

zu unterwerfen und sind einstweilen noch mit der Reindarstellung desselben beschäftigt, indess sehen wir uns durch die Mittheilung des Herrn H. Brunner (Heft II, 174), welcher aus Nitrobenzol und Resorcin bei Gegenwart von Schwefelsäure und Chlorzink eine unseren Farbstoffen vollkommen ähnliche Verbindung erhielt, zu dieser einstweiligen Veröffentlichung veranlasst. —

Stuttgart, den 23. Februar 1882.

Chem. technol. Laboratorium des Polytechnikums.

108. W. La Coste: Zur Kenntniss der Halogenderivate des Chinolins.

(Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.)

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

Da die direkte Darstellung des Mono- und Dibromchinolins durch Bromiren von salzsaurem Chinolin sehr umständlich und zeitraubend ist, und überdies wegen der gleichzeitig, selbst bei Anwendung eines Ueberschusses an Chinolinsalz in grosser Menge entstehenden, höher bromirten Produkte nur eine schlechte Ausbeute liefert, so war ich schon seit einiger Zeit damit beschäftigt, eine vortheilhaftere Methode zur Gewinnung der beiden Bromchinoline und entsprechender Chlorverbindungen ausfindig zu machen und habe dieselbe auch in einer geeigneten Abänderung des von Skraup zur Darstellung des Chinolins angegebenen Verfahrens gefunden.

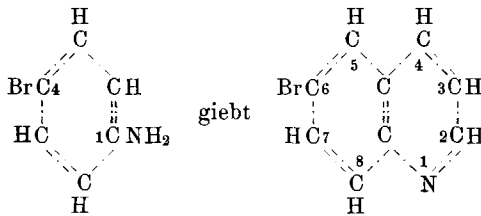
Die Untersuchung der auf diese Weise erhaltenen Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen, eine in Heft 3 dieser Berichte erschienene Abhandlung von Friedländer und Ostermaier: Ueber Carbostyryl und ein aus diesem dargestelltes Monochlorchinolin veranlasst mich jedoch, schon jetzt meine in dieser Richtung angestellten Versuche mitzutheilen.

Wird *p*-Bromanilin, wie man es durch Bromiren einer kalten, verdünnten wässrigen Lösung von Acetanilid erhält, mit *p*-Bromnitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure am aufwärts gerichteten Kühler erhitzt, so tritt zwar nach einiger Zeit eine lebhaftere Reaktion ein, in dem erhaltenen Einwirkungsprodukt findet sich jedoch nur eine sehr geringe Menge Bromchinolin. Da das Bromnitrobenzol im Verlauf der Reaktion zum grössten Theil in den Hals des Kolbens und in den Kühler sublimirt, und dadurch der Zersetzung entgeht, so suchte ich dem durch Anwendung von Nitrobenzol an Stelle von Bromnitrobenzol vorzubeugen, obwohl auf diese Weise ein chinolinhaltiges Produkt zu

erwarten stand. Es zeigte sich jedoch, dass trotz der Verwendung von Nitrobenzol nur Bromchinolin und keine Spur von Chinolin entstanden war. Dieses auffallende Verhalten ist geeignet, den bei der Entstehung des Chinolins verlaufenden Process aufzuklären, denn es ergibt sich daraus als sehr wahrscheinlich, dass bei der Chinolinbildung in erster Linie nur das Anilin, beziehungsweise seine Derivate in Betracht kommen, während die Nitroverbindung erst in zweiter Linie zur Oxydation des bei der Wechselwirkung von Anilin und Glycerin bei Gegenwart von Schwefelsäure auftretenden Wasserstoffs Verwendung findet.

Wie aus einer Reihe in dieser Richtung angestellter Versuche hervorgeht scheint diese vereinfachte Methode zur Darstellung von Chinolinderivaten allgemeiner Anwendung fähig, was von einigem praktischen Interesse ist, weil die Darstellung complicirt zusammengesetzter Nitroverbindungen mit bestimmter Stellung der Gruppen oft eine schwierige Aufgabe ist.

Zur Darstellung des Bromchinolins wurden 86 g Bromanilin mit der entsprechenden Menge Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol vorsichtig erhitzt, bis die ziemlich stürmisch verlaufende Reaktion einzutreten begann, die später durch gelindes Erhitzen zu Ende geführt wurde. Aus dem mit Wasser verdünnten Reaktionsprodukt wurde zunächst durch Destillation das unveränderte Nitrobenzol entfernt, wobei zuletzt eine im Kühler krystallinisch erstarrende Masse überging, die sich als Dibromchinolin erwies, dessen Entstehung auf einen Gehalt des *p*-Bromanilins an Dibromanilin zurückzuführen ist. Als mit den Wasserdämpfen nichts mehr überdestillirte, wurde der Destillationsrückstand alkalisch gemacht und das abgeschiedene Monobromchinolin mit Hilfe eines lebhaften Dampfstromes übergetrieben; die so erzielte Ausbeute war eine sehr günstige, sie betrug etwa 70 g an reinem Monobromchinolin. Nach dem Entwässern mit Kalihydrat siedet es constant bei 276—278°; der Siedepunkt des durch Bromiren von Chinolin erhaltenen Productes wurde etwas niedriger, bei etwa 270° gefunden. In dem aus *p*-Bromanilin erhaltenen Bromchinolin muss seiner Entstehung nach das Brom dem Stickstoff gegenüber die Stellung 1 : 6 einnehmen:



In der verdünnten salzsauren Lösung der Base bringt Platinchlorid einen aus feinen Nadelchen bestehenden, flockig krystallinischen Niederschlag hervor, der beim Trocknen bei 100—105° 4.34 pCt. H₂O verliert; ein Salz von der Zusammensetzung (C₉H₆BrN · HCl)₂PtCl₄ + 2H₂O würde 4.16 pCt. H₂O verlangen. Die Platinbestimmung im getrockneten Salz ergab:

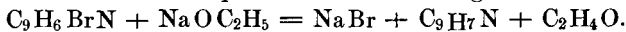
	Gefunden	Berechnet für (C ₉ H ₆ BrNHCl) ₂ PtCl ₄
Pt	23.60	23.82 pCt.

Beim Verdunsten der Lösung des salzsauren Bromchinolins erhält man das Salz in kleinen Nadeln, während sich die durch Bromiren von Chinolin entstehende Verbindung leicht in grossen Krystallen erhalten lässt.

Das Brom ist in diesem Bromchinolin sehr fest gebunden und lässt sich beim Erhitzen mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur nicht durch Aethoxyl ersetzen; erhitzt man stärker auf 160—170°, so erfolgt zwar Umsetzung, doch entsteht dabei nicht der Aethyläther des Oxychinolins, sondern es wird Chinolin zurückgebildet. Eine Platinbestimmung in dem aus demselben dargestellten bei 100—105° getrockneten Platindoppelsalz lieferte:

	Gefunden	Berechnet für (C ₉ H ₇ NHCl) ₂ PtCl ₄
Pt	29.28	29.44 pCt.

Gleichzeitig entstehen bei dieser Reaktion harzartige Produkte in beträchtlicher Menge, aus denen ich jedoch bis jetzt noch keine fassbare Substanz habe isoliren können. Da diese Körper jedoch auf Platin und Silbersalze reducirend wirken, so dürfte die Entstehung derselben wohl auf die Bildung von Aldehyd, beziehungsweise von Condensationsprodukten desselben zurückzuführen sein; die Reaktion würde dann verlaufen entsprechend der Gleichung:



Das vorerwähnte Dibromchinolin, welches ich neben Monobromchinolin erhalten habe, krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln, die unzersetzt flüchtig sind und bei 100—101° schmelzen, während die durch Einwirkung von Brom auf Chinolin erhaltene Verbindung bei 124—126° schmilzt. Das aus der alkoholischen Lösung der Substanz auf Zusatz von Platinchlorid sich ausscheidende Platindoppelsalz entspricht der Formel: (C₉H₅Br₂NHCl)₂PtCl₄

	Gefunden	Berechnet
Pt	20.22	20.01 pCt.

In der für das Bromchinolin angegebenen Weise lässt sich aus Parachloranilin unter Anwendung von Nitrobenzol leicht ein Monochlorchinolin¹⁾ (Benzchlorchinolin, nach der von Skraup einge-

¹⁾ Also ein Isomeres der von Friedländer und Ostermaier dargestellten Verbindung.

führten Bezeichnungsweise) mit der Stellung 1:6 darstellen und die Ausbeute ist ebenfalls eine sehr befriedigende, denn 19 g $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH_2 \\ Cl \end{array} \right. (4)$ lieferten nahezu das gleiche Gewicht von reinem Monochlorchinolin. Dasselbe ist eine bei 256° siedende Flüssigkeit von schwachem, aromatischem Geruch, die unmittelbar nach der Destillation farblos ist, sich aber rasch gelb und nach einigem Stehen braun färbt. Mit verdünnter Salzsäure bildet es ein in Wasser sehr leicht lösliches Salz, das in feinen, farblosen Nadeln krystallisiert; die verdünnte Lösung desselben giebt auf Zusatz von Platinchlorid einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $(C_9H_6ClN \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ entspricht:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	4.71	4.63 pCt.

Die Platinbestimmung in dem bei $100-105^{\circ}$ getrocknetem Salz ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_6ClNHCl)_2PtCl_4$
Pt	26.50	26.69 pCt.

Mit Jodmethyl vereinigt sich das Chlorchinolin schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen auf 100° zu einer gelben, krystallinischen Masse, die in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich ist und aus dieser Lösung durch Aether ausgefällt werden kann. Die Verbindung zeigt bei weitem nicht das ausgezeichnete Krystallisationsvermögen des Bromchinolinmethyljodids, denn beim Verdunsten der wässrigen oder alkoholischen Lösung erhält man sie nur in hellgelben, krystallinischen Krusten, die auf dem Platinblech erhitzt unter Zersetzung schmelzen; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel des Chlorchinolinmethyljodids $C_9H_6ClN \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ J \end{array} \right.:$

	Gefunden	Berechnet
J	41.44	41.57 pCt.

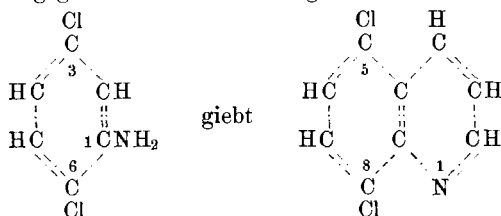
Durch Behandeln seiner wässrigen Lösung mit frisch gefälltem Chorsilber geht das Jodid leicht in das Chlorid über, das mit Platinchlorid eine orangegelbe, krystallinische Doppelverbindung von Chlorchinolinmethylplatinchlorid $(C_9H_6ClNCH_3Cl)_2PtCl_4$ liefert:

	Gefunden	Berechnet
Pt	25.47	25.62 pCt.

Um festzustellen, ob sich bei der Darstellung von Substitutionsprodukten des Chinolins das Nitrobenzol allgemein an Stelle der entsprechenden Nitroverbindungen benutzen lässt, habe ich eine Reihe von Versuchen begonnen (mit deren Durchführung ich gegenwärtig noch beschäftigt bin) und bis jetzt sehr günstige Resultate erzielt.

Einige der auf die genannte Weise erhaltenen Chinolinverbindungen mögen vorläufig an dieser Stelle Erwähnung finden.

Paradichlorbenzol wurde in Dichloranilin und dieses durch Erhitzen mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure in Dichlorchinolin übergeführt, in dem sich seiner Entstehung zu Folge die Chloratome dem Stickstoff gegenüber in der Stellung 5:8 befinden müssen:



Die Verbindung bildet, aus Alkohol krystallisirt, kurze, concentrisch vereinigte, farblose Nadeln, die bei $92-93^{\circ}$ schmelzen und beim Erhitzen unzersetzt flüchtig sind; aus Aether, in dem die Verbindung ebenso wie in Alkohol leicht löslich ist, scheidet sich das Dichlorchinolin bei langsamem Verdunsten in farblosen, langen, schmalen Tafeln aus.

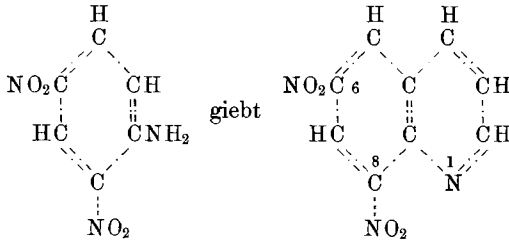
Ein isomeres Dichlorchinolin wurde aus dem durch Einwirkung von Chlor auf Acetanilid entstehenden Dichloranilin gewonnen; dasselbe ist in Alkohol schwerer löslich als das vorherbeschriebene, und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel leicht in langen, feinen, farblosen Nadeln, die bei $103-104^{\circ}$ schmelzen. Von beiden Verbindungen wurden die durch Platinchlorid aus alkoholischer Lösung ausgefällten Platindoppelsalze analysirt, deren Zusammensetzung der Formel $(C_9H_5Cl_2NHCl)_2PtCl_4$ entspricht:

Pt	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
	24.29	24.18	24.41 pCt.

Dinitrochinolin. Da bei der grossen Beständigkeit des Chinolins die Darstellung eines Dinitroderivates durch Einwirkung von Salpetersäure voraussichtlich nur schwer durchführbar sein wird, so war es von einigem Interesse, festzustellen, ob Nitroderivate des Anilins in gleicher Weise wie die Halogenderivate mit Glycerin und Schwefelsäure reagieren und so auf indirectem Wege die Darstellung mehrfach nitrirter Chinoline ermöglichen. Das zu diesem Versuche verwendete Dinitranilin wurde durch Erhitzen von Bromdinitrobenzol $C_6H_5 \leftarrow \begin{matrix} Br \\ (NO_2)_2 \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (2.4) \end{matrix}$ mit alkoholischem Ammoniak dargestellt. Beim Erhitzen der Verbindung mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol verläuft die Reaktion genau wie bei den andern Anilinderivaten; zur Gewinnung des entstandenen Dinitrochinolins wird aus dem Reaktionsprodukt zunächst unverändertes Nitrobenzol abdestillirt und dann der

beim Verdünnen des Rückstandes mit viel Wasser sich ausscheidende, braunschwarze Niederschlag unter Anwendung von Thierkohle mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dann die Verbindung in langen, feinen, glänzenden, braunen Nadeln, die bei 149—150° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen auf dem Platinblech schwach verpuffen.

Die beiden Nitrogruppen müssen der Bildung entsprechend dem Stickstoff gegenüber die Stellung 6:8 einnehmen.

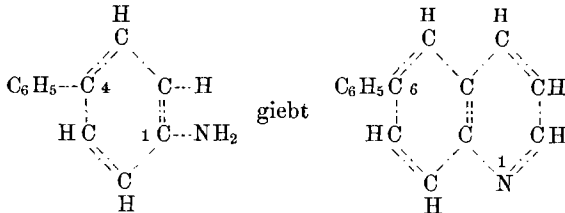


Die Analyse der Verbindung lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5(NO_2)_2N$
C	49.05	49.31 pCt.
H	2.55	2.28 »
N	18.80	19.17 »

Auch Mononitroderivate des Chinolins werden sich sicher auf diese Weise leicht erhalten lassen.

Phenylchinolin: Diese Verbindung wurde aus Paraamidodiphenyl, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 (1) \\ \text{C}_6\text{H}_5 (4) \end{matrix}$, in der gleichen Weise wie die übrigen Derivate dargestellt; das Reaktionsprodukt wird nach dem Verjagen des Nitrobenzols alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt, und der beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand aus Petroleumäther umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise das Phenylchinolin in farblosen, zu Rosetten vereinigten, rhombischen Tafeln, die bei 108 bis 109° schmelzen; mit den Wasserdämpfen ist die Verbindung nicht flüchtig, bei hoher Temperatur ist sie jedoch anscheinend ohne Zersetzung destillirbar. Der Entstehung zu Folge nimmt im Phenylchinolin der C_6H_5 -Rest dem Stickstoff gegenüber die Stelle 6 ein:



Die Analyse der Verbindung lieferte folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6(C_6H_5)N$
C	87.82	87.80 pCt.
H	5.63	5.36 »

In verdünnter Salzsäure ist das Phenylchinolin leicht löslich, das entstandene Salz krystallisirt aber nicht, sondern hinterbleibt beim Verdunsten als harzartige Masse; in der wässrigen Lösung des Salzes bringt Platinchlorid einen gelben Niederschlag hervor, der sich in heissem Wasser löst und sich beim Erkalten als orangegelbes, krystallinisches Pulver ausscheidet von der Zusammensetzung:



	Gefunden	Berechnet
Pt	23.84	24.00 pCt.

Auch ein Oxychinolin wurde nach dieser Methode dargestellt, doch sind die Versuche mit demselben noch nicht zum Abschluss gelangt.
Aachen, März 1882.

109. A. Bernthsen und G. Friese: Ueber normale Dithiurethane.

(Eingegangen am 6. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

Vorbemerkung von A. Bernthsen. Die soeben erschienene Mittheilung von W. Will¹⁾ über die Jodkalkylverbindungen des Thio-carbanilids streift sehr nahe eine von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Friese unternommene Untersuchung über die Constitution der Thio- und Dithiocarbaminsäuren und der Thioharnstoffe, über welche ich noch nicht berichtet habe, weil ich glaubte, in früheren Publikationen²⁾ genügend angedeutet zu haben, dass ich mich mit der genannten Frage beschäftige.

An sich sind mir W. Wills Untersuchungen³⁾ recht willkommen, weil sie völlig auf den von H. Klinger und mir⁴⁾, sowie von mir⁵⁾ geschaffenen Grundlagen⁶⁾ weiterbauen und nach von mir schon an-

¹⁾ Diese Berichte XV, 338; vergl. XIV, 1485.

²⁾ Diese Berichte XII, 576; Verhandl. des naturhistor. Vereins zu Heidelberg, N. F. Bd. III, Heft 1, pag. 7.

³⁾ Vergl. auch Rathke, diese Berichte XIV, 1774.

⁴⁾ Dasselbst X, 492; XII, 576.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm., Bd. 184, 192, 197; Habilitationsschrift; Heidelberg 1878.

⁶⁾ Sowie den Arbeiten von O. Wallach und C. Liebermann.