

die in der Kälte nicht erstarrt und bei  $217^{\circ}$  siedet. Durch verdünnte Salpetersäure wird es zu Paratoluylsäure oxydirt. Durch Einwirkung von Brom lässt sich ein schön krystallisirendes Dibromid  $C_9H_8Br_2O$  erhalten. Man versetzt dazu das Keton nach und nach mit einem Ueberschuss von Brom, wobei Erwärmung und lebhafte Entwicklung von Bromwasserstoffsäure eintritt und giesst dann das Ganze nach dem Erkalten in Natronlauge. Das Dibromid scheidet sich krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Es bildet grosse glänzende Blätter, die bei  $100^{\circ}$  schmelzen, in kaltem Alkohol sehr schwer, in heissem leicht löslich sind und sich unzersetzt destilliren lassen. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	36.98	36.70	37.12 pCt.
H	2.74	2.69	2.83 »
Br	54.80	55.20	55.30 »

In dem Dibromid lassen sich schon durch Erhitzen mit essigsaurem Kalium beide Bromatome ersetzen, dieselben sind also nicht in den aromatischen Rest eingetreten. — Die Untersuchung wird fortgesetzt werden.

Aachen, im Januar 1882.

### 39. W. La Coste: Das Verhalten der Additionsprodukte von Chinolin und Halogenalkylen gegen Silberoxyd.

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

(Eingegangen am 27. Januar.)

In einer früheren Mittheilung habe ich über die Darstellung und das Verhalten einiger Bromderivate des Chinolins berichtet<sup>1)</sup> und bei dieser Gelegenheit auch das schön krystallisirende Additionsprodukt von Monobromchinolin und Jodmethyl beschrieben, dessen Verhalten gegen Silberoxyd und ätzende Alkalien ich neuerdings eingehend untersucht habe. Im Verlauf dieser Untersuchung bin ich zu Resultaten gelangt, welche eine höchst einfache Erklärung der bei dieser Reaktion verlaufenden Vorgänge ermöglichen, die namentlich bei den Additionsprodukten des Chinolins selbst — welche in der Folge auch noch in den Kreis der Untersuchung gezogen wurden — anscheinend ziemlich complicirt sind.

Diese Resultate waren namentlich geeignet, die Beobachtungen zu erklären, welche die HH. Claus und Himmelmann gelegentlich der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 915.

vor etwa Jahresfrist durchgeführten Untersuchung<sup>1)</sup> des Benzylchinolins gemacht haben.

Da in dieser Mittheilung »Zur Kenntniss des Chinolins« und ebenso in einer etwas später erschienenen »Zur Kenntniss der Chinolinreactionen«<sup>2)</sup>, die für den Vorgang bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die Additionsprodukte des Chinolins und der Halogenalkyle wahrscheinlichen Erklärungen sammt den sich daraus ergebenden Widersprüchen eingehend erörtert sind, so möge es gestattet sein, auf die in jenen beiden Abhandlungen ausgesprochenen Ansichten mit einigen Worten einzugehen.

Die HH. Claus und Himmelmann haben zunächst nachgewiesen, dass aus dem Additionsprodukt von Chinolin und Benzylchlorid durch ätzende Alkalien wie durch Silberoxyd eine leicht verharzende Base gewonnen werden kann, die bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure ein Salz liefert, das mit dem als Ausgangsmaterial dienenden Chinolinbenzylchlorid identisch ist.

Ausgehend von der Voraussetzung, dass die Entstehung der als Benzylchinolin,  $C_9H_6(C_7H_7)N$ , angesprochenen Base auf einer unter dem Einfluss der Alkalien vor sich gehenden Abspaltung von Salzsäure beruhe, kommen die HH. Claus und Himmelmann zu dem, von ihnen selbst als auffallend bezeichneten Resultat, dass diese Thatsache mit der aus Baeyer's Synthese sich ergebenden Constitution des Chinolins nicht in Einklang zu bringen ist, selbst wenn man nach dem Vorschlage des Hrn Krakau<sup>3)</sup> die Annahme adoptirt, dass bei der Entstehung der Aditionsprodukte des Chinolins mit den Halogenalkylen eine Lösung der doppelten Bindung zwischen dem Stickstoff und der benachbarten Methylgruppen stattfindet; denn in diesem Fall wäre — wie Hr. Claus weiter ausgeführt hat<sup>4)</sup> — die als salzsaures Chinolin betrachtete Verbindung, deren Constitution ja in analoger Weise aufgefasst werden müsste, überhaupt nicht mehr als Salz einer Ammoniakbase anzusprechen.

Wie man sieht, gipfeln alle diese Folgerungen in der Voraussetzung, dass bei der, unter dem Einfluss des Alkalis eintretenden Abspaltung von Salzsäure, oder vielleicht schon bei der Anlagerung des Benzylchlorids an das Chinolin — wie Hr. Krakau<sup>5)</sup> vermuthet — eine Wanderung des Benzylrestes zu der, dem Stickstoff des Chinolins benachbarten Methylgruppe erfolgt:

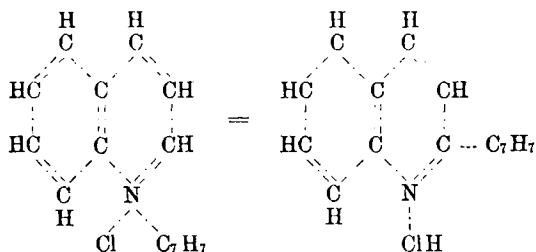
1) Diese Berichte XIII, 2045.

2) Diese Berichte XIV, 147.

3) Diese Berichte XIII, 2312.

4) Diese Berichte XIV, 147.

5) Diese Berichte XIV, 601.



denn bei den Eigenschaften der benzylirten Base soll nach der Ansicht der HHrn. Claus und Himmelmann an die Entstehung eines quaternären Ammoniumoxydes, das den geschilderten Vorgang ohne Wanderung einer Gruppe in einfacher Weise erklären würde, aus nicht näher bezeichneten Gründen selbstverständlich nicht gedacht werden können<sup>1)</sup>, und in der That scheint es auch sehr auffallend, dass ein quaternäres Ammoniumjodid so leicht durch Alkalien — sogar Ammoniak — verändert werden sollte, während diese Verbindungen sonst nur unter dem Einfluss von Silberoxyd ihr Jod gegen Hydroxyl umtauschen.

Durch Einwirkung von Silberoxyd oder ätzenden Alkalien auf Mono- und Dibromchinolinmethyljodid ist es mir nun aber gelungen, gerade ein solches quaternäres Ammoniumoxyd zu isoliren, und Parallelversuche mit Chinolinmethyljodid machen auch für dieses und analoge Chinolinderivate ein gleiches Verhalten sehr wahrscheinlich.

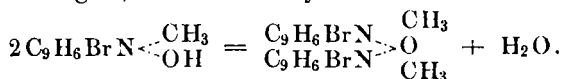
Das zu diesen Versuchen verwendete Monobromchinolinmethyljodid wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, von dem es etwa 20 Theile zur Lösung erfordert, und durch Behandlung mit Thierkohle von einer geringen, harzartigen Verunreinigung befreit, die ihm leicht anhaftet, und dann die Reinigung des daraus gewonnenen Oxydes erschwert. Bringt man zu der kalten, wässrigen Lösung des Jodids so lange frisch gefälltes Silberoxyd, bis sich nach längerem Schütteln mit demselben in der überstehenden Flüssigkeit kein Jod mehr nachweisen lässt, so zeigt das Filtrat stark alkalische Reaktion und trübt sich gewöhnlich nach kurzem Stehen; concentrirt man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so verschwindet die Trübung wieder, und beim Erkalten scheiden sich feine, nadelförmige Krystalle aus, die sich beim Trocknen mehr oder weniger braungelb färben. Der aus Jodsilber und Silberoxyd bestehende, harzartig sich zusammenballende Rückstand auf dem Filter wird mit heissem Alkohol ausgewaschen und die dunkelbraune, grün fluorescirende Lösung ebenfalls zur Krystallisation gebracht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2048.

Derselbe krystallinische Körper entsteht, wenn man die Lösung des Monobromchinolinmethyljodids mit reiner Natronlauge versetzt; es tritt dabei zuerst eine milchige Trübung ein und erst beim Umrühren entsteht ein flockiger Niederschlag. Durch Concentriren der alkalischen Lösung lassen sich noch weitere Antheile der Verbindung gewinnen, die durch häufiges Umkrystallisiren abwechselnd aus verdünntem und absolutem Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln erhalten werden kann, deren Zusammensetzung der Formel eines Monobromchinolinmethyloxydes,  $(C_9H_6Br \cdot NCH_3)_2O$ , entspricht:

	Berechnet	Gefunden
C	51.94	51.90 pCt.
H	3.89	4.02 »
Br	34.63	34.62 »

Die Verbindung schmilzt bei  $146-147^0$ , ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich; von Aether und Wasser wird sie auch beim Kochen nur in geringer Menge aufgenommen. Die wässrige Lösung des Oxyds reagirt nicht alkalisch; von verdünnter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure wird es in der Kälte nicht verändert<sup>1)</sup>; beim Erhitzen löst es sich, krystallisirt aber beim Erkalten oder Verdünnen der Lösung mit Wasser zum grössten Theil unverändert wieder aus. Beim Kochen mit concentrirten Säuren entstehen harzige, stark gefärbte Produkte, aus denen sich ein reines Chlorid oder Jodid nicht isoliren liess. Augenscheinlich rührt die stark alkalische Reaction der beim Behandeln des Jodids mit Silberoxyd entstehenden Lösung von Bromchinolinmethylhydroxyd her, aus dem dann in Folge einer beim Stehen oder Erwärmen eintretenden, secundären Abspaltung von Wasser das viel beständigere, indifferente Oxyd entsteht.



Diese Auffassung wird durch folgenden Versuch bestätigt: zersetzt man eine sehr verdünnte, etwa 0.2procentige Lösung des Jodids mit Silberoxyd, so gelingt es, die ganze Menge des entstandenen Hydroxds einige Zeit in Lösung zu erhalten, was daraus hervorgeht, dass sich aus dem stark alkalisch reagirenden Filtrat leicht das charakteristische, goldgelbe, gut krystallisirende Jodid regeneriren lässt. Versetzt man die Lösung des Hydroxyds mit verdünnter Salzsäure und nach genügendem Eindampfen auf dem Wasserbade mit Platinchlorid, so scheidet sich aus der heissen Lösung ein röthlichgelber, körnig krystallinischer Niederschlag von Monobromchinolinmethylplatinchlorid,

<sup>1)</sup> Da sich die dem Oxyd von der Darstellung her leicht anhaftenden, färbenden Verunreinigungen in mit Salzsäure angesäuertem Wasser leicht lösen, so ist dieses ein bequemes Mittel, die Verbindung zu reinigen.

$(C_9H_6BrNCH_3)_2PtCl_6$ , aus; wird die kalte Lösung des Chlorids mit Platinchlorid ausgefällt, so erhält man das Platinsalz als hellgelb gefärbten, pulverigen Niederschlag. Die Platinbestimmung ergab:

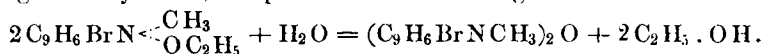
	Berechnet	Gefunden
Pt	23.04	22.94 pCt.

Da es mir nicht gelang, das Bromchinolinmethylhydroxyd selbst zu isoliren, so versuchte ich durch Einwirkung von Natriumalkoholat ein Derivat desselben darzustellen, welches statt der Hydroxylgruppe die Gruppe  $--OC_2H_5$  enthält, in der Hoffnung, dass dieses beständiger sei.

Bringt man zu einer frisch bereiteten Lösung von Natriumalkoholat Monobromchinolinmethyljodid, so wird dieses — wiewohl in Alkohol nur wenig löslich — beim Umschütteln schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, die sich beim Verdünnen mit Wasser milchig trübt unter Abscheidung eines schwach gelblich gefärbten Oeles, welches sich der Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether entziehen lässt. Leider gelang es jedoch weder auf diese Weise noch durch Abwaschen mit Wasser das Oel in einem zur Analyse geeigneten Zustand zu isoliren; denn das mit Aether extrahirte Produkt verharzt beim Verdunsten des Lösungsmittels unter Rothfärbung, während das mit Wasser behandelte Oel bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die ebenso wie der flockige Niederschlag, der sich nach und nach aus der wässrigen Lösung abscheidet, ihrem Schmelzpunkt  $146^0$  zu Folge, aus Bromchinolinmethylhydroxyd besteht. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	51.82	51.94 pCt.
H	3.99	3.89 »

Wahrscheinlich ist das Oel die erwartete Oxäthylverbindung; in Berührung mit Wasser setzt sich dieselbe unter Bildung des beständigen Oxyds um, entsprechend der Gleichung:



Dass dieses Oel nicht aus verunreinigten und deshalb öligem Bromchinolinmethyloxyd besteht, sondern von diesem verschieden ist, geht aus seinem Verhalten gegen Säuren hervor; schüttelt man seine ätherische Lösung mit verdünnter Jodwasserstoffsäure aus, so erhält man beim Verdampfen der sauren Flüssigkeit leicht wieder die goldgelben Nadeln des Monobromchinolinmethyljodids. Bei gleicher Behandlung mit verdünnter Salzsäure resultirt die entsprechende Chlorverbindung, deren Platindoppelsalz wieder der Formel  $(C_9H_6BrNCH_3)_2PtCl_6$  entsprach.

	Gefunden	Berechnet
Pt	23.14    22.98	22.04 pCt.

Die Oxäthylverbindung wird somit wie das Hydroxyd durch verdünnte Säuren leicht in die Halogenverbindungen zurückverwandelt, während das Oxyd bei gleicher Behandlung nicht verändert wird, wahrscheinlich weil ihm die Fähigkeit abgeht, mit Wasser das Hydroxyd zurückzubilden.

Ein ähnliches Verhalten wie für das Jodmethyladditionsproduct des Monobromchinolins konnte ich auch für die gleiche Verbindung des Dibromchinolins constatiren. Wird Dibromchinolin mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit auf 100° erhitzt, so vereinigen sich beide leicht zu einer braunrothen, krystallinischen Masse; dieselbe wird mit Aether, in dem sie unlöslich ist, abgewaschen und nach dem Trocknen aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise die Verbindung in feinen, höchrothen, dem Alizarin ähnlichen Nadeln, beim längeren Stehen verdünnter Lösungen auch wohl in etwas dunkler gefärbten, derberen Krystallen, deren Zusammensetzung der Formel  $C_9H_5Br_2N \cdot \begin{smallmatrix} CH_3 \\ J \end{smallmatrix}$  entspricht.

	Gefunden	Berechnet
J	29.39	29.60 pCt.

Das Dibromchinolinmethyljodid schmilzt nicht; bei höherer Temperatur verdampft es wie die Monobromverbindung unter Zersetzung. In kaltem Alkohol ist es fast gar nicht, und in heissem nur wenig löslich; etwas leichter löst es sich in siedendem Wasser. Die Lösung des entsprechenden Dibromchinolinmethylchlorids giebt mit Platinchlorid einen gelblichweissen, pulverigen Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel  $(C_9H_5Br_2NCH_3)_2PtCl_6$  entspricht:

	Gefunden	Berechnet
Pt	19.23	19.46 pCt.

Versetzt man die wässrige Lösung des Dibromchinolinmethyljodids mit reiner Natroulauge, so entsteht ein flockiger, zu einer gelben, harzigen Masse sich zusammenballender Niederschlag, der sich aus siedendem Alkohol umkrystallisiren lässt und dann ein aus feinen, kleinen Nadelchen bestehendes Pulver bildet. Die bei der Analyse dieser Verbindung gefundenen Zahlen entsprechen weniger genau als bei der Monobromverbindung den aus der Formel eines Dibromchinolinmethyl-oxyds,  $(C_9H_5Br_2NCH_3)_2O$ , berechneten, weil mir nur eine verhältnissmässig geringe Menge des Körpers zu Gebote stand, und in Folge dessen ein mehrmaliges Umkrystallisiren des noch gefärbten Produktes nicht durchführbar war. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
C	39.68	39.25	38.71 pCt.
H	2.68	2.62	2.54 »
Br	51.14	—	51.61 »

Diese Ergebnisse bei den Bromderivaten des Chinolinmethyljodids liessen es wünschenswerth erscheinen, auch das von Williams dargestellte<sup>1)</sup> Chinolinmethyljodid selbst in gleicher Richtung nochmals zu untersuchen. Man erhält die Verbindung sehr leicht, wenn man berechnete Mengen von Chinolin und Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit sich selbst überlässt; schon nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung des Additionsproduktes, wobei sich die Masse nach und nach so stark erhitzt, dass die zu Anfang entstandenen Krystallkrusten zu einem dicken, braunrothen Oel zusammenschmelzen. Nach dem Erkalten wird der krystallinisch erstarrte Rohrinhalt mit Aether abgewaschen und aus Wasser oder besser aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise das Chinolinmethyljodid in grossen, durchsichtigen, schwefelgelben Krystallen, die bei 72° schmelzen.

Behandelt man die wässrige Lösung des Jodids mit frisch gefälltem, feuchten Silberoxyd, so erhält man, wie schon Williams angiebt, eine stark alkalische Lösung, die sich rasch roth färbt, dann trüb wird und allmählich einen flockigen, gelbroth gefärbten Niederschlag absetzt, der um so rascher entsteht, je concentrirter die Lösung war.

Diese alkalische Flüssigkeit absorbirt aus der Luft rasch Kohlensäure; wenn man dieselbe sofort nach der Darstellung in ein Gefäss filtrirt, in das gleichzeitig Kohlendioxyd eingeleitet wird, so tritt weder Rothfärbung noch ein Niederschlag auf. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad färbt sich die Lösung jedoch sehr bald; bedeutend weniger ist dies der Fall, wenn man sie im Vacuum verdunstet, wobei schliesslich eine braungefärbte, krystallinische Masse hinterbleibt, die beim Behandeln mit Salzsäure lebhaft Kohlensäure entwickelt, bis jetzt aber noch nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten werden konnte.

Für das dem Chinolinmethyljodid analoge Benzylchinolinchlorid nehmen nun die HH. Clans und Himmelmann an, dass unter dem Einfluss von Silberoxyd eine Abspaltung von Salzsäure in der Art erfolgt, dass eine neue Base, ein Benzylchinolin,  $C_9H_6(C_7H_7)N$ , entsteht, bei dem also ein Wasserstoffatom des Chinolins, am einfachsten in der dem Stickstoff benachbarten Methylgruppe, durch den Benzylrest ersetzt ist. Aus dem Chinolinmethyljodid müsste nun genau ebenso ein Methylchinolin,  $C_9H_6(CH_3)N$ , entstehen; die Eigenschaften der durch Silberoxyd aus diesem Jodid erhaltenen Base entsprechen nun aber ganz und gar nicht denen eines Methylchinolins, das Analogien zu Folge doch eine schwächere Base sein müsste als das Chinolin selbst. Nun

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Chem. 69, 359.

reagirt aber die Methylbase bedeutend stärker alkalisch als Chinolin, ist in Wasser leicht löslich, während Chinolin sich darin nur wenig löst und sein Methylderivat sicher auch nicht leichter löslich wäre, und dann absorbiert die Base Kohlensäure so lebhaft, wie ein quaternäres Ammoniumhydroxyd, während das Chinolin sich weder bei Gegenwart von Wasser noch in verdünnter alkoholischer Lösung mit Kohlensäure zu vereinigen vermag.

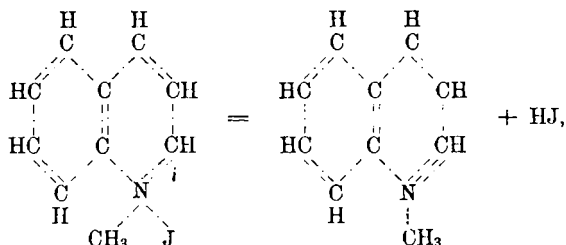
Auch das Verhalten der Base gegen Brom macht es wahrscheinlich, dass man es in der alkalischen Lösung mit einem, den quaternären Ammoniumhydroxyden nahestehenden Körper zu thun hat. Fügt man Bromwasser zu einer frisch bereiteten Lösung der Methylbase, so wird das Brom leicht aufgenommen<sup>1)</sup> und es tritt so lange Entfärbung ein, bis einem rohen Versuch zufolge auf 2 Moleküle des durch Zersetzen mit Silberoxyd in die Base verwandelten Chinolinmethyljodids etwa 1 Molekül Brom zugesetzt ist; wird weiter Brom zugefügt, so trübt sich die vorher klare, fast farblose, neutral reagierende Lösung unter Ausscheidung gelbbrauner, harziger Flocken. Dass das Brom nicht substituierend auf die Base gewirkt hat, geht einmal aus der neutralen Reaktion der Lösung hervor, wurde aber auch direkt durch Ausfällen derselben mit Pikrinsäure festgestellt; der so entstehende Niederschlag lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und bildet dann feine, gelbe Nadeln, die völlig frei von Brom sind und bei 163—164° schmelzen. Ein in gleicher Weise aus Chinolinmethyljodid direkt dargestelltes Pikrat zeigte den Schmelzpunkt 164 bis 165°. Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht der Formel  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \leftarrow \overset{\text{CH}_3}{\text{O}} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ , wie aus der Analyse der Verbindung hervorging.

	Gefunden	Berechnet
C	51.69	51.61 pCt.
H	3.44	3.22 »

Die Bildung dieses bromfreien Pikrinsalzes beweist ferner, dass die Einwirkung des Silberoxyds auf Chinolinmethyljodid sich auch nicht auf eine, von mir zu Anfang vermuthete Abspaltung von Jodwasserstoff zurückführen lässt, die in der Weise hätte verlaufen können, dass sich das neben Methyl an den Stickstoff angelagerte Jodatom zusammen mit dem Wasserstoff der benachbarten Methylgruppe abspaltet, entsprechend dem Schema:

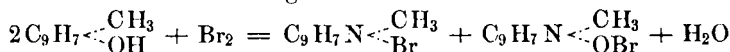
<sup>1)</sup> Aehnlich verhält sich auch Jod





denn in diesem Falle hätte durch Anlagerung von Brom ein Ortho-monobromchinolinmethylbromid,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{BrN} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{Br} \end{array}$  entstehen müssen.

Da die in der Lösung vorhandene Base wahrscheinlich das Chinolinmethylhydroxyd ist, so verläuft die Einwirkung des Broms voraussichtlich nach der Gleichung:



und in der That verhält sich die alkalische Flüssigkeit während kurzer Zeit ähnlich wie eine verdünnte Lösung von unterbromigsauerm Alkali. Bei Zusatz von Salzsäure giebt sie die gleiche gelbbraune Trübung wie durch einen Ueberschuss an Bromwasser; fügt man Jodkalium und dann etwas Säure zu, so entsteht ein kermesbrauner Niederschlag, wahrscheinlich ein Chinolinmethylperjodid. Beim Versetzen mit Indigolösung trat zwar keine völlige Entfärbung ein, doch erschien dieselbe nach gelindem Erwärmen mit der Lösung bedeutend heller und mehr grünlich gefärbt. Wurde die Lösung mit einigen Tropfen Natronlauge und etwas Alkohol versetzt und nach mehrstündigem Stehen destillirt, so trat beim Behandeln des Destillats mit einer Spur Anilin und festem Kali zwar schwach, aber ganz deutlich der Geruch nach Phenylcarbylamin auf; es hatten sich somit bei der Einwirkung des unterbromigsauren Salzes auf den Alkohol Spuren von Bromoform gebildet.

Da jedoch Reactionen, wie die Ueberführung von Manganoxydul in Superoxyd ausgeschlossen waren, weil sich die Base, wie aus der eintretenden Verharzung hervorgeht, leichter zu oxydiren scheint als das Manganoxydul, so liess sich das Vorhandensein von unterbromiger Säure nur wahrscheinlich machen, nicht aber definitiv nachweisen.

Versetzt man eine verdünnte, wässrige Lösung des Chinolinmethyljodids, der man zweckmässig etwas Alkohol zufügt, mit einem geringen Ueberschuss von Natronlauge, so entfärbt sich die anfangs gelbe Lösung sofort, aber erst nach einiger Zeit tritt Trübung und nach mehrstündigem Stehen ein flockiger, weisser oder gewöhnlich röthlich gefärbter Niederschlag auf, dessen Menge während einiger Tage noch zunimmt. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet dieser Niederschlag ein amorphes, gelblich weisses, in Wasser unlös-

liches Pulver; in Alkohol und namentlich in Aether ist es sehr leicht löslich, in letzterem jedoch stets unter Hinterlassung einer geringen Menge eines rothgefärbten Harzes. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich die Verbindung in krystallinischen Krusten aus, die sich aber beim Trocknen stets roth färben. Auch mit den Wasserdämpfen scheint die Verbindung flüchtig zu sein; die Dämpfe zeigen den von William's<sup>1)</sup> und bei der Untersuchung ähnlicher Derivate von v. Babo<sup>2)</sup> beobachteten, heftig reizenden Geruch.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liess sich nicht feststellen, weil sie schon unter 50<sup>0</sup> zu einem rothbraunen Harz zusammensintert, ohne jedoch vollständig zu schmelzen.

Der Körper muss, dem Verhalten des Monobromchinolins entsprechend, ein Chinolinmethyloxyd sein, doch liess sich bei der Unbeständigkeit der Verbindung nur ein angenähertes Resultat hinsichtlich seiner Zusammensetzung erwarten. Sechs Analysen gaben bei Produkten von verschiedenen Darstellungen her zwischen 79.61 und 80.18 pCt. C und 6.7 bis 7.02 pCt. H; nun berechnet sich aber für Chinolinmethyloxyd C = 78.96, H = 6.57, während ein Methylchinolin, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)N, 83.91 pCt. C und 6.29 pCt. H erfordern würde.

Die Verbindung ist daher offenbar ein Chinolinmethyloxyd, das sich genau wie beim Monobromchinolin durch Abspaltung von Wasser aus dem zu Anfang in der Lösung vorhandenen Hydroxyd gebildet hat. Der bei der Analyse gefundene höhere Kohlenstoffgehalt ist wohl auf Rechnung des beim Lösen in Aether hinterbleibenden rothen Harzes zu setzen.

Durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure lässt sich dieses Oxyd in das Jodid zurückverwandeln, dessen Schmelzpunkt zuerst bei 68<sup>0</sup> gefunden wurde, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aber auf 71 bis 72<sup>0</sup> stieg. Durch Auflösen in verdünnter Salzsäure erhält man das entsprechende Chlorid, dessen Platindoppelsalz der Analyse zufolge der Formel (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> entspricht:

	Gefunden	Berechnet
Pt	28.22	28.26 pCt.

Auch noch auf anderem Wege war es möglich, eine Bestätigung der Annahme beizubringen, dass sich bei der Addition der Halogenalkyle zu Chinolin oder dessen Derivaten sowohl das Halogenatom wie das Alkoholradikal an den Stickstoff anlagern.

Nicht nur das Chinolin und basische Derivate desselben, wie die beiden Bromchinoline vermögen sich mit Jodmethyl zu vereinigen, sondern auch die Chinolincarbonsäuren und ihre Ester und, wie aus

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Chem. 69, 360.

<sup>2)</sup> Ebend. 72, 80.

einigen vorläufigen Versuchen hervorgeht, wahrscheinlich auch der Ester der Chinolinsulfosäure bilden solche Additionsprodukte.

Unter diesen Derivaten zeigt namentlich das Chinolincarbonsäure-methyljodid beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd ein sehr charakteristisches Verhalten.

Die zu diesen Versuchen verwendete Chinolinbenzcarbonsäure stellte ich mir auf dem neulich von Bedall und Fischer<sup>1)</sup> angegebenen Wege dar durch Verseifen des bei der Destillation von Chinolinsulfosaurem Natrium mit Cyankalium entstehenden Cyanids, und gelangte bei dieser Gelegenheit zu einem Resultat, das den genannten Herren, die ihre Versuche mit dem durch Umkrystallisiren gereinigten Cyanid durchgeführt haben, entgangen zu sein scheint. Benutzt man zum Verseifen unmittelbar das rohe Cyanchinolin, aus dem durch Behandeln mit Wasser und verdünnter Weinsäurelösung nur die anhängenden Salze und freies Chinolin entfernt sind, so erhält man nicht nur eine, sondern zwei Chinolinbenzcarbonsäuren, von denen die eine von Bedall und Fischer<sup>2)</sup> beschriebene über 360° schmilzt, in Wasser und Alkohol schwer löslich ist und als identisch mit der von Schlosser und Skraup<sup>3)</sup> aus Metaamidobenzoësäure erhaltenen erkannt worden ist. Die zweite Säure ist in Wasser und Alkohol bedeutend leichter löslich; sie schmilzt bei 185 — 186° und scheint darnach mit der von Schlosser und Skraup aus Orthoamidobenzoësäure erhaltenen identisch zu sein.

Die Versuche, welche ich unternommen habe, um festzustellen, ob bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chinolin zwei isomere Sulfosäuren entstehen, oder ob eine und dieselbe Säure bei der Destillation mit Cyankalium zwei isomere Cyanide liefert, von denen das zweite wie es scheint flüssig ist oder doch niedrig schmilzt, sind bis jetzt noch nicht zum Abschluss gelangt.

Da nach den Angaben von Schlosser und Skraup<sup>4)</sup> die hochschmelzende *m*-Chinolinbenzcarbonsäure mit Salzsäure eine viel unbeständigere Verbindung liefert als die *o*-Chinolinbenzcarbonsäure, so ging ich bei meinen Versuchen von letzterer aus.

Erhitzt man die Säure mit Alkohol und einem geringen Ueberschuss an Jodmethyl einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so entsteht eine gelbbraune Lösung, aus der sich beim Verdunsten oder nach dem Zusatz von Aether feine, goldgelbe Nadeln

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2574.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 2574.

<sup>3)</sup> Sitzungsber. d. Wien. Akad. LXXXIV, II, 473.

<sup>4)</sup> Sitzungsber. d. Wien. Akad. LXXXIV, II, 483.

ausscheiden, die einer Jodbestimmung zufolge aus einem Additionsprodukt von der Formel  $C_9H_6(CO.OH)N \cdot \frac{CH_3}{J}$  bestehen.

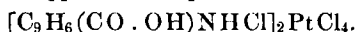
	Gefunden	Berechnet
J	40.26	40.32 pCt.

Zersetzt man eine verdünnte wässrige oder alkoholische Lösung dieses Jodids mit einer gerade genügenden Menge feuchten Silberoxyds, so erhält man ein jod- und silberfreies Filtrat, welches beim Verdunsten einen schwach roth gefärbten, krystallinischen Rückstand hinterlässt, der beim Versuch, ihn im Röhrchen zu schmelzen, zu einem rothen Harz zusammensintert.

Dampft man die wässrige Lösung dieses Körpers direkt auf dem Wasserbade auf ein geringes Volum ein, so scheiden sich beim Erkalten völlig farblose, feine, weisse Nadeln aus, die ihrem Schmelzpunkt  $185 - 186^\circ$  und den analytischen Daten zufolge aus der beim Erhitzen zurückgebildeten *o*-Chinolinbenzcarbonsäure bestehen:

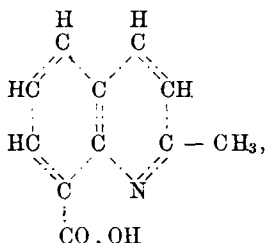
	Gefunden	Berechnet
C	69.14	69.36 pCt.
H	4.24	4.04 »

Das aus der salzsauren Lösung der Säure ausgefällte, orangegelbe, krystallinische Platindoppelsalz entspricht der Formel

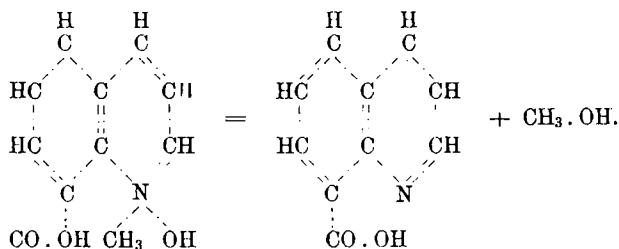


	Gefunden	Berechnet
Pt	26.00	26.02 pCt.

Aus dieser so leicht durchführbaren Abspaltung der Methylgruppe geht nun unmittelbar hervor, dass sie bei der Einwirkung des Silberoxyds auf das Jodid nicht an die Stelle von Wasserstoff in die dem Stickstoff benachbarte Methylgruppe eingetreten sein kann, denn eine Methylchinolinbenzcarbonsäure von der Formel



welche im Falle einer Wanderung die Methylgruppe im Pyridinkern enthält, würde diese sicher bei Wasserbadtemperatur nicht abspalten, während dieses Verhalten durchaus nichts Befremdendes hat, wenn diese Gruppe neben Hydroxyl oder Sauerstoff an das Stickstoffatom der Säure gebunden ist:



Die Untersuchung der bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die Jodide der Chinolinbenzcarbonsäure und ihre Ester entstehenden interessanten Verbindungen habe ich bis jetzt noch nicht zu einem befriedigenden Abschluss hringen können, weil die Beschaffung grösserer Mengen des dazu erforderlichen Materials immerhin mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. L. Czimatis für seine werthvolle Unterstützung bei der Durchführung dieser Versuche auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Aachen, im Januar 1882.

#### 40. L. Gleichmann: Ueber das Verhalten von Dimethylphenylphosphin gegen Aethylenbromid.

[Mittheilung aus dem organ. Laborat. der technischen Hochschule zu Aachen.]  
(Eingegangen am 27. Januar.)

Nach den classischen Untersuchungen von A. W. Hofmann über die Phosphorbasen der Fettreihe war es zu erwarten, dass sich die tertiären aromatischen Phosphine wie das Triäthylphosphin direkt mit Aethylenbromid vereinigen würden. Es hat sich dies auch bei dem Dimethylphenylphosphin ergeben, während das Diäthylphenylphosphin nur noch sehr träge mit dem Aethylenbromid reagirt und wie es scheint nur ölige, nicht mehr oder doch nur sehr schwer krystallisirbare Körper bildet.

Vermischt man Dimethylphenylphosphin und Aethylenbromid zu gleichen Molekülen, so erstarrt das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur allmählig, beim Erwärmen sogleich zu einem harten Krystallkuchen, der mit Aether gewaschen und aus Alkohol einigemal umkrystallisirt wurde. Die Analyse ergab die Zusammensetzung

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2, \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	
	Berechnet	Gefunden
C	36.81	36.90 pCt.
H	4.60	4.60 »
Br	49.08	48.96 »