

44. O. Rhoussopoulos: Einwirkung von Chinolin auf Chloroform und Jodoform.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 22. Januar.)

Lässt man Chinolin auf Chloroform einwirken, so findet keine Reaktion statt, selbst wenn man im zugeschmolzenen Rohr mehrere Tage bis auf 250° erhitzt. Erst wenn die Temperatur über 300° steigt, wirken die Körper, jedoch nur theilweise, auf einander ein; es bildet sich ein nicht krystallisirbares Chlorid, welches nach Entfernung des gleichzeitig entstandenen, chlorwasserstoffsäuren Chinolins und der intakt gebliebenen Komponenten, Fällung mit Natronhydrat, Lösung in Chlorwasserstoffsäure und Zusatz von Platinchlorid in ein ebenfalls noch nicht krystallisirbares Platinsalz verwandelt werden kann. Erst als obiges Platinsalz in Wasser suspendirt durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde, konnte es aus dem so regenerirten, in Alkohol löslichen Chlorid reiner erhalten werden, ohne indessen genügende Mengen zur weiteren Charakterisirung des Körpers zu liefern.

Ersetzt man dagegen das Chloroform durch Jodoform, so geht die Reaktion viel glatter von statten; man erhält bei gewöhnlicher Temperatur nach sehr kurzer Zeit einen schön krystallisirenden Körper; man verfährt dabei am besten folgendermaassen:

Eine dem Molekül entsprechende Menge Jodoform wird in Aether gelöst und mit einer drei Molekülen gleichkommenden, ebenfalls in Aether gelösten Menge Chinolins gemischt; schon in etwa einer Stunde sieht man schöne, grosse, farblose, durchsichtige Nadeln sich bilden, welche zwischen Filtrirpapier gepresst und vortheilhaft nochmal aus Aether umkrystallisirt ganz rein erhalten werden können. Sie sind löslich in Aether, Benzol, Essigäther, Ligroin u. s. w. Aus letzteren drei Lösungsmitteln krystallisiren sie in spitzen und dünnen, aus ersterem in derben Nadeln. Mit Alkohol behandelt, zerfällt der Körper in Chinolin und Jodoform. In kaltem Wasser, Säuren und Alkalien löst er sich nicht, erwärmt man aber, so schmilzt er unter Zersetzung in Chinolin und Jodoform. Mit Chlorsilber geschüttelt tauscht er sein Jod nicht gegen Chlor aus. Er schmilzt bei 65° und erstarrt noch nicht bei 20°, da er sich zum Theil schon zersetzt hat.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	A (direkt erhaltene Krystalle)	B (aus Aether umkrystallisirte)	Berechnet für $C_{28}H_{22}N_3J_3$
J	49.6	48.74	48.78 pCt.
H	—	3.16	2.82 »
C	—	42.94	43.02 »

Es liegt also ein Methantrichinoiljodhydrat, $\text{CH}(\text{C}_9\text{H}_7\text{NJ})_3$, vor, welches sich besonders durch seine ausserordentlich schöne Krystallisationen auszeichnet und in fast theoretischen Mengen aus den Componenten entsteht.

Analoge Körper $\text{CH}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}]_3$ u. s. w. sind von A. W. Hofmann¹⁾ bei der Einwirkung von Triäthylphosphin auf Chloroform resp. Bromoform und Jodoform erhalten worden; sie unterscheiden sich aber von dem obigen durch eine viel grössere Beständigkeit, indem sie sich zu weiteren Umsetzungen verwenden liessen, z. B. durch Silberchlorid ihr Jod austauschten und durch Alkalien Basen ausschieden. Auch Hanhart und Hanimann²⁾ hatten geglaubt, aus Dimethylanilin und Chloroform eine analoge Verbindung erhalten zu haben, sind aber durch spätere Untersuchungen zu dem Schluss gekommen, dass nicht der Körper $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_3$ resp. die Base $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (Formenyltridimethylanilin) vorlag, sondern die auch von Döbner³⁾ aus Dimethylanilin und Methylenjodid dargestellte Verbindung, welcher die Formel $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}]_2$ (Methylenbidimethylanilinjodid) zukommt, und welche die gut krystallisirende Base $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ liefert.

In einer früheren Notiz⁴⁾ über die Einwirkungsprodukte des Chinolins auf Monochloressigäther wurde angeführt, dass noch die Reaktion in der Wärme studirt und ausserdem untersucht werden sollte, ob die Zersetzung mit Natronhydrat auf dieselbe Weise wie mit Silberoxyd vor sich gehe. Was den ersten Versuch anbelangt, wurde er inzwischen resultatlos von Aimé Pictet⁵⁾ angestellt, so dass ich Abstand davon nehmen musste; auch der zweite Versuch lieferte kein fassbares Produkt, da die Zersetzung mit Alkali complex verläuft.

¹⁾ Jahrb. f. 1859, 377.

²⁾ Diese Berichte X, 1235 und XII, 680.

³⁾ Diese Berichte XII, 810.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 2006.

⁵⁾ Diese Berichte XV, 2377, Ref. aus Compt. rend. 95, 300.