

sich erwies. (Gefunden C = 61.31 pCt., H = 6.08 pCt., N = 20.42 pCt., berechnet C = 61.71 pCt., H = 5.88 pCt., N = 20.59 pCt.)

Das Benzoxamidin hat dieselbe Zusammensetzung wie das im vorigen Heft von Tiemann¹⁾ beschriebene Additionsproduct von Hydroxylamin und Benzonitril. Im Allgemeinen stimmen die Eigenschaften der von mir erhaltenen Verbindung mit den von Herrn Tiemann für sein Additionsproduct gegebenen überein, und ich würde nicht anstehen, schon jetzt beide für mit einander identisch zu erklären, wenn nicht eine erhebliche Differenz im Schmelzpunkt beider Substanzen vorhanden wäre.

Herr Tiemann giebt den Schmelzpunkt seiner Verbindung als bei 70° liegend an, während ich für das Benzoxamidin den Schmelzpunkt von 80° gefunden habe. Wenn sich beide Körper als nicht identisch erweisen sollten, so würde Herr Tiemann das interessante Isomere des Benzoxamidins $C_6H_5C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow NHOH \end{array}$ in Händen haben.

Bei Ausführung der in den vorliegenden Abhandlungen beschriebenen Versuche bin ich in dankenswerther Weise von den Herren Bissinger und Albrecht unterstützt worden.

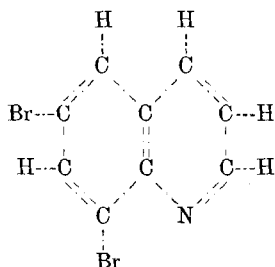
Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.

51. Sigmund Metzger: Ueber Paradibromchinolin.

[Mittheilung aus dem Laborat. des technologischen Instituts der Universität Würzburg. — No. 1.]

(Eingegangen am 26. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bis jetzt sind 2 Dibromchinoline bekannt und zwar das von La Coste durch direkte Einwirkung von Brom auf salzsaures Chinolin erhaltene α -Dibromchinolin²⁾, von dem man die Stellung der Bromatome nicht kannte, und das von demselben Autor gewonnene Meta-dibromchinolin³⁾, dessen Constitution durch folgendes Schema veranschaulicht wird:



¹⁾ Diese Berichte XVII, 128.

²⁾ Diese Berichte XIV, 917.

³⁾ Diese Berichte XV, 559.

Es wurde versucht¹⁾, ein weiteres Dibromchinolin zu gewinnen, in welchem die Stellung der Bromatome durch die Synthese festgestellt war. Als Ausgangsmaterial diente der innerhalb eines Grades (80—81°) siedende Antheil krystallisirten Benzols des Handels. Das Benzol wurde bei Siedehitze nach dem von Riese²⁾ modificirten Riche und Berard'schen Verfahren der Einwirkung der 8fachen Menge Broms ausgesetzt und das gereinigte, bei 89° schmelzende Paradibrombenzol durch Eintragen in kochende, concentrirte Salpetersäure nitrirt³⁾. Das dadurch gewonnene Mononitroparadibrombenzol wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und das so erhaltene Paradibromanilin nach der Skraup'schen Synthese in Paradibromchinolin übergeführt. 51 g Paradibromanilin wurden mit 12 g Nitrobenzol, 60 g Glycerin und 50 g englischer Schwefelsäure in einem geräumigen Kolben über freiem Feuer erhitzt. Nach 5—10 Minuten langem Erhitzen gerieth das Reaktionsgemisch in stürmisches, ziemlich lange andauerndes Sieden; durch weiteres (5stündiges) Erwärmen wurde die Einwirkung so weit geführt, dass nur wenig unzersetztes Nitrobenzol in der Reaktionsmasse vorhanden war. Auch hier zeigte sich, dass die von La Coste⁴⁾ in Vorschlag gebrachte Methode bezüglich der Verwendbarkeit des Nitrobenzols bei Chinolinsynthesen anstatt der der Amidoverbindung entsprechenden Nitroverbindung allgemeinerer Anwendung fähig ist.

Durch die mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnte Reaktionsmasse wurde ein kräftiger Dampfstrom geleitet, um unzersetztes Nitrobenzol überzutreiben. Die Quantität des so erhaltenen Nitrobenzols war äusserst gering, dagegen gingen bald mit den Wasserdämpfen im Kühlrohr erstarrende, farblose Krystallnadeln über, deren Schmelzpunkt bei 127—129° lag. (Paradibromanilin schmilzt bei 50—51°.) Es wurde versucht, das erwartete Dibromchinolin nach dem Versetzen der sauren Lösung mit Natriumhydroxyd bis zum Eintritt der alkalischen Reaction, wobei eine grosse Masse harzartiger Substanz abgeschieden wurde, durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen zu gewinnen. Die dabei erhaltene Menge Dibromchinolin war jedoch so gering, dass von einer weiteren Gewinnung durch diese Methode Abstand genommen wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Schicht abgezogen und der Aether davon abdestillirt, wobei eine braune, mit Krystallnadeln durchsetzte Masse zurückblieb, welche fraktionirt mit siedendem Alkohol behandelt wurde. Der erste alkoholische Auszug war tief dunkelbraun gefärbt und hinter-

¹⁾ Ber. d. chem. Gesellsch. Würzburg XIX, 22.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 161.

³⁾ Meyer und Stüber, Ann. Chem. Pharm. 165, 180.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 558.

liess beim Verdunsten des Alkohols hauptsächlich harzartige Massen. Obgleich fast sämtliches Nitrobenzol in Reaktion getreten war, wurde kein Chinolin erhalten, so dass auch dieser Versuch zu Gunsten der von Döbner und v. Miller¹⁾, sowie von La Coste²⁾ ausgesprochenen Ansicht spricht, nach welcher bei der Chinolinsynthese in erster Linie das Anilin in Reaktion tritt, während dem Nitrobenzol eine mehr oxydirende Wirkung zukommt.)

Die späteren alkoholischen Auszüge zeigten eine um so hellere Farbe, je weiter sie von dem erst erhaltenen abstanden und hinterliessen beim Verdunsten des Alkohols Krystalle, welche nach öfterem Umkrystallisiren (aus Alkohol) bei 127—129° constant schmolzen. Trotzdem sich die Substanz aus der alkoholischen Lösung in weissen Nadeln abschied, konnte dieselbe doch nicht rein weiss erhalten werden.

Nach verschiedenen Versuchen gelang es, auf eine unten zu besprechende Methode (mit $K_2Cr_2O_7$), die Krystalle vollständig farblos, vom Schmelzpunkt 127—128°, zu erhalten.

Das Paradibromchinolin krystallisirt in langen, weissen Nadeln, lässt sich mit Wasserdämpfen übertreiben, schmilzt bei 127—128° und ist unzersetzt flüchtig. Es ist fast unlöslich in Wasser, ätzenden wie kohlen-sauren Alkalien, leicht löslich in Säuren, Aether, Alkohol, Benzol, Ligroin u. s. w. Das salzsaure Salz, $C_9H_5Br_2N \cdot HCl$, krystallisirt in kleinen, verhältnissmässig breiten Nadeln, die schon durch kaltes Wasser eine Zersetzung in Salzsäure und freie Base erleiden.

Das durch Wasser ebenfalls leicht zersetzbare Pikrat krystallisirt in langen, schön gelben Nadeln.

Behufs Analyse der erhaltenen Verbindung wurde zunächst eine von Jacobsen und Reimer³⁾ in Vorschlag gebrachte Methode angewandt, nämlich Glühen des Chromates und Wägen des zurückgebliebenen Chromoxydes.

Das chromsaure Salz bildet im frisch gefällten Zustande ein mikrokrystallinisches, lebhaft orangerotes Pulver. 0.2398 g des im Vacuum über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrockneten Chromats hinterliessen beim Glühen im Porzellanschiffchen 0.0458 g Chromoxyd.

Berechnet		Gefunden
für $(C_9H_5Br_2N)_2H_2Cr_2O_7$		
Cr_2O_3	19.19	19.10 pCt.

Paradibromchinolinchromat wird schon durch kaltes, viel leichter durch warmes Wasser zersetzt in freie Base und Chromsäure. Auf diese Thatsache wurde eine Reinigungsmethode gegründet, da zu er-

1) Diese Berichte XIV, 2815.

2) Diese Berichte XV, 558.

3) Diese Berichte XVI, 1084.

warten war, dass die Chromsäure oxydierend wirke auf die sonst schwer zu beseitigenden geringen Mengen braungefärbter Substanz. Der Versuch bestätigte diese Annahme vollkommen. Das Dibromchinolin wurde in salzsaurer Lösung mit Kaliumbichromatlösung gekocht, dann wurde Natronlauge bis zum Eintritt der alkalischen Reaktion zugesetzt. Die hierbei in Flocken sich abscheidende Substanz wurde nach dem Auswaschen mit Wasser mit siedendem Alkohol behandelt, wobei schmutzig grünes Chromoxyd zurückblieb, während die Lösung beim Verdunsten des Alkohols Krystalle hinterliess, welche nach einmaligem Umkrystallisiren (aus absolutem Alkohol) rein weiss vom Schmelzpunkt 127° bis 128° erhalten wurden.

Von der leichten Zersetzbarkeit des Paradibromchinolinchromates wurde weitere Anwendung gemacht zum Zwecke der Gewinnung des Dibromchinolins selbst. Bei der Extraktion mit Aether wurde aus dem mit Natronlauge versetzten Reaktionsgemisch verhältnissmässig wenig Dibromchinolin erhalten. Da weder unzersetztes Dibromanilin noch viel unverändertes Nitrobenzol vorhanden war, erschien die Annahme gerechtfertigt, es könnten die auf Zusatz von Natronlauge abgeschiedenen Massen Paradibromchinolin mit niedergefallen haben, welches von denselben mechanisch eingehüllt und so der auflösenden Wirkung des Aethers unzugänglich geworden war. Die harzartigen Massen wurden mit Salzsäure erwärmt und die salzsaurer Lösung, nachdem sie vom ungelösten Harz durch Filtration getrennt worden war, mit Kaliumbichromatlösung gekocht. Durch Zusatz von Natronlauge, Extraktion des erhaltenen Niederschlages mit Alkohol nach dem Auswaschen mit Wasser wurde dann noch eine reichliche Menge Paradibromchinolin erhalten.

Zum Zwecke der weiteren Untersuchung wurde die Platinchloriddoppelverbindung des chlorwasserstoffsäuren Salzes dargestellt, ein hellgelber, aus feinen Nadeln zusammengesetzter Niederschlag. (Die Bestimmung des eventuellen Wassergehaltes ging leider verloren und wird, sobald neues Material zur Verfügung steht, nachgemacht werden.)

0.2882 g der bei 100—105° getrockneten Verbindung hinterliessen beim Glühen 0.0572 g Platin.

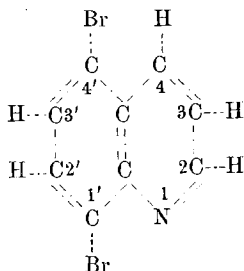
	Berechnet	Gefunden
für $(C_9H_5Br_2N \cdot HCl)_2 PtCl_4$		
Pt	19.78	19.85 pCt.

Auch bei der Platinchloriddoppelverbindung bewirkt Wasser eine Spaltung, indem sich Paradibromchinolin abscheidet, während Platinchlorid und Salzsäure in die wässrige Lösung eingehen.

Die vollständige Analyse des Dibromchinolins führte zu folgenden Zahlen:

Ber. für C ₉ H ₅ Br ₂ N			Gefunden			
			I.	II.	III.	pCt.
C ₉	108	37.63	37.77	—	—	
H ₅	5	1.74	2.01	—	—	»
N	14	4.88	—	5.09	—	»
Br ₂	160	55.75	—	—	55.95	»
	287	100.00.				

Die Constitution des Paradibromchinolins ist durch die Synthese festgestellt und wird durch folgendes Schema versinnlicht.



Dass das erhaltene Produkt verschieden ist von dem von La Coste (Schmp. 101^o) geht schon aus der Synthese hervor. Das α -Dibromchinolin schmolz (nicht constant) bei 124—126^o, krystallisirte ebenfalls in farblosen Nadeln und zeichnete sich durch die Unbeständigkeit seiner Platinchloriddoppelverbindung gegenüber Wasser aus. Ob die erhaltene Verbindung identisch ist mit dem von La Coste erhaltenen α -Dibromchinolin musste am sichersten der direkte Vergleich der beiden Verbindungen ergeben. Zu diesem Zwecke wurden gleiche Moleküle Chinolinchlorhydrat und Brom in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit auf 180^o erhitzt. Das erhaltene Reaktionsgemenge wurde in der von La Coste angegebenen Weise mit verdünnter Salzsäure erwärmt, dann in Wasser gegossen, wobei sich die höher gebromten Chinoline nebst etwas Dibromchinolin abschieden.

Zur Gewinnung des Dibromchinolins selbst wurde ein etwas anderer Weg eingeschlagen, indem die salzsaure Lösung, anstatt dieselbe mit Aether zu extrahiren, mit geringen Mengen Natriumhydroxyd versetzt wurde, dass sie noch sauer reagirte. Das Dibromchinolin schied sich dabei fast vollständig aus. Zur Reindarstellung wurde es in Salzsäure gelöst, mit K₂Cr₂O₇ u. s. w. in analoger Weise behandelt, wie beim Paradibromchinolin. Die aus Alkohol rein weiss anschliessenden Krystalle schmolzen bei 128^o und zeigten unter dem Mikroskope dieselben Formen wie Paradibromchinolin. Durch Eingiessen einer schwach salzsauren Lösung des Dibromchinolins in stark abgekühlte Lösungen von Platinchlorid und Kaliumbichromat wurden Niederschläge erhalten, die mit den in gleicher Weise beim Paradibrom-

chinolin dargestellten übereinstimmten, so dass aus diesen Thatsachen wohl die Identität der beiden Dibromchinoline gefolgert werden darf.

Es sollte der Versuch gemacht werden, die Bromatome gegen Cyangruppen auszutauschen, um dann die im Benzolkern substituirte Chinon-*p*-dicarbonsäure zu gewinnen. Um jedoch nicht in das Arbeitsgebiet La Coste's einzugreifen, wird vielmehr die Chinolinbenzo-*p*-dicarbonsäure (N:COOH.COOH 1:1':4') aus Amidoterephtalsäure darzustellen versucht werden. Jene Säure könnte vielleicht mit Vortheil Verwendung finden, zu entscheiden, ob die Metachinolinbenzocarbonensäure eine wirkliche Metaverbindung (N:COOH 1:2') ist, oder vielmehr eine solche, in welcher die COOH-gruppe zum Stickstoff in der Stellung 4':1 sich befindet. Durch Abspaltung von Kohlensäure aus der dem Stickstoff benachbarten COOH-gruppe der Chinolinbenzo-*p*-dicarbonsäure würde eine Säure entstehen, welche die COOH-gruppe zum Stickstoff in der Stellung 4':1 enthielte. Durch direkten Vergleich dieser Säure mit Skraup's Metachinolinbenzocarbonensäure liesse sich dann leicht eine Entscheidung in Bezug auf Identität oder Verschiedenheit der beiden Verbindungen treffen.

Würzburg, Januar 1884.

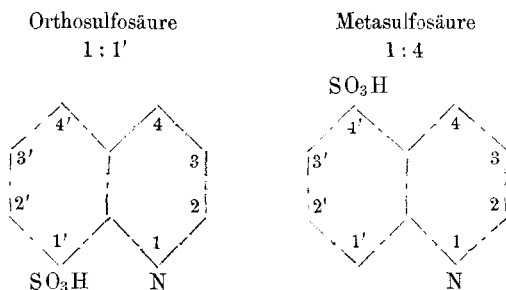
52. Joseph Happ: Ueber Parachinolinulfosäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem Laboratorium des technol. Instituts der Universität Würzburg. — No. 2.]

(Eingegangen am 16. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Sulfosäuren des Chinolins sind bis jetzt 2 bekannt: die *o*- und *m*-Sulfosäure, die bei direkter Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin¹⁾ entstehen. Es kommen ihnen folgende Strukturen zu:



¹⁾ Lubavin, Ann. Chem. Pharm. 155, 313; Bedall und Fischer, diese Berichte XV, 684; La Coste, diese Berichte XV, 196.