

163. Ad. Claus und E. Istel: Ueber Tetrabromchinolin und Dijodchinolin.

[Mitgetheilt von Ad. Claus. Eingegangen am 28. März.]

Unsere unter den verschiedensten Umständen ausgeführten Versuche, ein Additionsprodukt des Chinolins mit Brom — wie deren vermuthungsweise schon öfters in der chemischen Literatur erwähnt worden — darzustellen, haben leider alle zu keinem positiven Resultate geführt; dass solche Produkte in der That unter verschiedenen Umständen entstehen, darüber hegen auch wir keinen Zweifel. Allein dieselben in isolirter Form zur Untersuchung zu bringen, das scheint nach Allem mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft zu sein. Bei unseren Versuchen, die Einwirkung der Halogene in Schwefelkohlenstofflösung auszuführen, sind wir zu zwei neuen Produkten gelangt, die in Folgendem kurz beschrieben werden sollen.

Wird Chinolin in Schwefelkohlenstoff gelöst und eine Lösung von Brom in ziemlich viel Schwefelkohlenstoff langsam zugetropft, so verläuft die Reaktion ganz ruhig, ohne dass eine Ausscheidung stattfindet: Und zwar scheint dabei von dem Chinolin bedeutend mehr als das gleiche Gewicht Brom aufgenommen zu werden. Bleibt die Lösung ruhig stehen, so beginnt nach einiger Zeit eine harzartige Masse in immer mehr zunehmender Menge sich auszuscheiden, die im wesentlichen aus bromwasserstoffsauerm Chinolin und einem braunen, in Wasser unlöslichen Harze besteht. Dampft man die Schwefelkohlenstofflösung direkt nach dem Eintragen des Broms ein, so hinterbleibt eine zähe, rothbraune Masse, in welcher sich in der Regel schön ausgebildete, glänzende, schwach gelbliche Krystalle erkennen lassen. Dieser Rückstand ist ein Gemenge von bromwasserstoffsauerm Chinolin, dem oben erwähnten Harze und der krystallisirenden Verbindung, die sich bei den Analysen als ein Tetrabromchinolin herausgestellt hat.

Zur Reindarstellung kann man das Chinolinsalz zuerst durch Wasser entfernen und dann durch wiederholtes Umkrystallisiren der in Wasser nicht löslichen Masse aus Alkohol das Harz wegschaffen, welches in den Mutterlaugen gelöst bleibt; oder man kann den Rückstand mit Aether oder Schwefelkohlenstoff extrahiren und die von diesem Lösungsmittel aufgenommenen Substanzen durch Umkrystallisiren oder auch durch vorsichtiges Sublimiren trennen.

Das auf die eine oder andere Weise gereinigte Tetrabromchinolin krystallisirt aus gewöhnlichem Alkohol in farblosen, prachtvoll seideglänzenden, oft mehrere Zoll langen dünnen Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff in kürzeren, dicken, immer gelblich erscheinenden Säulen.

Die Krystalle schmelzen constant bei 119° C. (uncorr.) und sublimiren unzersetzt zu schönen, farblosen Nadeln von demselben Schmelzpunkt.

Die Verbindung ist in Wasser, wie in wässrigen Säuren auch beim Kochen unlöslich und scheint keine Spur von basischen Eigenschaften mehr zu besitzen, da ihre ätherisch-alkoholische Lösung auf Zusatz von Platinchloridlösung kein Doppelsalz entstehen lässt. In concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure löst sie sich beim Erwärmen in reichlicher Menge und zwar in ersterer mit rother Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt aus beiden Lösungen der unveränderte Körper vom Schmelzpunkt 119° C. wieder aus. Mit concentrirten, wässrigen oder alkoholischen Alkalilösungen kann das Tetrabromchinolin gekocht, ja selbst im geschlossenen Rohr auf 180° C. erhitzt werden, ohne dass ihm Brom entzogen wird.

Durch Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird hingegen ein Theil des Broms mit Leichtigkeit schon in der Kälte entzogen und es entsteht dabei als Hauptprodukt in vorwiegender Menge eine neue bromhaltige Verbindung mit basischen Eigenschaften, die weiter unter beschrieben werden soll.

Bei der Analyse wurde gefunden:

C	23.97	23.99 pCt.
H	1.05	1.23 »
Br	71.79	— »

während für die Formel $C_9H_3Br_4N$ sich berechnet:

$$C = 24.26 \text{ pCt.} \quad - \quad H = 0.67 \text{ pCt.} \quad - \quad Br = 71.93 \text{ pCt.,}$$

für die Formel $C_9H_7Br_4N$:

$$C = 24.16 \text{ pCt.} \quad - \quad H = 1.1 \text{ pCt.} \quad - \quad Br = 71.6 \text{ pCt.}$$

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich ist, können die Analysen nicht entscheiden, ob die von uns erhaltene Verbindung als vierfach bromirtes Chinolin oder als das Additionsprodukt von zweifach bromirtem Chinolin mit zwei Atomen Brom aufzufassen ist. Und ebenso führten unsere Versuche durch quantitative Bestimmung des bei der Einwirkung von Brom entstehenden bromwasserstoffsäuren Chinolins einerseits und des Tetrabromides andererseits zu einer Entscheidung zu gelangen, zu keinem Resultat.

Es entstehen nämlich bei der beschriebenen Reaktion so grosse Mengen des verharzten Produktes und so geringe Mengen der gewünschten Bromverbindung (höchstens 2.5 g aus 10.0 g Chinolin), dass man aus dem Verhältnisse des letzteren zu der Menge des gebildeten bromwasserstoffsäuren Chinolins keinen Schluss auf den Verlauf der Reaktion ziehen kann.¹⁾ Die beschriebenen Eigenschaften, namentlich

¹⁾ Beim glatten Verlauf der Reaktion hätten nämlich auf ein Molekül des vierfach substituirtten Bromproduktes vier Moleküle, auf ein Molekül des zweifach bromirten Dibromadditionsproduktes nur zwei Moleküle bromwasserstoffsäures Chinolin gebildet werden müssen: Das heisst im ersten Fall das doppelte, im zweiten Fall das gleiche Gewicht unseres Tetrabromchinolins. In allen Fällen wurde aber das vierfache Gewicht an bromwasserstoffsäurem Chinolin erhalten.

die Festigkeit, mit welcher das Brom gebunden ist, lassen aber wohl keinen Zweifel, dass von einem Additionsprodukte nicht die Rede sein kann.

Beim Kochen des Tetrabromchinolins mit rauchender Salpetersäure tritt eine lebhaftere Reaktion ein unter Entwicklung von stark bromhaltigen, rothen Dämpfen: Wird nach Beendigung dieser Gasentwicklung die Reaktionsmasse in kaltes Wasser gegossen, so erhält man eine klumpige Ausscheidung eines rothen, flockigen Körpers, der in Alkohol, Aether, Petrolenmäther u. s. w. löslich ist, aus diesen Lösungen bisher aber nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden konnte. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt er, ohne zu schmelzen, bei etwa 264—266° C. zu kleinen, hellgelben Krystallblättchen, die beim raschen Erhitzen oder in die Flamme gebracht lebhaft verpuffen. Die nähere Untersuchung dieser Verbindung — voraussichtlich Nitroverbindung — muss noch vorbehalten bleiben.

Trägt man in eine alkoholische Lösung des $C_9H_3Br_4N$ Natriumamalgam ein, so giebt sich der Beginn der Reaktion dadurch zu erkennen, dass die Flüssigkeit eine rothe Färbung annimmt, die allerdings bei fortgesetztem Eintragen von Natriumamalgam zeitweise wieder verschwindet, jedesmal aber, wenn das Natriumamalgam verbraucht ist, wieder hervortritt. Wird, nachdem ein grosser Ueberschuss von Natriumamalgam zugesetzt war, die Lösung durch Eindunsten zum grössten Theil vom Alkohol befreit, so scheidet sich ein ölförmiger Körper von nicht unangenehmem, aromatischem Geruche, der jedoch nicht im Entferntesten an den von Chinolin erinnert, ab, und unterwirft man die eingedampfte Masse der Destillation mit Wasserdämpfen, so geht mit denselben der grösste Theil des Produktes in Form eines gelben am Licht sich roth färbenden Oeles über, während geringe Mengen einer dunkelgefärbten, flockigen Substanz in dem Destillationsrückstand zurückbleiben.

In dieser rückständigen wässrigen Lösung lässt sich nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbersalpeter leicht Brom in beträchtlicher Menge nachweisen. Das mit den Wasserdämpfen übergehene Oel wurde in Aether aufgenommen, und die Lösung lieferte nun beim langsamen Eindunsten schöne, tafelförmige, fast farblose Krystalle, die sich am Lichte schnell röthen und den constanten Schmelzpunkt 65—66° C. (uncorr.) zeigen. Auch ohne dass das Oel in Aether gelöst wurde, geht es allmählich in den festen, krystalinischen Zustand über. Diese neue Substanz, die in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich, dagegen in Wasser unlöslich, aber mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wird von verdünnten wässrigen Säuren leicht aufgenommen, und dokumentirt sich so als ein basischer Körper, der leicht krystallisirende Salze liefert. Mit salpetriger Säure liefert derselbe ein Nitrosoprodukt, welches die

Liebermann'sche Nitrosaminreaktion zeigt, und demnach dürfte er als eine secundäre Aminbase anzusprechen sein. Wie vorläufige Brombestimmungen ergeben haben, enthält die Base zwei Atome Brom, und zwar entspricht sie der Formel eines zweifachgebromten Tetrahydrochinolins.

Gefunden wurden: 55.62 pCt. und 55.01 pCt. Brom.

Die Formel $C_9H_9Br_2N$ verlangt: 54.98 pCt. Brom.

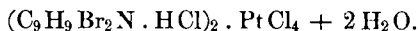
Das schwefelsaure Salz dieser Base wird erhalten, wenn man die alkoholische Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäurehydrat versetzt. Es scheidet sich in Form weisser Blättchen aus und zersetzt sich ohne vorher zu schmelzen bei $246^{\circ}C$. (uncorr.) Eine Bestimmung als schwefelsaurer Baryt liess 8.65 pCt. Schwefel finden, während die Formel des sauren Salzes $C_9H_9Br_2N, H_2SO_4$ 8.22 pCt. Schwefel verlangt.

Das oxalsaure Salz, aus der alkoholischen Lösung der Base durch Versetzen mit einer ätherischen Lösung von Oxalsäure dargestellt, wird ebenfalls in tafelförmigen, farblosen Krystallen erhalten, die sich schnell roth färben und bei $171^{\circ}C$. (uncorr.) unzersetzt schmelzen.

Das salpetersaure Salz krystallisirt in röthlich gefärbten, säulenförmigen Krystallen, die bei $189^{\circ}C$. (uncorr.) schmelzen.

Das salzsaure Salz endlich, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base dargestellt, bildet beim Umkrystallisiren aus Wasser Aggregate von röthlich gefärbten, sternförmig gruppirten Nadelchen, die bei $74 - 75^{\circ}C$. (uncorr.) schmelzen.

Auf Zusatz von Platinchlorid liefert dieses Salz oder die einfache salzsaure Auflösung der Base das krystallinisch sich ausscheidende, hellgelbe Doppelsalz von der Formel



Beim Kochen mit Wasser wird dasselbe zersetzt, verliert aber beim Trocknen auf $110^{\circ}C$. sein Krystallwasser, ohne eine weitere Veränderung zu erleiden. Beim Erhitzen auf $166^{\circ}C$. erfolgt Zersetzung.

Aus der über Schwefelsäure getrockneten Doppelverbindung wurden beim Trocknen auf $110^{\circ}C$.

3.17 pCt. Krystallwasser

erhalten, während die oben angegebene Formel

3.4 pCt. Wasser

verlangt.

Beim Abglühen hinterliess das getrocknete Platindoppelsalz

19.04 pCt. — 19.08 pCt. — 18.5 pCt. Platin,

berechnet: 19.71 pCt. Platin.

Behandelt man eine Schwefelkohlenstofflösung von Chinolin mit einer solchen von Jod (gleiche Moleküle Chinolin und Jod), so verschwindet die dunkle Jodfarbe unter schwacher Erwärmung und aus der gelbrothen Lösung krystallisirt, ohne dass sich Jodwasserstoff oder ein jodwasserstoffsäures Salz bildete, eine neue Verbindung in dunkelgrünen, prachtvollen, metallisch glänzenden Krystallnadeln heraus. Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig und wird am Besten durch Umkrystallisiren aus dem letzten Lösungsmittel gereinigt. Die Krystalle schmelzen scharf bei 90° C. (uncorr.) und werden auch erhalten, wenn man Jod allmählich in Form von Dampf auf Chinolin zur Einwirkung bringt.

Die Verbindung ist offenbar, da beim Behandeln der einen oder anderen Reaktionsmasse mit Wasser niemals ein jodwasserstoffsäures Salz erhalten werden konnte, ein Additionsprodukt von zwei Atomen Jod zu einem Molekül Chinolin, entsprechend der Formel $C_9H_7J_2N$.

Erhalten wurde bei den Analysen:

C = 28.19 pCt. — H = 2.23 pCt. — J = 66.31 pCt.,
während sich berechnet:

C = 28.34 pCt. — H = 1.82 pCt. — J = 65.96 pCt.

Das Dijodid löst sich auch in verdünnten Säuren auf und die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelblich braunen Niederschlag.

Allein weder die einfachen Salze, noch die Platindoppelverbindung konnte bis jetzt in zur Analyse geeigneter Form erhalten werden.

Durch Behandeln mit Natriumamalgam wird das Jod vollständig entzogen — bei einem quantitativ ausgeführten Versuche konnte 59.3 pCt. Jod, als in Jodnatrium übergeführt, nachgewiesen werden — und man erhält ein braunes, mit Wasser nicht übergehendes Harz von basischen Eigenschaften, das bis jetzt nicht in krystallinische Form gebracht werden konnte, aber ein schönes, gelbes Platinsalz liefert.

Diese Verbindung, deren eingehende Untersuchung uns eben beschäftigt, besitzt grosse Aehnlichkeit mit dem kürzlich von Claus und du Menil¹⁾ beschriebenen Dichinolin.

Schwefelkohlenstoff scheint auf Chinolin nur äusserst schwierig oder garnicht einzuwirken. Wir haben die Einwirkung im geschlossenen Rohr bis auf eine Temperatur von 250° C. getrieben, ohne eine wesentliche Veränderung des Chinolins nachweisen zu können. Allerdings war in den erkalteten Röhren Druck und starker Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrzunehmen.

Wird Schwefel mit Chinolin im geschlossenen Rohr auf höhere Temperaturen erhitzt, so scheint bei einer Temperatur über 200° C. eine lebhaftete Umsetzung zu erfolgen. Nach dem Erkalten zeigen die

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1939.

Röhren sehr starken Druck und es entweichen Ströme von Schwefelwasserstoffgas. Das Chinolin ist fast vollständig in eine voluminöse, kupferbraune Masse verwandelt, die sehr stark nach Schwefelwasserstoff riecht und an der Luft sich rasch dunkel färbt. Dieselbe ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w., unlöslich in Wasser; sie wird auch von verdünnten Säuren zu einer röthlichen Lösung aufgenommen, und aus der salzsauren Lösung lässt sich ein schönes, hochrothes Platindoppelsalz erhalten. — Auch die eingehende Verfolgung dieses Gegenstandes behalten wir uns vor.

Freiburg, den 25. März 1882.

164. Eug. Lellmann: Zur Kenntniss des Diphenylamins und des Paraditolyamins.

[Mittheilung aus dem Univ.-Laborat. zu Göttingen.]

(Eingegangen am 28. März.)

Bekanntlich liefern die Anilide und vorzüglich das Benzanilid bei der Nitrirung wesentlich Ortho- und Paranitroderivate, während Paratoluide nur Orthonitroverbindungen geben. Ich habe das Verhalten der aromatischen Imidbasen, des Diphenylamins und des Paraditolyamins in dieser Hinsicht untersucht und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt. Das Benzoylderivat des Diphenylamins $C_6H_5CON(C_6H_5)_2$ liefert je nach der Stärke der Nitrirung eine Mono- und zwei Dinitroverbindungen, und zwar entsteht im ersten Fall Benzoylparamononitrodiphenylamin und im zweiten Benzoylorthodinitrodiphenylamin und Benzoylparadinitrodiphenylamin. Sieht man das Benzoyldiphenylamin als ein Benzanilid an, in welchem der Wasserstoff der Amidgruppe durch einen Phenylrest ersetzt ist, so ergibt sich, dass letzterer den Charakter der Verbindung so verändert, dass sich bei der Einführung einer Nitrogruppe nur das Paraderivat bildet, während bei stärkerer Nitrirung Isomeriefälle auftreten, indem Diortho- und Diparanitroverbindungen entstehen. Dagegen wurde bei der Einführung von zwei Bromatomen in das Benzoyldiphenylamin das Auftreten isomerer Verbindungen nicht beobachtet. Beim Nitriren von Benzoylparaditolyamin wurden, wie vorauszusehen war, nur Orthonitroverbindungen gebildet.

Die Versuche finden sich im Nachstehenden beschrieben.

Benzoylmononitrodiphenylamin, $C_6H_5CONC_6H_5 \cdot C_6H_4NO_2$.

Benzoyldiphenylamin, welches durch Einwirkung gleicher Moleküle Benzoylchlorid und Diphenylamin erhalten war, löst sich in mässig starker rauchender Salpetersäure unter Bildung eines Mono-