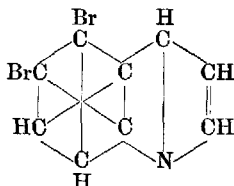


üblichen Weise geht das p-Amido-ana-Bromchinolin, wie erwähnt, mit ziemlich guter Ausbeute über in das

p-ana-Dibromchinolin:



mit dem Schmelzp.  $124^{\circ}$  (uncorr.) und mit den früher angegebenen Eigenschaften.

## XLI. Ueber gebromte Derivate des Chinolins;

von

Ad. Claus und Ad. Welter.

Nachdem, wie in den vorstehenden Aufsätzen beschrieben, die auf der Benzolseite substituirten Dibromchinoline nun sämmtlich definirt sind, musste es von Wichtigkeit erscheinen, die Beziehungen des durch directes Bromiren aus dem Chinolin entstehenden Dibromchinolins festzustellen. Denn wenn auch von Metzger für das nach La Coste's Methode (Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung von Chinolinchlorhydrat) erhaltene sogen.  $\alpha$ -Dibromchinolin angegeben<sup>1)</sup> ist, dass es mit dem synthetisch dargestellten o-ana-Dibromchinolin identisch sei, so ist einerseits diese Schlussfolgerung eigentlich nur aus den annähernd übereinstimmenden Schmelzpunkten beider Verbindungen hergeleitet, und andererseits stehen der Ableitung dieser Structur sehr schwer wiegende Bedenken entgegen, die jedenfalls eine genaue Revision wünschenswerth machen. — In dem nach der Claus'schen Methode (durch Erhitzen von bromwasserstoffsäurem Chinolindibromid) dargestellten Monobromchinolin ist unzweifelhaft das Bromatom nicht im Benzol-, sondern im Pyridinkern enthalten.

<sup>1)</sup> Ber. 17, 190. Vergl. oben S. 376.

Dass das bei dem nach La Coste zu gewinnenden Monobromchinolin gleichfalls der Fall ist, dass auch dieses  $\gamma$ -Bromchinolin ist, und nicht, wie La Coste verschiedentlich vermuthete, p-Bromchinolin — haben wir zunächst durch eine ausführliche Untersuchung des La Coste'schen Präparates ausser jeden Zweifel gestellt! — Sodann haben wir uns weiter davon überzeugt, dass auch aus dem fertigen  $\gamma$ -Bromchinolin durch weiteres Bromiren nur das nämliche Dibromchinolin entsteht. Diese Weiterbromirung des  $\gamma$ -Bromchinolins haben wir unter den verschiedensten Versuchsbedingungen — Erhitzen des bromwasserstoffsäuren Bibromids, Behandeln des salzsauren Salzes, oder des freien  $\gamma$ -Bromchinolins mit wechselnden Mengen Brom und Wasser im geschlossenen Rohr bei den verschiedensten Temperaturen, Bromiren in Eisessig-, oder in Schwefelsäurehydratlösung — ausgeführt: Immer trat dabei das auffallende Resultat hervor, dass Dibromchinolin nur ausserordentlich schwierig und stets nur in sehr geringer Menge gebildet wird. Wenn Brom einmal auf  $\gamma$ -Bromchinolin weiterwirkt, dann geht die Substitution meist gleich über die erste Phase hinaus, und es entsteht mit Vorliebe, indem bei Einwirkung von 2 Brom auf 1 Bromchinolin ein beträchtlicher Theil des letzteren unverändert bleibt, resp. verharzt, ein

Tribromchinolin, welches, direct gewonnen und noch nicht ganz rein, constant bei  $166^{\circ}$  schmilzt, dessen Schmelzpunkt aber durch fortgesetztes Reinigen auf  $169^{\circ}$  (uncorr.) steigt.

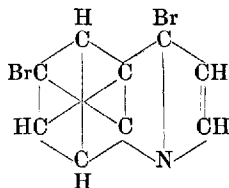
Die vorläufige Angabe von Claus und Tornier<sup>1)</sup>, dass ein Dibromchinolin vom Schmelzp.  $166^{\circ}$  bei dieser Reaction entstehe, findet hiernach ihre Berichtigung. Die, wie gesagt, meist sehr geringen Mengen von Dibromchinolin, die aus dem  $\gamma$ -Bromchinolin, mag man bromiren, wie man will, erhalten werden, sind nur schwierig zu isoliren. Sie werden zunächst meist mit dem Schmelzp.  $124^{\circ}$ – $126^{\circ}$  erhalten und zeigen sich in diesem Zustande sofort mit dem La Coste'schen  $\alpha$ -Dibromchinolin in jeder Hinsicht auf das genaueste übereinstimmend. Mag nun allerdings dieses Dibromchinolin aus dem  $\gamma$ -Bromchinolin durch Weiterbromirung nur in sehr untergeordneter Menge entstehen, jedenfalls ist durch unsere

<sup>1)</sup> Ber. 20, 2872.

Versuche ausser allem Zweifel bewiesen, dass es daraus entsteht! Und dem gegenüber muss die Ableitung der Structur als *o*-ana-Dibromchinolin von vornherein als unwahrscheinlich erscheinen, da sie einen Ortswechsel des  $\gamma$ -ständigen Bromatoms voraussetzt.

In der That ergab eine genauere Untersuchung sowohl des, nach den oben erwähnten Methoden aus  $\gamma$ -Bromchinolin, wie auch des nach La Coste's Methode gewonnenen Dibromchinolins, dass es von dem *o*-ana-Dibromchinolin durchaus verschieden ist. Zunächst stellt sich nach genügender Reinigung der Schmelzpunkt auf 130° (uncorr.) und die Base krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, seideglänzenden Nadeln, die sich unverkennbar in ihrem ganzen Verhalten und in allen Reactionen mit dem aus dem *p*-Bromchinolin durch Weiterbromiren erhaltenen Dibromchinolin als identisch zu erkennen geben. Da diese Verbindung aber mit keiner der nur benzolseitig bromirten Dibromchinoline übereinstimmt, dagegen einerseits aus dem *p*-Bromchinolin, andererseits aus dem  $\gamma$ -Bromchinolin entsteht, so wird man sie wohl mit Recht als

VII. *p*- $\gamma$ -Dibromchinolin:



ansprechen müssen.

Zur Darstellung aus dem *p*-Bromchinolin wird das Dibromadditionsprodukt des Hydrobromates etwa 4—6 Stunden auf 200° erhitzt. Glatt ist jedoch die Reaction auch hier nie, sondern man erhält stets ein Gemenge von unveränderter Monobromverbindung mit Tribromchinolin und Dibromchinolin, in welchem allerdings das Letztere immer die Hauptmasse ausmacht: Zum Theil sind diese Produkte in zolllangen, prachtvollen Nadeln in den Hals des Reactionsgefäßes hinein-sublimirt. Man behandelt Alles zusammen mit Natron, destillirt mit Wasserdampf und zerlegt das nun farblos gewordene Gemisch in salzsaurer Lösung auf bekannte Weise durch fractionirte Fällung in seine Componenten.

Die schönen, bei  $130^{\circ}$  (uncorr.) schmelzenden Nadeln lösen sich in kochender verdünnter Salzsäure oder Essigsäure auf und krystallisiren daraus beim Erkalten wieder unverändert in glänzenden, mehrere Millimeter langen Säulen, welche an der Luft bald undurchsichtig werden. Mit Wasserdampf leicht flüchtig, gut sublimirbar.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus der Lösung in kochender, concentrirter Salzsäure beim Erkalten in farblosen, vierseitigen, fächerförmig gruppirten Prismen, deren Schmelzp.  $185^{\circ}$  ist; sehr leicht durch Wasser, Alkohol oder verdünnte Säuren zersetzlich.

Das salpetersaure Salz ist in concentrirter Salpetersäure recht leicht löslich, bildet farblose Nadeln und Prismen, die bei  $158^{\circ}$  schmelzen.

Das Platindoppelsalz fällt aus der Lösung in concentrirter Salzsäure (ist die Säure verdünnt, so krystallisirt Base mit aus) auf Zusatz von Platinchlorid als hellgelber, metallisch glänzender Niederschlag. Aus alkoholischer Salzsäure erhält man es in kleinen, prismatischen Krystallen, die auf  $300^{\circ}$  erhitzt werden können, ohne zu schmelzen oder sich zu zersetzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,9	20,03 $\frac{0}{10}$ .

Von besonderer Wichtigkeit für die Definition des La Coste'schen Dibromchinolins als p- $\gamma$ -Dibromchinolin ist die Thatsache, dass dieses ein Jodmethylat bildet, während das o-ana-Dibromchinolin, wie oben<sup>1)</sup> hervorgehoben, eine solche additionelle Verbindung nicht einzugehen vermag.

Das Jodmethylat des p- $\gamma$ -Dibromchinolins bildet sich leicht, wenn man die Base mit Jodmethyl etwa 2—3 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf  $120^{\circ}$ — $140^{\circ}$  erhitzt; doch erfolgt die Vereinigung auch allmählich bei niedererer Temperatur. Die Verbindung krystallisirt je nach der Concentration der wässrigen Lösung in bald etwas heller, bald ganz dunkelrothen Prismen. Beim langsamen Krystallisiren entstehen gestreckte, spiessige Krystalle mit nur einer Fläche, die sich zur krystallographischen Bestimmung kaum eignen dürften. Doch konnte die Auslöschung bestimmt, und wenigstens in dieser Hinsicht für

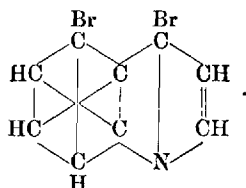
<sup>1)</sup> S. 376.

die Jodmethylate der auf die 3 verschiedenen Weisen erhaltenen Dibromchinoline vollkommene Uebereinstimmung nachgewiesen werden. Das Jodmethylat schmilzt nicht; bei höherer Temperatur verdampft es unter Zerlegung. In kaltem Alkohol, auch in kaltem Wasser ist es nur wenig löslich.

	Berechnet:	Gefunden:
J	29,6	29,2 %.

Die Nitroderivate des p- $\gamma$ -Dibromchinolins werden eben noch untersucht.

### VIII. ana- $\gamma$ -Dibromchinolin:



Nachdem die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen, dass die Bromirung des Chinolins immer nur in  $\gamma$ -Stellung eintritt, und dass auch, wenn man p-Bromchinolin weiter bromirt, das neu eintretende Brom in die  $\gamma$ -Stellung tritt, festgestellt waren, lag der Gedanke nahe, dass überhaupt, zunächst in die auf der Benzolseite bromirten Chinoline ein weiter eingeführtes Bromatom immer in die  $\gamma$ -Stelle treten möchte, ja, dass dies vielleicht unter allen Umständen erfolgen möchte, so lange die  $\gamma$ -Stelle noch nicht durch Brom besetzt ist. Für das ana-Bromchinolin haben wir bereits die Richtigkeit dieser Speculation bestimmt nachweisen können, denn zu demselben Dibromchinolin, welches nach der Claus'schen Methode aus dem ana-Bromchinolin entsteht, sind Claus und Decker<sup>1)</sup> auch von dem  $\gamma$ -Bromchinolin aus gelangt, indem sie dieses nitrirten und die Nitrogruppe dann in der üblichen Weise durch Brom ersetzen. Die nachfolgenden Angaben sind sämmtlich an Präparaten der einen wie der anderen Herkunft controllirt.

Das ana- $\gamma$ -Dibromchinolin krystallisirt aus Alkohol in langen, zarten, perlmutterglänzenden, meist büschelförmig

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 39, 301.

gruppirten Nadeln, die bei  $86^{\circ}$  (uncorr.) schmelzen. Sie sublimiren sehr leicht und verdunsten leicht mit Alkohol und Wasser. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform etc. auf und auch in heissem Wasser sind sie ziemlich löslich. Dieses Dibromchinolin ist von den bis jetzt bekannten, welche ein Bromatom in  $\gamma$ -Stellung haben, das mit der ausgesprochensten Basicität.

Das salzsaure Salz krystallisirt in charakteristischen, glänzenden Tafeln des rhombischen Systems (von Stuhlmann gemessen). Das Salz ist ziemlich beständig, wird wenigstens durch verdünnte Säuren gewöhnlicher Concentration noch nicht, freilich aber sofort durch Wasser zersetzt. Der Schmelzpunkt ist  $183^{\circ}$  (uncorr.)

Das Platindoppelsalz krystallisirt in gelben, derben, sechsseitigen Prismen, die kein Krystallwasser enthalten und auch gegen mässig verdünnte Säuren beständig sind, von Wasser aber sofort zersetzt werden.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,9	19,7 %.

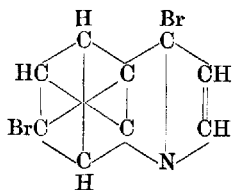
Das Nitrat entsteht aus der Lösung der Base in mässig verdünnter Salpetersäure und krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, schönen vierseitigen Tafeln, welche bei  $147^{\circ}$  (uncorr.) schmelzen. Auch ein Sulfat kann krystallisirt erhalten werden.

Das ana- $\gamma$ -Dibromchinolin-Jodmethylat entsteht leicht, auch bei gewöhnlicher Temperatur, durch Vereinigung der Componenten. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser und in Alkohol bedeutend weniger löslich. Beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung krystallisiren aus langen, rothen Strahlen bestehende Büschel, die nach einiger Zeit zu einem Haufwerk von kleinen, aber schön ausgebildeten Oktaëdern, resp. Pyramidenwürfeln zerfallen. Beim Erhitzen tritt erst gegen  $250^{\circ}$  Schwärzung ein, bei  $253^{\circ}$  erfolgt Schmelzen.

Durch Umsetzung mit Chlorsilber entsteht aus dem Jodmethylat das Chlormethylat, das, wie alle die analogen Chlormethylate, in farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Für das Chlormethylat des ana- $\gamma$ -Dibromchinolins ist nur das Chlorplatinat wegen seiner Krystallform erwähnenswerth: gelbe, sechsseitige Tafeln mit je 3 symmetrischen kleinern und grössern Seiten.

Auch für das ana- $\gamma$ -Bromchinolin hat die Nitrirung noch nicht abgeschlossen werden können.

IX. m- $\gamma$ -Dibromchinolin:



Diese Verbindung ist aus dem m-Bromchinolin in der üblichen Weise durch Erhitzen des Hydrobromatdibromids erhalten; dann nach der gewöhnlichen Methode durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, und durch fractionirtes Fällen der Auflösung in Salzsäure vom unverändert gebliebenen m-Bromchinolin und von den höherbromirten Produkten befreit. Die Base im reinen Zustand krystallisirt aus alkoholischer Lösung in farblosen, derben, schönen Rhomboëdern, welche, so lange sie noch von der Lösung eingehüllt sind, das Licht elegant brechen, an der Luft aber bald undurchsichtig werden und den Glanz verlieren. Aus Aether oder Chloroform scheiden sich je nach der Schnelligkeit des Verdunstens ausgebildete Rhomboëder oder kleine, farblose Prismen ab. Durch diese Formen unterscheidet sich das m- $\gamma$ -Dibromchinolin ganz charakteristisch von allen seinen bis jetzt bekannten Isomeren. Da es also auch mit keinem der, nur benzolseitig bromirten, 6 Dibromchinoline identisch sein kann, so ist mit aller Sicherheit der Nachweis geliefert, dass das zweite Bromatom in die Pyridinseite für Wasserstoff eingetreten ist, und man kann es wohl als mehr, als wahrscheinlich ansehen, dass, wie die oben gegebene Formel ausdrückt, die  $\gamma$ -Stellung die besetzte sein möchte! Den absoluten Beweis dafür hoffen wir durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat liefern zu können, insofern wir dabei dieselbe Brompyridindicarbonsäure zu erhalten hoffen, welche bei der Oxydation des  $\gamma$ -Bromchinolins entsteht.

Mit Wasserdämpfen geht auch das m- $\gamma$ -Dibromchinolin leicht über, und ebenso sublimirt es unzersetzt. Sein Schmelzpunkt ist 126°—127° (uncorr.)

	Berechnet:	Gefunden:
Br	55,7	55,5 %.

Das salzsaure Salz ist ausgezeichnet durch seine geringe Löslichkeit. Will man die Base in concentrirter Salzsäure lösen, so überziehen sich die einzelnen Kryställchen schnell mit dem schwerlöslichen Salz, und man muss schon einige Zeit schütteln und kochen, um eine vollständige Lösung zu erzielen. Das Salz bildet nur sehr kleine und undeutliche Krystalle, meistens körnige Ausscheidungen, die sich erst unter dem Mikroskop als krystallisirt erkennen lassen. Es gehört zu den unbeständigeren Salzen, insofern es auch schon durch verdünnte Säuren zersetzt wird, ja beim Liegen an der Luft zerfällt.

Das salpetersaure Salz ist etwas beständiger und bedeutend leichter löslich; es krystallisirt in farblosen Prismen, die bei 178° schmelzen.

Das Platindoppelsalz scheidet sich, je nach der Concentration der salzsauren Lösung, aus der es mit Platinchlorid gefällt wird, entweder sofort, oder erst nach einiger Zeit aus, im ersteren Fall als fleischfarbiges Krystallpulver, im letzteren Fall in Form von hellorangefarbenen, kleinen Prismen. Das Salz kann bis auf 310° erhitzt werden, ohne sich zu verändern; in höherer Temperatur schwärzt es sich und zerfällt vollständig. Es ist in heisser concentrirter Salzsäure ziemlich leicht löslich; durch Wasser wird es sofort zersetzt, auch durch verdünnte Säuren. Wendet man zur Darstellung nicht genügend concentrirte Salzsäure an, so krystallisirt beim Erkalten ein Gemisch des Platindoppelsalzes und der Base aus.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,9	19,72 %.

Das Jodmethylat des m- $\gamma$ -Dibromchinolins bedarf zu seiner Bildung mehrstündigen Erhitzens der Ingredientien im geschlossenen Rohr auf 130°—140°. Es bildet eine hellgelbe, krystallinische Masse, die auch von kochendem Wasser nur schwer aufgenommen wird, und sich auch aus dieser Lösung beim Erkalten wieder als hellgelber, pulveriger Niederschlag ausscheidet, der unter dem Mikroskop kleine Nadeln erkennen lässt. — In Alkohol ist die Verbindung noch schwerer löslich, und auch aus dieser Lösung nicht in deutlicherem Krystall-



zustand zu erhalten. Bei 271° (uncorr.) schmilzt das Jodmethylat zu einer gelben Flüssigkeit.

	Berechnet:	Gefunden:
J	29,6	29,45 %.

Das letzte, ein  $\gamma$ -ständiges Bromatom enthaltende Dibromchinolin, das o- $\gamma$ -Dibromchinolin wird voraussichtlich aus dem o-Bromchinolin auf dem Wege der einfachen Bromirung erhalten werden; und es ist ja in einem vorläufigen Versuch von Claus und Tornier<sup>1)</sup> schon der Gewinnung dieses Präparates näher getreten worden. Allein seitdem wir bei den beschriebenen Versuchen festgestellt haben, dass die Bromirungsreactionen nicht glatt verlaufen, und dass man schon beträchtlichere Mengen des Ausgangsmaterials in die Reaction einführen muss, um das gewünschte Dibromchinolin rein und sicher von den Nebenprodukten getrennt erhalten zu können, da trat wieder die Schwierigkeit der Beschaffung der nöthigen Menge Ausgangsmaterial, nämlich o-Bromchinolin, entgegen.

In Gemeinschaft mit Hrn. Schöller hat der Eine von uns ununterbrochen die Versuche fortgesetzt, eine wenigstens nicht gar zu theure und einigermaßen ergiebige Methode zur Gewinnung von o-Bromchinolin aufzufinden, und es scheint uns das endlich gelungen zu sein dadurch, dass wir weder von reinem o-Bromnitrobenzol, noch von reinem o-Bromanilin auszugehen suchen, sondern dass wir das Gemenge der beiden (p- und o-)Bromaniline direct in die Bromchinoline umwandeln und dann erst p-Bromchinolin und o-Bromchinolin isoliren. Dieses letztere ist allerdings nicht so ganz leicht und einfach; aber dieser Weg des Arbeitens bietet noch einen anderen nicht zu unterschätzenden Vortheil. Während nämlich reines o-Bromanilin beim Verarbeiten im Skraup'schen Process regelmässig sehr grosse Verluste des theuren Materials durch Verharzen verursacht, tritt diese Verharzung für Gemische von p- und o-Bromanilin bei sorgfältigem Arbeiten fast ganz zurück, so dass das Ausnutzen des vorhandenen o-Bromanilins ein viel vollständigeres ist. — In analoger Weise habe ich auch die Darstellung grösserer Mengen o-Chlorchinolin Hrn. Wolfsohn in Angriff nehmen lassen.

<sup>1)</sup> Ber. 20, 2877.