

## 155. W. La Coste: Ueber Jodchinolin.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 12. März.)

Aus der Reihe der Halogenderivate des Chinolins kennt man bis jetzt nur solche, in denen Chlor und Brom für Wasserstoff an den Platz getreten sind; Jodsubstitutionsprodukte sind dagegen noch nicht erhalten worden.

Um zu Jodverbindungen zu gelangen, konnten verschiedene Wege eingeschlagen werden. Bei der ausgedehnten Anwendbarkeit des Skraup'schen Verfahrens zur Erzeugung von Chinolinderivaten lag der Gedanke sehr nahe, mit dessen Hilfe auch das leicht zu beschaffende *p*-Jodanilin in das entsprechende Chinolinderivat überzuführen; ein in diesem Sinne angestellter Versuch ergab jedoch nicht das erwünschte Resultat. Erhitzt man *p*-Jodanilin mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz von Nitrobenzol, so tritt zwar nach kurzer Zeit eine lebhaftere Reaktion ein, aber gleichzeitig erfolgt auch eine reichliche Entwicklung von Joddämpfen, und Chinolin ist das einzige basische Produkt, welches sich aus der sauren Flüssigkeit isoliren lässt.

Nachdem die Gewinnung von Jodchinolin aus Jodanilin an der leichten Zersetzbarkeit dieses Körpers gescheitert war, wurden Versuche angestellt, durch direkte Einwirkung von Jod und Jodsäure auf reines Chinolin zu einem Substitutionsprodukt zu gelangen. Erhitzt man Chinolin mit Jod und Jodsäure im zugeschmolzenen Rohr, so ist erst bei 240—250° eine Einwirkung zu bemerken; der graubraune, krystallinische Röhreninhalt besteht jedoch zum grössten Theil aus einem Jodadditionsprodukt des Chinolins und enthält neben einem in Säuren und Alkalien unlöslichen, schwarzen Körper nur sehr wenig Jodchinolin, welches sich nach dem weiter unten angegebenen Verfahren isoliren lässt. Sobald die Röhren, in denen ziemlich starker Druck vorhanden war, auf höhere Temperatur erhitzt wurden, erfolgte regelmässig Explosion.

Auch die von Hlasiwetz und Weselsky<sup>1)</sup> zur Darstellung von Jodsubstitutionsprodukten aromatischer Körper benutzte Methode lieferte beim Chinolin ein sehr wenig befriedigendes Ergebniss. Trägt man in eine alkoholische Chinolinlösung abwechselnd Jod und Quecksilberoxyd ein und schüttelt einige Zeit, so tritt zwar bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaktion ein, dieselbe verläuft jedoch äusserst träge; gleichzeitig scheiden sich schwer lösliche Doppelverbindungen von Chinolin mit dem entstandenen Quecksilberjodid ab, welche die Ein-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 154, 132; ibid. 174, 99.

wirkung erschweren, und lange bevor man die zur Bildung eines Monosubstitutionsproduktes berechnete Menge Jod eingetragen hat, wird dieses nicht mehr weiter aufgenommen. Aus dem Reproduktionsprodukt lässt sich in der in Folgendem geschilderten Weise etwas Monojodchinolin gewinnen, die Ausbeute ist jedoch eine sehr geringe und lässt sich auch durch Arbeiten in der Wärme nicht verbessern, da Jod und Quecksilberoxyd auf Alkohol, wie schon E. Lippmann<sup>1)</sup> gezeigt hat, beim Kochen einwirken.

Durch geeignete Abänderung des letztgenannten Verfahrens lässt sich jedoch das Jodchinolin leicht in grösserer Menge gewinnen. Erhitzt man reines, aus dem Dichromat dargestelltes Chinolin mit etwas weniger als der zur Bildung der Monoverbindung berechneten Menge Jod und Quecksilberoxyd unter Zusatz von concentrirter Jodkaliumlösung im zugeschmolzenen Rohr auf 160—170°, so erfolgt die Einwirkung sehr leicht und vollständig; man erhält eine braune, harzige Masse, die nach einiger Zeit krystallinisch wird und beim Erwärmen zu einem dicken Oel schmilzt. Um aus diesem Körper das Jodchinolin zu isoliren, erwärmt man zunächst mit etwas schwefliger Säure, um geringe Mengen von Jodadditionsprodukten zu zerlegen, fügt dann Natronlauge im Ueberschuss hinzu, erhitzt noch einige Zeit gelinde und destillirt dann das Jodchinolin mit Wasserdampf ab oder entzieht es der beim Erkalten zu einem braunen, krystallinischen Kuchen erstarrenden Masse mit Aether und reinigt es nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther oder Alkohol unter Anwendung von Thierkohle. Enthält das Reaktionsprodukt noch unverändertes Chinolin in grösserer Menge, so destillirt man dieses ab und behandelt den Rückstand wie angegeben, oder man führt das Jodchinolin in das in verdünnter Salzsäure ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat über und befreit es auf diese Weise von dem in Wasser leicht löslichen salzsauren Chinolin.

Auch durch Erhitzen von Chinolin (6 Theile) mit Jod (3 Theile) und Jodsäure (2 Theile), unter Zusatz von concentrirter Jodkaliumlösung, auf 240° konnte das Jodchinolin leicht in grösserer Menge und in sehr reinem Zustande erhalten werden.

Die genannten Reaktionen lassen sich, wie es scheint, auch auf die Homologen des Chinolins ausdehnen und bei Pyridin findet ebenfalls unter den gleichen Bedingungen eine Einwirkung statt; die in dieser Richtung angestellten Versuche sind jedoch noch nicht zum Abschluss gelangt.

Das Monojodchinolin  $C_9H_6JN$  ist sehr leicht löslich in Aether; von Alkohol und Petroleumäther wird es etwas weniger leicht auf-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1774.

genommen und krystallisirt daraus sehr gut. In kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich; siedendes Wasser löst eine geringe Menge der Base, die sich beim Erkalten in sehr feinen, zu Flocken vereinigten Nadeln wieder abscheidet. Aus alkoholischer Lösung erhält man die Verbindung in langen, dünnen Nadeln oder bei langsamer Ausscheidung in derben Prismen, die, wie es scheint, in vollkommen reinem Zustande farblos, gewöhnlich jedoch hellgelb gefärbt sind. Der Schmelzpunkt der Krystalle wurde bei 62—63° gefunden.

Hr. Dr. O. Lehmann, welcher die Güte hatte, die Krystalle mikroskopisch zu untersuchen, theilt mir darüber vorläufig Folgendes mit: »Bei sehr rascher Abkühlung des Schmelzflusses (auf Quecksilber) entsteht zunächst eine in massigen, nicht näher bestimmbarern Krystallen auftretende, labile Modification. Bald bilden sich neben derselben da und dort sphärolithische Aggregate der stabilen Modification, von welchen, so lange das Präparat noch warm ist, die labilen Krystalle rasch aufgezehrt werden. Bei gewöhnlicher Temperatur kommt die Umwandlung zum Stillstand, setzt sich aber alsbald wieder fort, sobald man erwärmt. Die Differenz der Schmelzpunkte beider Modificationen ist sehr beträchtlich.

Das Krystallsystem der stabilen Modification ist monosymmetrisch. Zuerst, d. h. in heisser Lösung, sind die Formen kurze Prismen mit Basis (Schiefe 61°). Eine der Hauptschwingungsrichtungen für einen auf dem Klinopinakoid liegenden Krystall ist der Basis nahezu parallel. Später tritt zu der Basis ein hinteres, sehr steiles Hemidoma (Winkel mit der Vertikalachse 18°). Letzteres verdrängt bald die Basis, während das Prisma sich rasch immer mehr verlängert. Zuletzt erscheint gewöhnlich noch das Orthopinakoid.«

Das spezifische Gewicht des geschmolzenen und wieder erstarrten Jodchinolins beträgt im Mittel 1.9334; gefunden wurden bei zwei Bestimmungen die Werthe 1.9345 und 1.9323. Die Verbindung lässt sich mit den Wasserdämpfen leicht destilliren und ist auch beim vorsichtigen Erhitzen im Röhren unzersetzt flüchtig; unterwirft man jedoch das Jodchinolin in grösserer Menge der Destillation, so zersetzt es sich theilweise unter Abscheidung von Jod, das sich mit der unveränderten Base vereinigt. Sein Siedepunkt liegt wenig über 300°. Eine Jodbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> JN
J	49.83	49.76 pCt.

Die Base vereinigt sich mit Salzsäure und Salpetersäure zu gut krystallisirenden, ziemlich schwer löslichen Salzen, die sich mit Wasser unter Abscheidung von freiem Jodchinolin zersetzen, das der sauren Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden kann. In den betreffenden verdünnten Säuren lösen sich die Salze beim Er-

wärmen ohne Veränderung. Auch mit Pikrinsäure vereinigt sich das Jodchinolin zu einer in kaltem Alkohol schwer löslichen Verbindung.

Das salzsaure Jodchinolin,  $C_9H_6JN \cdot HCl$ , krystallisirt aus salzsaurer Lösung in kleinen, hellgelb gefärbten Nadeln, die  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser enthalten. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

	Gefunden		für $C_9H_6JN \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$
	I.	II.	
Cl	11.41	11.64	11.81 pCt.
H	3.04	3.00	2.67 »
C	35.70	35.80	35.97 »

Eine direkte Wasserbestimmung liess sich nicht ausführen, weil das Salz schon unter  $100^\circ$  zu sublimiren beginnt.

Versetzt man eine salzsaure Lösung von Jodchinolin mit Platinchlorid, so scheidet sich das Platindoppelsalz,  $(C_9H_6JN \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ , als schwer löslicher, hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus, der aus viel siedendem Wasser in ziemlich langen, gelbrothen Nadeln krystallisirt. Die Wasserbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
$H_2O$	4.12	3.77 pCt.

Der Platingehalt des getrockneten Salzes betrug:

	Gefunden	Berechnet
Pt	21.14	21.19 pCt.

Das dichromsaure Jodchinolin,  $(C_9H_6JN)_2H_2Cr_2O_7$ , fällt auf Zusatz von Chromsäure oder dichromsaurem Kali zu einer schwefelsauren Lösung der Base als schwer löslicher, gelber Niederschlag aus, welcher aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt gelbe, glänzende Nadelchen oder Blättchen bildet. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Cr	14.46	14.45 pCt.

Mit Jodmethyl vereinigt sich das Jodchinolin in der Kälte nur langsam, beim Erwärmen im Wasserbade jedoch rasch zu einer gelben, krystallinischen Masse, die durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser unter Anwendung von Thierkohle in goldgelben, glänzenden Blättchen erhalten wird. Die Menge des durch salpetersaures Silber fällbaren Jods entspricht der Formel des Jodchinolinmethyljodids,  $C_9H_6JN \cdot CH_3J$ .

	Gefunden	Berechnet
J	31.79	31.97 pCt.

Die Verbindung krystallisirt wasserfrei; sie löst sich sehr schwer in Alkohol und kaltem Wasser, reichlicher in siedendem Wasser; in Aether ist sie so gut wie unlöslich. Durch Digeriren einer heissen, wässerigen Lösung des Jodids mit frisch gefälltem Chlorsilber auf dem

Wasserbade lässt sich leicht das entsprechende Jodchinolinmethylchlorid,  $C_9H_6JN \cdot CH_3Cl$ , erhalten. Dieser Körper ist in Wasser sehr leicht mit gelber Farbe löslich und krystallisirt aus heisser, concentrirter Lösung beim Erkalten in feinen, büschel- oder fächerförmig vereinigten, gelblichweissen Nadeln, welche sich beim Verweilen unter der Flüssigkeit nach einiger Zeit in kurze, derbe, honiggelbe Prismen mit 1 Molekül Krystallwasser umwandeln. Ob die zuerst ausgeschiedenen Krystalle dem wasserfreien Salz angehören, habe ich nicht entscheiden können.

Hrn. Dr. O. Lehmann, welcher auch diese Krystalle einer vorläufigen Untersuchung unterworfen hat, verdanke ich folgende Mittheilung: »Aus heisser, wässriger Lösung werden gewöhnlich zuerst labile, nadelförmige Krystalle erhalten, die dem rhombischen System anzu gehören scheinen (Form: Prisma, ein Pinakoid und ein Doma, letzteres einen Winkel von  $113^\circ$  bildend).

Allmählich, namentlich aber bei wiederholtem schwachem Erwärmen oder beim Zerreiben werden diese Krystalle aufgezehrt von der stabilen, wasserhaltigen Modification. Letztere krystallisirt asymmetrisch in einfachen Formen, einem monosymmetrischen Prisma (Winkel  $42^\circ$ ) mit Basis (Schiefe  $73^\circ$ ) gleichend. Zu diesen Flächen tritt dann eine, die scharfe Kante des Prismas unsymmetrisch abstumpfende Pinakoidfläche, welche mit der einen Prismenfläche einen Winkel von  $103^\circ$  bildet; Später erscheinen noch zwei schmale weitere Flächen, welche die Kanten der Basis mit der eben genannten Fläche und einer der Prismenflächen abstumpfen. Die Hauptschwingungsrichtungen für einen auf der Basis liegenden Krystall liegen so, dass die eine derselben mit derjenigen Prismenfläche, welche mit der Pinakoidfläche den Winkel von  $103^\circ$  bildet, um  $24^\circ$ , gegen die andere also um  $18^\circ$  geneigt ist. Für einen Krystall, welcher auf derjenigen Kante liegt, welche, falls das System monosymmetrisch wäre, durch das Klinopinakoid abgestumpft würde, sind die Hauptschwingungsrichtungen so gerichtet, dass eine derselben mit der Basis einen Winkel von  $47^\circ$  bildet.«

Die Analyse der stabilen, wasserhaltigen Krystalle ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6J \cdot CH_3Cl + H_2O$
$H_2O$	5.59	5.57 pCt.

Der Chlorgehalt der entwässerten Verbindung beträgt:

	Gefunden	Berechnet
Cl	11.57	11.61 pCt.

Versetzt man die heisse, wässrige Lösung des Chlorids, die einen intensiv bitteren Geschmack besitzt, mit Platinchlorid, so erhält man beim Erkalten das Platindoppelsalz,  $(C_9H_6JN \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$ , in feinen, rothgelben Krystallen, die in kaltem Wasser schwer löslich

sind und beim Erhitzen unter Zersetzung schmelzen. Eine Platinbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	20.46	20.56 pCt.

Wie schon oben bemerkt wurde, lässt sich das *o*-Methylchinolin (*o*-Toluchinolin) in der gleichen Weise wie Chinolin in ein Monojodsubstitutionsprodukt verwandeln, das dem Jodchinolin in seinem Verhalten sehr ähnlich ist.

Das Jod-*o*-methylchinolin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{JN}$ , von dem mir zur Zeit nur eine geringe Menge zur Verfügung steht, krystallisirt in kleinen, gelblichweissen Nadelchen, die bei  $73-74^\circ$  schmelzen.

Aus der salzsauren Lösung der Base fällt auf Zusatz von Platinchlorid das Platindoppelsalz,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{JN} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ , als sehr schwer löslicher, gelblichweisser Niederschlag, der aus sehr viel siedendem Wasser umkrystallisirt werden kann und dann ziemlich grosse, dünne, rothgelbe Blättchen bildet. Eine Platinbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	20.86	20.87 pCt.

Es ist bemerkenswerth, dass das Platindoppelsalz dieser Base wasserfrei krystallisirt, während die Platinverbindung des Jodchinolins wie die des Chinolins und der meisten Chinolinderivate zwei Moleküle Krystallwasser enthält.

### 156. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Aminen auf Chinone.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. März.)

#### Anilide des Benzochinons

von Th. Zincke und D. v. Hagen.

Wie wir in diesen Berichten XVI, S. 1558 mitgetheilt haben, kann aus dem Toluchinon neben der sich sehr leicht bildenden

Dianilidoverbindung:  $\text{C}_6\text{H} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$  ein Dianilido-toluchinonanilid

$\text{C}_6\text{H} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{N C}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$  erhalten werden.