

235. W. La Coste und J. Bodewig: Ueber *m*-Chlorchinolin.

[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 17. April.)

Im Anschluss an das früher von dem einen von uns beschriebene *p*-Chlorchinolin¹⁾ haben wir die entsprechende *m*-Verbindung dargestellt, über die wir an dieser Stelle kurz berichten wollen.

Das *m*-Chlorchinolin wurde nach der Skraup'schen Reaktion aus *m*-Chloranilin unter Anwendung von Nitrobenzol in bekannter Weise dargestellt; das Reaktionsprodukt wird mit Wasser stark verdünnt, durch Destillation von unverändertem Nitrobenzol befreit und nach Zusatz von Natronlauge in Ueberschuss abermals der Destillation unterworfen; das *m*-Chlorchinolin geht als wenig gefärbtes Oel mit den Wasserdämpfen über. Zur weiteren Reinigung löst man die Base in Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure und kocht die stark verdünnte Lösung unter zeitweiligem Zusatz von etwas Kaliumdichromat.

Sobald dieses nicht mehr verändernd einwirkt, filtrirt man und fällt nach dem Erkalten durch Zusatz von Natronlauge die Base aus, die durch Destillation mit Wasserdampf oder bei kleineren Mengen durch Ausschütteln mit Aether von der alkalischen Flüssigkeit getrennt wird.

Lässt man die Lösung des schwefelsauren Salzes der Base unter Zusatz einer genügenden Menge Kaliumdichromat einige Zeit stehen, so scheidet sich das schwer lösliche,

Chromsaure *m*-Chlorchinolin, $(C_9H_6ClN)_2 \cdot H_2 \cdot Cr_2O_7$, in feinen, goldgelben Nadeln aus, die in heissem Wasser bedeutend leichter löslich sind, als in kaltem; von letzterem brauchen sie über 400 Theile zur Lösung. Bei 153° schmelzen die Krystalle unter starker Zersetzung. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
Cr	19.26	19.36 pCt.
Cl	12.97	12.94 »
C	39.54	39.79 »
H	2.58	2.8 »

Das mit festem Kalihydrat getrocknete, mit Chromsäure gereinigte *m*-Chlorchinolin, C_9H_6ClN , bildet eine bei $264-266^{\circ}$ siedende, farblose, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit, von nicht unangenehmem, chinolinähnlichem Geruch, die sich bei längerem Stehen gelb bis braun färbt. Die Base ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren, sowie in Alkohol, Aether, Benzol.

¹⁾ Diese Berichte XV, 559.

Die Verbrennung der Verbindung ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	66.09	66.30 pCt.
H	3.67	3.73 »

Aus der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure krystallisirt beim längeren Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure das

Salzsaure *m*-Chlorchinolin, $C_9H_6ClN \cdot HCl$, in farblosen, zerfliesslichen Tafeln, die nach dem Abwaschen mit Alkohol, in dem sie schwerer löslich sind, über Schwefelsäure getrocknet wurden. Versetzt man die alkoholische Lösung des Salzes mit wasserfreiem Aether, so krystallisirt es daraus in sternförmig vereinigten, kleinen Nadeln.

Die Bestimmung des als Salzsäure vorhandenen Chlors ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	17.71	17.62 pCt.

Platinchlorid bewirkt in der Lösung des salzsauren Salzes einen gelbbraunen Niederschlag, der beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser in Lösung geht; beim Erkalten krystallisirt das *m*-Chlorchinolinplatinchlorid, $(C_9H_6ClN \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, in orange-gelben, seideglänzenden Nadeln aus. Bei 105—110° giebt das Salz sein Krystallwasser ab.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	4.65	4.93 4.79 pCt.

Eine Platinbestimmung im getrockneten Salz ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.85	26.84 pCt.

m-Chlorchinolinmethyljodid, $C_9H_6ClN \cdot CH_3 \cdot J$. Mit Jodmethyl vereinigt sich das Chlorchinolin sehr leicht. Zur Darstellung des Additionsproductes erhitzt man eine ätherische Lösung der Base unter Zusatz eines kleinen Ueberschusses an Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden im Wasserbade. Die gelblichrothe Krystallmasse, die man so erhält, wird nach Entfernung des Aethers und des anhängenden Jodmethyls aus heissem Wasser oder besser aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält die Verbindung so in langen, citronengelben Nadeln von intensiv bitterem Geschmack, die bei 231—232° unter Zersetzung schmelzen.

Eine Jodbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
J	41.57	41.37 pCt.

Nitro-*m*-Chlorchinolin, $C_9H_5Cl(NO_2)N$.

Zur Darstellung der Verbindung trägt man 1 Theil *m*-Chlorchinolin vorsichtig ein in ein Gemisch aus 1.5 Theilen rauchender Salpetersäure und 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure; man erwärmt

sodann so lange auf dem Wasserbade, bis eine Probe beim Ueber-sättigen mit Natronlauge den charakteristischen Geruch des Chlor-chinolins nicht mehr zeigt.

Das Reaktionsprodukt wird alsdann unter Umrühren in viel Wasser gegossen, und die als gelber, flockiger Niederschlag sich ab-scheidende Nitroverbindung abfiltrirt. Beim Neutralisiren des Filtrats, sowie beim Abdampfen der Lösung erhält man noch weitere Mengen des Nitrokörpers, der aus heissem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt wird. Dabei zeigt sich, dass das Produkt aus zwei Isomeren besteht. Das beim Erkalten zuerst auskrystallisirende

α -Nitro-*m*-Chlorchinolin bildet lange, fast farblose Nadeln, die bei 185—186° schmelzen und, wenn rein, auch in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Die später auskrystallisirenden Antheile bestehen aus einem Gemenge der α - und β -Verbindung, aus dem sich durch systematische Behandlung mit mässig erwärmtem Alkohol das

β -Nitro-*m*-Chlorchinolin isoliren lässt; der Schmelzpunkt der Verbindung, die sich nur schwer rein erhalten lässt, wurde zwischen 120 und 123° gefunden. Die Verbindung ist in Wasser nur wenig, in heissem Alkohol leicht löslich, in kaltem Alkohol löst sie sich bedeutend schwerer.

Die Elementaranalyse ergab bei den beiden Verbindungen folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden	
		α -Verbindung	β -Verbindung
C	51.78	51.52	51.97 pCt.
H	2.4	2.75	2.7 »

In concentrirten Säuren lösen sich die beiden Nitroverbindungen leicht auf; aus der Lösung in Salzsäure scheiden sich beim Versetzen mit Platinchlorid gut krystallisirende Platindoppelsalze aus.

Durch Zinnchlorür werden die beiden Nitroverbindungen leicht reducirt; man erhält nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff eine gelbroth gefärbte Lösung, welche die salzsauren Salze der beiden Amidochlorchinoline enthält. Die beiden Isomeren zu trennen ist jedoch bis jetzt nicht gelungen, da die in Wasser und Alkohol löslichen Salze der Basen schlecht krystallisiren.

Aachen, im April 1884.