten, wie es oben für das o-Amidochinolin beschrieben ist, zeigt beim Bromiren unter den entsprechenden Versuchsbedingungen auch das ana-Amidochinolin. Auch aus diesem Amidochinolin gelingt es nicht, direct durch Einwirkung von einem Mol. Brom ein Monobrom-Substitutionsprodukt darzustellen, sondern es findet immer, auch bei der Anwendung einer noch so beschränkten Menge Brom, gleich Di-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 49, 529.

²⁾ Dies. Journ. [2] 48, 158. — Vergl. das. 39, 303. — Beide β -Bromverbindungen finden sich in den citirten Abhandlungen noch mit der irrthümlichen Bezeichnung von γ -Bromverbindungen aufgeführt. Cl.

bromsubstitution statt, während der nichtdibromirte Theil der Amidoverbindung unbromirt bleibt. Bringt man daher in die gut gekühlte Eisessiglösung des ana-Amidochinolins auf 1 Mol. gleich 2 Mol. (4 Atome) Brom, so erfolgt auch hier die Umsetzung ganz glatt, und es fällt quantitativ alles in Reaction gebrachte Chinolin als:

Bromwasserstoffsäures o-p-Dibrom-ana-amidochinolin:

in Gestalt eines orangegelben, krystallinischen Niederschlages aus, während (1 Atom) ein Viertel des angewandten Broms als Bromwasserstoff in der Eisessiglösung bleibt. — Dieses bromwasserstoffsäure Salz besitzt eine unverkennbar dunklergelbe, mehr röthliche Farbe, als das entsprechende Produkt aus o-Amidochinolin, verhält sich aber im Uebrigen ganz analog wie dieses. Es schmilzt bei 235° unter Zersetzung und gab bei der Bestimmung des Gesamt-Bromgehaltes folgendes Resultat:

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_4\text{N}_2\text{Br}_2$:		Gefunden:
Br	62,66	63,05 %.

Beim Zusammenkommen mit Wasser erleidet das Salz Dissociation, und um die freie Base rein abzuscheiden, löst man das Salz in etwas conc. Salzsäure auf und trägt diese klare Lösung unter Umrühren in eine genügende Menge Wasser ein. Dann ist die Dissociation eine so vollständige, dass alle Base ausfällt und in der von ihr abfiltrirten sauern Mutterlauge durch Neutralisiren mit Alkali kein Niederschlag mehr erzeugt wird. Die durch Wasser bewirkte gelblich weisse, klumpige Ausscheidung liefert beim Umkrystallisiren das reine o-p-Dibrom-ana-amidochinolin in Gestalt von das Licht stark brechenden, im Einzelnen fast farblos erscheinenden Blättchen, die in einiger Masse eine hellbräunliche Farbe und lebhaften Glanz zeigen. Der Schmelzpunkt der Verbindung ist 179° . — Die Brombestimmung ergab:

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_2$:		Gefunden:
Br	52,98	52,68 %.

Zur Ortsbestimmung für die beiden, durch Substitution aufgenommenen Bromatome wurde der Amidorest wieder in

der üblichen Weise diazotirt, und in dem erhaltenen Produkt die Diazogruppe einerseits gegen Wasserstoff, andererseits gegen Brom zum Austausch gebracht. Beide Reactionen verliefen durchaus normal ohne irgend welche bemerkenswerthe, auffallende Erscheinung, und während aus der ersteren Umsetzung beim Kochen des Diazosulfats mit Alkohol in befriedigender Menge ein Dibromchinolin gewonnen wurde, das sich nach dem Reinigen durch die Brombestimmung:

	Berechnet für $C_9H_5Br_2N$:	Gefunden:
Br	55,74	55,60 %,

als solches, und durch den Schmelzp. von 101° als die erwartete o-p-Dibromverbindung¹⁾ documentirte, — lieferte die zweite Reaction bei der Umsetzung des Diazobromids mit Kupferbromür in reichlicher Menge das durch seinen Schmelzpunkt 158° charakterisirte o-p-ana-Tribromchinolin.²⁾

	Berechnet für $C_9H_4Br_3N$:	Gefunden:
Br	65,5	64,9 %,

so dass ein jeder weitere Zweifel an der o- und p-Stellung der beiden in das ana-Amidochinolin eingeführten Bromatome damit ausgeschlossen ist.

Uebrigens ist dasselbe o-p-Dibrom-ana-amidochinolin mit dem gleichen Schmelzp. 178° — 180° bereits früher von Claus und Caroselli³⁾ durch Einführung des Amidorestes vom o-p-Dibromchinolin aus, nämlich durch Reduction des Nitroderivates des letzteren, gewonnen und endlich gleichzeitig mit unseren Untersuchungen von Caesar⁴⁾ im hiesigen Laboratorium auch aus dem p-Brom-ana-amidochinolin durch direkte Weiterbromirung hergestellt worden.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 40, 378.

²⁾ Claus, dies. Journ. [2] 53, 30. — Vergl. auch das. 51, 481.

³⁾ Dies. Journ. [2] 51, 479. Das durch Reduction aus dem Nitrodibromchinolin gewonnene Präparat zeigt sehr hartnäckig einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, nämlich 171° und wird erst durch wiederholte, verschiedene Reinigung auf die richtige Höhe 178° gebracht.

⁴⁾ Diese Untersuchung des Hrn. Caesar ist noch nicht als Dissertation gedruckt. Die Thatsache findet sich vorläufig erwähnt, dies. Journ. [2] 51, 480.

Dieses Derivat des ana-Amidochinolins, das wesentlich deshalb dargestellt wurde, um an ihm die Monobromirung zu studiren, bildet sich leicht schon beim Kochen mit Eisessig, dem die nöthige Menge Anhydrid zugesetzt ist; bequemer und in besserer Ausbeute erhält man es nach dem für die Acetyli- rung des weit weniger widerstandsfähigen o-Amidochinolins empfohlenen Verfahren in Benzollösung; und auch, ohne die Amidverbindungen erst zu isoliren, kann man es unmittelbar aus den bei der Reduction der Nitrochinoline (o-, wie ana-) sich ausscheidenden Zinndoppelsalzen gewinnen, wenn man die letzteren, scharf getrocknet, mit einem Ueberschuss von ent- wässertem Natriumacetat in Eisessiglösung zuletzt unter Zu- satz einer genügenden Menge Anhydrid kocht: Nach Ein- giessen der Reaktionsmasse in Wasser und Entfernen des Zinnes aus dieser Lösung als Schwefelzinn fällt man aus dem vom Schwefelwasserstoff befreiten Filtrat die Acetamidover- bindung durch vorsichtiges Neutralisiren mit Alkali.

Das ana-Acetamidochinolin krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, welche bei 178° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O$:	Gefunden:
C	70,96	70,97 %
H	5,37	5,81 „

Wird das ana-Acetamidochinolin in Eisessiglösung unter guter Kühlung mit 1 Mol. Brom, das gleichfalls im etwa 3fachen Gewicht kalten Eisessigs gelöst ist, versetzt, so scheidet sich weder nach längerem Stehen für sich, noch nach dem Eingiessen in Wasser aus dieser Flüssigkeit das ent- standene Bromprodukt aus; erst durch vorsichtiges Neutrali- siren dieser Lösung mit Natronlauge wird das gebildete

o-Brom-ana-acetamidochinolin:

in Gestalt eines meist bräunlich gefärbten, allmählich körnig werdenden Niederschlags zur Ausscheidung gebracht. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, wird es in kleinen, lebhaft glänzenden Krystallnadelchen und Flitterchen, die immer einen hellgraugelben Farbenton besitzen, erhalten. Sie schmelzen bei 250° und ergaben bei der Brombestimmung folgendes Resultat:

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}$:		Gefunden:
Br	30,18	29,65 %.

o-Brom-ana-amidochinolin:

Die Entacetylirung des im vorhergehenden Kapitel beschriebenen gebromten ana-Acetamidochinolins vollzieht sich auffallend weniger leicht als die des isomeren o-Acetamidobromderivates¹⁾ durch Kochen mit Salzsäure, so dass man am besten durch Erhitzen mit conc. Salzsäure im Einschlussrohr auf 150° die Abspaltung des Acetylrestes bewirkt. Nach beendigter Umsetzung, die immerhin ein 4—5 stündiges Erhitzen auf die genannte Temperatur in Anspruch nimmt, wird der Röhreninhalt in Wasser gegossen, die dabei klar bleibende Flüssigkeit mit Natron neutralisirt und der nun entstandene flockige Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man erhält dabei feine, mattgelblich gefärbt erscheinende Nadeln, die sich beim Trocknen zu filzartigem Gefüge zusammenlegen und in ihrem ganzen Habitus, wie in Löslichkeitsbeziehungen und sonstigen Eigenschaften sofort und lebhaft an die gleichzusammengesetzte Verbindung erinnern, welche Claus und Howitz²⁾ aus dem Nitrirungsprodukt des o-Brom-

¹⁾ Vergl. oben S. 404.

²⁾ Dies. Journ. [2] 48, 155.

chinolins durch Reduction dargestellt und dadurch, dass sie aus ihr beim Ersatz der Amidogruppe durch Brom das bei 127° schmelzende o-ana-Dibromchinolin erhielten, als das ana-Amido-o-bromchinolin definirt haben. — In der That führte auch unser, in der vorstehend beschriebenen Weise aus dem ana-Amidochinolin gewonnenes Präparat, für das die Brombestimmung die Zusammensetzung eines Monobromamidochinolins ausser Zweifel setzt,

	Berechnet für $C_9H_7BrN_2$:	Gefunden:
Br	35,8	35,41 % ,

auf dem Wege der Diazotirung durch Einführung von Brom für den Amidorest unverkennbar zu dem bei 127° schmelzenden o-ana-Dibromchinolin, dessen Zusammensetzung als Dibromchinolin von Herrn Setzer nochmals besonders durch folgende Brombestimmung festgestellt wurde:

	Berechnet für $C_9H_5Br_2N$:	Gefunden:
Br	55,7	55,5 %.

Erscheint hiermit die Identität der beiden, den zwei verschiedenen, in gewissem Sinn sich entgegengesetzten Reactionen entstammenden Bromamidoverbindungen eigentlich einwandfrei und durchaus sicher bewiesen, so kann dem gegenüber die verhältnissmässig geringe Differenz im Schmelzpunkt, wie sie sich gegenwärtig noch aus den vorliegenden Angaben über die beiden Präparate verschiedener Provenienz ergibt, kaum besonders ins Gewicht fallen. Während das vom ana-Amidochinolin aus dargestellte o-Bromderivat nämlich nach den wiederholt constatirten Bestimmungen constant den Schmelzpunkt 136° zeigt, fanden wir seiner Zeit¹⁾ für das dem o-Bromchinolin entstammende Bromamidochinolin den Schmelzpunkt zu 128°—130°. — Die nächstliegende Vermuthung, dass auch hier wieder einer von den in der Chinolinreihe namentlich öfters beobachteten Fällen vorliegen dürfte, in denen aus bestimmten Darstellungsweisen die Produkte, ohne in den sonstigen Eigenschaften oder bei der Analyse Verunreinigungen erkennen zu lassen, regelmässig mit constant immer wieder-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 48, 155.

kehrenden Schmelzpunktabweichungen hervorgehen, die erst durch ganz bestimmte Behandlungen (besonders Behandlung mit conc. Salpetersäure) wegzuschaffen sind, konnten wir leider experimentell noch nicht auf ihre Richtigkeit prüfen, da uns bisher das nöthige Material nicht zu Gebote stand: Immerhin soll nicht versäumt werden, zur definitiven Entscheidung der Frage das erforderliche Material noch nachträglich zu beschaffen, wenn man freilich auch an der Richtigkeit der ausgesprochenen Erklärung, zumal bei dem geringen Unterschied von nur 6°, und vor Allem den andern Thatsachen gegenüber kaum zweifeln kann.

Von anderen Monobromderivaten des ana-Amidochinolins sind bis jetzt nur noch die folgenden zwei:

p-Brom-ana-amidochinolin¹⁾, farblose, seideglänzende, dünne Nadelchen aus Wasser, die ihr Krystallwasser über Schwefelsäure abgeben; aus Alkohol und Aether in stärkeren, meist gelblich erscheinenden Nadeln; Schmelzp. 160°.

β -Brom-ana-amidochinolin, von Claus und Decker²⁾ aus dem bei 136° schmelzenden Nitroderivat des β -Bromchinolins durch Reduction dargestellt; bildet lange, glänzende, fast farblose Nadeln, welche bei 135° constant schmelzen. Liefert beim Austausch der Amidogruppe gegen Brom das bei 86° schmelzende β -ana-Dibromchinolin.³⁾

Freiburg i. B., April 1896.

¹⁾ Schon von La Coste (Ber. 15, 1920) aus dem bei 130° schmelzenden Nitroderivat des p-Bromchinolins dargestellt. Die Ortsbestimmung ist später von Claus u. Zuschlag (dies. Journ. [2] 40, 464) durch Ueberführen in das bei 135° schmelzende Dibromchinolin (vergl. auch Claus u. Viss, dies. Journ. [2] 48, 269) ausgeführt worden.

²⁾ Dies. Journ. [2] 39, 311. — Das Präparat ist in dieser Abhandlung noch irrthümlich als γ -Bromverbindung bezeichnet. Cl.

³⁾ Claus u. Welter, dies. Journ. [2] 40, 392.