Betrachtungen über die Ursache der beobachteten Isomerieverhältnisse sollen bis auf Weiteres unterbleiben. Möglicherweise gehört eine Beobachtung von Graebe¹⁾ hierher, wonach das aus der Hydrochloranilsäure mit PCl_5 erhaltene Chlorid $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ verschieden sein soll vom Tetrachlorhydrochinon, mit dem es unsern structurtheoretischen Ansichten nach identisch sein könnte. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Coblenz u. Freiburg i. B., August 1889.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XXXIX. Zur Kenntniss der Dibromchinoline;

von

Ad. Claus und C. Geisler.

Von den 6 möglichen, im Benzolkern substituirten, zweifach gebromten Derivaten des Chinolins sind bis heute in unserer Literatur nur zwei angeführt: nämlich die o-ana-, und die o-p-Verbindung, beide auf synthetischem Wege aus den entsprechenden Dibromanilinen dargestellt.

I. Das o-ana-Dibromchinolin:

ist von Metzger²⁾ dargestellt und schon in einigen seiner Derivate genauer untersucht worden. Metzger hat für identisch mit diesem Derivat dasjenige Dibromprodukt erklärt, welches nach La Coste³⁾ bei der directen Bromirung des Chinolinchlorhydrates entsteht. Da diese Vermuthung Metzger's aus bestimmten, bei einer andern Gelegenheit zu er-

¹⁾ Ann. Chem. 146, 32.

²⁾ Ber. 17, 188.

³⁾ Das. 14, 917; 15, 191.

örternden Gründen, keine grosse Wahrscheinlichkeit für sich hat, so schien es uns wünschenswerth, für das o-ana-Dibromchinolin durch eingehendere Untersuchung seiner Derivate eine genaue Charakteristik festzustellen. Dazu eignen sich besonders das Chlorhydrat, das Chlorplatinat, das Jodmethylat (wenn darstellbar), die Nitrirungsprodukte und die Sulfonderivate.

Das o-ana-Dibromchinolin bildet farblose Nadeln, die bei 127° — 128° (uncorr.) schmelzen; bei der Oxydation mit Permanganat bildet es nur Pyridindicarbonsäure, welche bei 180° in Nicotinsäure (Schmelzp. 229°) übergeht. — Aus concentrirter Salzsäure krystallisirt das, durch Wasser leicht dissociirende, salzsaure Salz beim Eindunsten im Exsiccator in grossen, farblosen Krystallblättern, die bei 190° — 192° schmelzen.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus salzsaurer Alkohollösung in gelben Nadelchen, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium nichts mehr beim Trocknen in einer Temperatur von 110° verlieren. Gefund.: $19,62\%$, berechn.: $19,72\%$ Pt.

Mit Jodmethyl vermag das o-ana-Dibromchinolin nicht ein Additionsprodukt zu bilden, wenigstens tritt bei mehrstündigem Erhitzen der entsprechenden Gemenge auf 140° im geschlossenen Rohr eine Verbindung nicht ein!

Da, wie bekannt, durch directes Nitriren aus dem Chinolin nur die Ortho- und die Ana-Nitroverbindung erhalten werden, so war es von Interesse, zu untersuchen, wie sich dieses Dibromchinolin, in welchem diese beiden Stellen durch Brom besetzt sind, gegen nitrirende Agentien verhält. Auffallender Weise nitrirt sich das o-ana-Dibromchinolin durch ein Gemisch von 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) und 4 Thln. Schwefelsäurehydrat schon leicht in der Kälte, und es entsteht in guter Ausbeute (aus 20 Grm. 22,8 Grm. Nitroprodukt) ein Nitro-o-ana-Dibromchinolin, das nach dem Reinigen in schönen, seideglänzenden, farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 155° (uncorr.) schmelzen, in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich sind, sich dagegen in heissem Alkohol, wie in Aether, oder Chloroform etc. leicht lösen.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	48,19	48,08 %.

Diese Nitroverbindung bildet, wenn sie in überschüssiger Säure von genügender Concentration gelöst ist, gut krystallisirende Salze, die beim Zusammenkommen mit Wasser sofort, an der Luft allmählich zerfallen. — Das salzsaure Salz bildet kleine, gelblichweisse Krystalle, die bei 228° (uncorr.) beim schnellen Erhitzen schmelzen.

Das Platindoppelsalz: $(C_9H_4Br_2(NO_2)N \cdot HCl_2) \cdot PtCl_4$, fällt als gelblichrother Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus heisser alkoholischer Salzsäure orangefarbene Nadelchen liefert. Dieselben erleiden beim Erhitzen erst oberhalb 300° Zersetzung, ohne vorher zu schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,23	18,14 $\frac{0}{10}$.

Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung nach der gewöhnlichen Methode entsteht das entsprechende

Amido-ana-Dibromchinolin: $C_9H_4Br_2(NH_2)N$. Man erhält dasselbe durch Destillation mit Wasserdampf als farblose, kleine Nadeln vom Schmelzp. 165° (uncorr.)

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,27	9,30 $\frac{0}{10}$.

Wir haben diese Verbindung zunächst durch Ersetzung der Amidogruppe mittelst Brom in das entsprechende

Tribromchinolin übergeführt; dieses wurde in glänzenden, farblosen Nadeln von dem Schmelzp. 174° (uncorr.) erhalten.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	65,57	65,50 $\frac{0}{10}$.

Ob dieses Tribromchinolin mit dem Lubavin'schen (Schmelzp. 173° — 175°) identisch ist, müssen erst weitere Untersuchungen, die wir uns (auch in Betreff des angegebenen Amidodibromchinolins) vorbehalten, ergeben. Erwähnt sei vorläufig noch, dass beim directen Bromiren des o-ana-Dibromchinolins ein Tribromid vom Schmelzp. 115° (uncorr.), also ein ganz anderes Produkt erhalten wurde.

II. Das o-p-Dibromchinolin:

ist von La Coste¹⁾ dargestellt, oder vielmehr als Nebenprodukt bei der Ueberführung des p-Bromanilins in p-Bromchinolin aus dem das erstere verunreinigenden Dibromanilin erhalten worden. Wir haben aus reinem o-p-Dibromanilin (Schmelzp. 79,5°) diese Base in grösserer Menge dargestellt; und es sei in dieser Beziehung nur erwähnt, dass man bei dieser Darstellung mit Vortheil statt des Nitrobenzols die zuerst von Claus und Stiebel empfohlene Pikrinsäure anwendet, wenn man dafür sorgt, dass die Reaction nicht zu heftig wird. Die reine Base bildet seideglänzende, farblose, feine Nadeln, deren Schmelzpunkt, wie La Coste angegeben, bei 101° (uncorr.) liegt. Sie liefert unter ähnlichen Bedingungen, wie das o-ana-Dibromchinolin, mit den Säuren krystallisirende Salze, vermag aber auch nicht, mit Jodmethyl ein Additionsprodukt zu bilden; wenigstens nicht unter den gewöhnlichen Bedingungen, d. h. bei mehrstündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches im geschlossenen Rohr auf 120°–140°.

Durch Einwirkung eines Nitrirungsgemisches wird analog der o-ana-Verbindung das o-p-Dibromchinolin in der Kälte leicht nitriert; und zwar entsteht auch nur ein Mononitroprodukt, indem hier offenbar die Nitrogruppe in die ana-Stellung tritt. Wenn wir uns nun freilich auch den strikten Beweis hierfür noch vorbehalten müssen, so glauben wir doch die neue Verbindung schon als:

ana-Nitro-o-p-Dibromchinolin bezeichnen zu dürfen. Dasselbe krystallisirt in schönen, glänzenden Blättchen, die meist einen grünen Schimmer zeigen und bei 162° (uncorr.) schmelzen. Die Base bildet mit Säuren leicht dissociirende, aber schön krystallisirende Salze.

¹⁾ Ber. 15, 559.

Das Platindoppelsalz: $(C_9H_4Br_2(NO_2)N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ fällt bei der Darstellung auf die gewöhnliche Weise als ziegelrothes Pulver, lässt sich aber aus heisser Salzsäure zu kleinen, rothen Nadeln umkrystallisiren. Diese sind wasserfrei und lassen sich ohne wesentliche Veränderung bis auf 310° erhitzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,28	18,24 $\frac{1}{3}$.

Zur Bestimmung der von der Nitrogruppe eingenommenen Stellung wurde der ganze Vorrath des neuen Nitrodibromchinolins der Reduction mit Zinnchlorür unterworfen. Im Gegensatz zu der oben beschriebenen Amidirung des Nitro-o-ana-Dibromchinolins, welche unter Gelbfärbung der Flüssigkeit vor sich ging und leicht die Isolirung des gewünschten Reduktionsproduktes gestattete, bildete sich hier sofort ein rother Niederschlag, offenbar ein Zinndoppelsalz, aus welchem jedoch die Gewinnung des entstandenen Amido-dibromchinolins nicht so einfach zu gelingen scheint, wenigstens wurde bei der Destillation des mit Kali zersetzten Produktes mit Wasserdampf nur eine sehr geringe Ausbeute an

ana-Amido-o-p-Dibromchinolin gewonnen. Die Base war mit dem Wasserdampf in Form von Flocken überdestillirt, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Nadelchen übergehen, für welche wir den Schmelzpunkt zu 184° (uncorr.) bestimmten.

Zur Ueberführung dieser Amidoverbindung in das entsprechende Tribromchinolin reichten die erhaltenen Ausbeuten nicht aus; doch werden die Untersuchungen fortgesetzt.

III. m-ana-Dibromchinolin:

Das zur Synthese dieses bisher noch unbekannten Chinolin-derivates verwendete symmetrische Dibromanilin war aus

p-Nitracetanilid durch Bromiren, Entacetyliren, Entamidiren¹⁾ und endlich Reduciren des erhaltenen symmetrischen Dibromnitrobenzols erhalten worden. Die Ueberführung in Dibromchinolin verläuft bei diesem Dibromanilin mit recht günstiger Ausbeute.

Das entstandene m-ana-Dibromchinolin wird nach dem Destilliren der Rohmasse mit Wasserdampf durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten in schönen, weissen, glänzenden Nadeln, deren Schmelzp. 110° (uncorr.) ist.

Die Base ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig etc. leicht, weniger in heissem Wasser löslich und nur sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
C	37,62	37,57 %
H	1,74	1,94 „
Br	55,74	55,66 „.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus der Lösung in überschüssiger concentrirter Salzsaure beim Stehen im Exsiccator in kleinen, farblosen Nadeln, die beim raschen Erhitzen bei 158° schmelzen.

Das Platindoppelsalz fällt als gelbrothes Pulver; aus heissem Salzsäurealkohol krystallisirt es in verfilzten Nadelchen, die sich beim Erhitzen im Capillarrohr gegen 240° zersetzen.

IV. m-p-Dibromchinolin:

Das für die Synthese dieses Dibromchinolins nöthige m-p-Dibromanilin haben wir aus m-Bromacetanilid durch nochmaliges Bromiren gewonnen. Die Trennung der beiden hierbei entstehenden Isomeren gelingt ohne Schwierigkeit; sie ist an anderem Orte ausführlicher angegeben. — Bei der Chinolisirung des m-p-Dibromanilins bilden sich, wie die

¹⁾ Vergl. Stavenhagen: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889.

Theorie voraussehen lässt, zwei Dibromchinoline nebeneinander: nämlich die m-p- und die p-ana-Verbindung. Destillirt man das Rohprodukt aus dem Reaktionsgemisch mit Wasserdampf, so geht eine fast weisse, voluminöse, aus Flocken bestehende Masse über, die, zunächst durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, beim nachherigen Umkrystallisiren aus Aether beim Eindunsten desselben in zwei deutlich verschiedenen Formen zurückbleibt, nämlich in Nadeln und in Prismen. Man trennt beide Substanzen auf mechanischem Wege. Die Prismen, welche in recht untergeordneter Menge entstehen, repräsentiren, wie gleich bewiesen wird, das m-p-Dibromchinolin und schmelzen bei 95° (uncorr.). Ihre Untersuchung wird eben fortgesetzt.

V. p-ana-Dibromchinolin:

Die Definition dieser Verbindung, welche aus Aether in feinen, bei 124° (uncorr.) schmelzenden Nadeln krystallisirt, ist dadurch gegeben, dass dieselbe gleichzeitig einerseits von Claus und Vis¹⁾ aus dem ana-Bromchinolin (durch Nitriren, Ueberführen der in Hauptmenge erhaltenen Nitroverbindung in die Amidoverbindung und Ersetzen der Amidogruppe durch Brom), und andererseits von Claus und Zuschlag¹⁾ auf analoge Weise aus dem p-Bromchinolin dargestellt worden ist.

Für das bei der Synthese entstehende zweite, bei 95° schmelzende, Dibromchinolin folgt die ihm oben zugewiesene Structur als m-p-Verbindung hieraus mit nothwendiger Consequenz von selbst. Es unterscheidet sich übrigens von der p-ana-Isomeren auch durch grössere Beständigkeit seines Chlorhydrates, dessen Krystalle bei 144° (uncorr.) schmelzen.

¹⁾ Vergl. die weiter folgenden Artikel.

Das salzsaure Salz des p-ana-Dibromchinolins kann nur aus überschüssiger concentrirter Säure erhalten werden; die kleinen, weissen Kryställchen zersetzen sich schon bei Wasserbadtemperatur.

Das Platindoppelsalz bildet einen gelben Niederschlag, oder kleine, gelbrothe Nadelchen, deren Zersetzungspunkt bei 250°—255° liegt.

Auch die Untersuchung dieser Verbindungen wird fortgesetzt.

XL. Ueber o-m-Dibromchinolin und einige Derivate des m-Bromchinolins und des ana-Bromchinolins;

von

Ad. Claus und G. N. Vis.

Vor einiger Zeit¹⁾ beschrieben wir ein, aus dem m-Bromchinolin beim Nitriren als Hauptprodukt entstehendes, Nitrobromchinolin, das wir seinen Eigenschaften nach aus theoretischen Gründen als

o-Nitro-m-Bromchinolin (Schmelzp. 192°) ansprachen. — Wir hatten dasselbe damals auch in die entsprechende Amidoverbindung durch Zinnchlorür übergeführt, und können der kurzen, a. a. O. S. 391 gegebenen, Beschreibung der letzteren das Folgende hinzufügen.

Das o-Amido-m-Bromchinolin bildet kleine, meist gelblich gefärbte Kryställchen, die bei 62° (uncorr.) schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, etwas in kochendem Wasser. Die Lösungen in Säuren sind intensiv gefärbt, ein Ueberschuss von Alkali macht die Farbe vollständig verschwinden. Ebenso ist das Zinndoppelsalz intensiv roth gefärbt. In alkoholischer Lösung mit Kali und Chloroform behandelt, giebt die Verbindung Carbylaminreaction.

Eine Brombestimmung liess finden:

	Berechnet:	Gefunden:
Br	35,87	35,89 %.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 389.