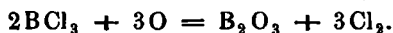


Schliesslich haben wir durch ein Gemisch von Chlorbor und Sauerstoff anhaltend elektrische Funken schlagen lassen. Es erfolgte dadurch allerdings lebhaftere Einwirkung, indem freies Chlor in grosser Menge entwich, während sich viel Borsäureanhydrid absetzte, aber Boroxychlorid entstand auch hier nicht. Es wurde unter Einwirkung des elektrischen Funkens einfach Chlor durch Sauerstoff verdrängt:



Aachen, den 2. April 1881.

### 173. W. La Coste: Ueber Bromderivate des Chinolins.

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

(Eingegangen am 4. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Bromderivaten des Chinolins war bisher ausser einem von Weidel <sup>1)</sup> aus Chinolsäure dargestellten bei 88° schmelzenden Hexabromchinolin nur ein Tribromchinolin näher bekannt, das Lubavin <sup>2)</sup> durch Einwirkung von Bromdämpfen auf Chinolin, sowie neben einem nicht näher untersuchten Tetrabromchinolin durch längeres Erhitzen von Chinolinsulfosäure mit Brom auf 100° erhielt. Brom soll nach seinen Angaben auf Chinolin oder dessen Lösung in Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, aber nur unkrystallisirte Produkte liefern; ich habe die Einwirkung von Brom auf Chinolinchlorhydrat näher untersucht und ausser den von Lubavin dargestellten höher gebromten Chinolinen auch ein Mono- und Dibromchinolin erhalten.

Versetzt man eine verdünnte Lösung von salzsaurem Chinolin mit Bromwasser, so entsteht ein gelbbrauner Niederschlag in reichlicher Menge (wahrscheinlich ein Additionsprodukt), dessen Zusammensetzung ich bis jetzt nicht mit Sicherheit feststellen konnte, weil derselbe sehr unbeständig ist und leicht Brom abgibt.

Fügt man zu einer concentrirten Lösung von Chinolinchlorhydrat tropfenweise Brom, so wirkt dieses sehr lebhaft unter starker Erhitzung ein und es sammelt sich unter einer kaum gefärbten wässrigen Flüssigkeit ein dunkel rothbraunes Oel, das bei Anwendung gleicher Moleküle Brom und Chinolinsalz nach dem Erkalten zuweilen ganz oder theilweise unter Bildung eines unbeständigen Additionsproduktes krystallinisch erstarrt. Beim Erhitzen im Wasserbade ist keine nennenswerthe Veränderung zu bemerken, erhitzt man dagegen die Chinolinsalzlösung mit Brom im Verhältniss gleicher Moleküle im

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 173, 95.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 316 u. 318.

zugeschmolzenen Rohr auf etwa  $180^{\circ}$ , so resultirt eine homogene, durchsichtige, hell rothbraun gefärbte Lösung, die eine grosse Menge Bromwasserstoffsäure enthält und bei längerem Stehen fast vollständig zu einer krystallinischen Masse erstarrt; der Druck im Rohre ist nur ein geringer. Man erwärmt das Reaktionsprodukt am Besten mit Wasser und verdünnter Salzsäure, welche unverändertes Chinolin, Mono- und Dibromchinolin, sowie einen Theil des entstandenen Tribromchinolins lösen, während die grössere Menge des letzteren sammt den höher gebromten Produkten als brauner, krystallinischer Rückstand hinterbleibt. Die durch genässtes Papier filtrirte Lösung wird mit Wasser verdünnt, wodurch fast alles Tribromchinolin sowie etwas von der Diverbindung in krystallinischen Flocken gefällt wird und das Filtrat sodann mit Aether ausgeschüttelt, der Dibromchinolin fast vollständig und nur Spuren der Monoverbindung aufnimmt. Aus der mittelst des Scheidetrichters getrennten wässrigen Lösung fällt man durch Natronlauge Chinolin und Monobromchinolin; durch fraktionirte Destillation lassen sich beide nicht trennen, wohl aber gelingt dies leicht, durch Behandeln des Gemisches der beiden Basen mit heisser Weinsäurelösung, die nur das Chinolin unter Bildung eines in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem reichlich löslichen und daraus leicht in farblosen Nadeln krystallisirenden Salzes löst, während die Monobromverbindung ohne Veränderung beim Filtriren durch ein genässtes Filter als Oel auf diesem hinterbleibt. Man löst dasselbe in warmer verdünnter Salzsäure, entfärbt die meist dunkel gefärbte Lösung mit Thierkohle und erhält beim Verdunsten über Schwefelsäure gelblich gefärbte Krystalle von:

Chlorwasserstoffsäurem Monobromchinolin  $C_9H_6BrN.HCl$ .

Das Salz krystallisirt in meist gut ausgebildeten, anscheinend monoklinen, luftbeständigen Säulen, die häufig einen Durchmesser von 5—8 mm und darüber besitzen. In Wasser sind dieselben leicht zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit löslich; eine dabei auftretende geringe milchige Trübung verschwindet auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure; beim Erhitzen auf dem Platinblech verdampfen die Krystalle unter lebhafter Rotation ohne zu schmelzen. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet für $C_9H_6BrN.HCl$	Gefunden
$C_9$	44.17	44.44 pCt.
$H_7$	2.87	3.02 -
Br	32.72	32.70 -
N	5.72	5.71 -
Cl	14.52	14.65 -
	<hr/> 100.00.	

Natronlauge fällt aus der Lösung der Krystalle das Monobromchinolin als gelbliches Oel von schwachem, chinolinähnlichem Geruch, das in der Nähe von  $270^{\circ}$  ohne Zersetzung siedet.

In Jodmethyl löst sich die Base leicht auf; die Lösung trübt sich schon nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und scheidet allmählig krystallinische Flocken aus. Erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr auf  $100^{\circ}$ , so erstarrt die Lösung vollständig zu einer gelbbraunen blättrig krystallinischen Masse, die in heissem Wasser leichter als in heissem Alkohol löslich ist. Beim Erkalten krystallisirt das Additionsprodukt in goldgelben Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren und Kochen mit Thierkohle nur wenig heller gefärbt erscheinen. Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht der Formel  $C_9H_6BrN \cdot CH_3 \cdot J$ .

	Berechnet	Gefunden
J	36.28	36.04 pCt.

In der salzsauren Lösung des Monobromchinolins bringt Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag hervor, der sich in heissem Wasser löst und daraus in feinen, orangerothern Nadeln krystallisirt. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel:  $[C_9H_6BrNHCl]_2PtCl_4$ .

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.84	23.75

Das Dibromchinolin  $C_9H_5Br_2N$  bildet aus heissem, verdünntem Alkohol krystallisirt, eine aus feinen, verfilzten Nadelchen bestehende lockere Masse; aus verdünnter Salzsäure oder besser aus heisser verdünnter Essigsäure krystallisirt es in ziemlich grossen glänzenden Nadeln, die nicht ganz constant bei  $124-126^{\circ}$  schmelzen und ohne Zersetzung flüchtig sind. In Aether ist das Dibromchinolin bedeutend leichter löslich als die Triverbindung. Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

	Berechnet für $C_9H_5Br_2N$	Gefunden
N	4.88	5.12 pCt.
Br	55.75	56.00 -

Eine Lösung des Dibromchinolins in verdünnter Salzsäure giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag; versetzt man dagegen eine alkoholische etwas Salzsäure enthaltende Lösung desselben mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid, so erhält man einen hellgelben, metallisch glänzenden, in Aether unlöslichen Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel  $[C_9H_5Br_2N \cdot HCl]_2PtCl_4$  entspricht.

	Berechnet	Gefunden
Pt	20.03	20.05 pCt.

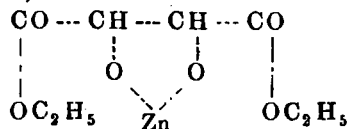
In Wasser ist das Platinsalz unlöslich, beim Erhitzen damit zerfällt es, indem Platinchlorid in Lösung geht, während farbloses Dibromchinolin hinterbleibt, das an seinem Schmelzpunkt und der Löslichkeit in Aether leicht zu erkennen ist.

Die weitere Untersuchung dieser Körper wird fortgesetzt werden. Aachen, im April 1881.

174. E. Mulder und H. G. L. van der Meulen: Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf Weinsäureäthyl.

(Eingegangen am 5. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach den vergeblichen Bestrebungen zur Darstellung von Dinatriumweinsäureäthyl, und als sogar Mononatriumweinsäureäthyl nicht rein erhalten werden konnte, wurde der Entschluss gefasst, zu versuchen, die zwei Wasserstoffatome der beiden Hydroxylgruppen von Weinsäureäthyl durch das bivalente Zink zu ersetzen. Zu diesem Zweck wurde Weinsäureäthyl aufgelöst in Aether (wasserfrei) und unter Abkühlung in einem Strom von Kohlensäure liess man langsam, stets schüttelnd, Zinkäthyl zufließen. Das letztere wurde nach der ausgezeichneten Methode von Gladstone dargestellt, und im Anfang die Ausbeute empirisch bestimmt. Das angewandte Verhältniss war ungefähr folgendes: 8 g Weinsäureäthyl, 5 g Zinkäthyl und 30 g Aether. Die Einwirkung war sehr heftig; jeder Tropfen Zinkäthyl verursachte ein Zischen. Die Analysen des Produktes liessen zu wünschen übrig, wesshalb das Verfahren etwas abgeändert wurde, indem man erst das Zinkäthyl in Aether auflöste (natürlich im Kohlensäurestrom) und hierzu langsam Weinsäureäthyl zufließen liess, durch einen Trichter, dessen Stiel in den Kork, der zum Verschluss des Kolbens diente, worin die Reaktion stattfand, eingepasst war. In dieser Weise geht die Einwirkung sehr allmählig unter Gasentwicklung (Aethan) vor sich. Im Anfang flüssig, wurde das ganze erst nach Zusatz von allem Weinsäureäthyl gallertähnlich. Der Kolben wurde nach der Reaktion geschlossen und einige Zeit sich selbst überlassen; nachher wurde die Masse mit Aether auf ein Filter gebracht und damit ausgewaschen. Nach dem Trocknen zeigt sich die Verbindung als eine schneeweisse, amorphe, äusserst zerstäubliche Substanz.



fordert:

Kohlenstoff 35.6      Wasserstoff 4.4      Zink 24.1.