

263. Ad. Claus: Einige Beiträge zur Kenntniss des Chinolins.

(Eingegangen am 28. April.)

Während es bis jetzt noch nicht gelungen ist, ausser dem von mir und Istel¹⁾ beschriebenen Dijodchinolin, Additionsprodukte mit den einfachen Halogenen direkt aus dem Chinolin darzustellen, und während nach den Versuchen von La Coste²⁾ auch das salzsaure Salz des Chinolins ein fassbares Additionsprodukt mit Brom nicht liefert, führen bestimmte Derivate des Chinolins demgegenüber auffallend leicht und glatt zu derartigen Additionsprodukten mit 2 Atomen Halogen. — Es gilt das zunächst für gewisse Halogenalkyl-Additionsprodukte, die einerseits in wässriger Lösung auf Zusatz von wässriger Halogenlösung die neuen Verbindungen sofort in Form von klumpigen Aggregaten fallen lassen, andererseits beim Versetzen ihrer Lösungen in Chloroform mit den Chloroformlösungen der Halogene entweder direkt, oder beim langsamen Eindunsten die gewünschten Verbindungen meist in sehr schönen Krystallen liefern. — Herr Zeeh ist schon seit einiger Zeit mit der Darstellung und der näheren Untersuchung einer ganzen Reihe von derartigen Verbindungen beschäftigt: Nun finde ich im vorletzten Heft dieser Berichte eine solche Verbindung, das Chinolinmethyltribromid, von Herrn Ostermayer³⁾ aus Chinolinmethylchlorid durch Einwirkung von Brom in alkoholischer Lösung erhalten, beiläufig erwähnt, und dieses veranlasst mich, über unsere Versuche, wenn dieselben auch noch zu keinem Abschluss gekommen sind, schon jetzt kurz zu berichten, um uns die Fortsetzung derselben in der von uns eingeschlagenen Richtung zu wahren.

Wir haben unsere Versuche bisher namentlich mit Benzyl- und Aethyl-Additionsprodukten des Chinolins ausgeführt, beabsichtigen aber dieselben auch auf Propyl-derivate auszudehnen, hauptsächlich in der Absicht, die verschiedenen analogen Verbindungen, da sie meist in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden können, zur krystallographischen Untersuchung zu bringen.

Die im folgenden angeführten Verbindungen haben wir alle so dargestellt, dass die entwässerte Halogenalkyl-Verbindung, in Chloroform gelöst, mit der berechneten Menge (1 Molekül) des Halogens, ebenfalls in Chloroform gelöst, versetzt wurde.

Brombenzyl-Chinolin-Bibromid, $C_9H_7N \cdot C_7H_7Br \cdot Br_2$, krystallisirt sofort aus der Chloroformlösung in grossen, glänzenden,

¹⁾ Diese Berichte XV, 824.

²⁾ Diese Berichte XIV, 914.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 594.

orangeröthen Säulen; dieselben können aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. Doch tritt dabei immer theilweise Zersetzung ein, und wenn man lange Zeit mit Alkohol kocht, oder mehrmals unter Erneuerung des Alkohols eindampft, dann ist schliesslich alles addirte Brom, unter Bildung von Bromal, entzogen, und man erhält wieder das reine Chinolinbenzylbromid. — In Wasser ist die Verbindung unlöslich: Kocht man damit auf, so schmilzt sie zu einem dunkelrothen Oel, das beim Erkalten zu einer amorphen harten Masse erstarrt: Setzt man das Kochen fort, so entwickelt sich Brom, und ein Theil des Chinolinbenzylbromids wird regenerirt (es wird durch Eindampfen der wässerigen Lösung erhalten), ein anderer Theil bleibt aber auch nach stundenlangem, anhaltenden Kochen ungelöst als Harz zurück, doch sind wir noch nicht in der Lage, zu sagen, ob dieser Theil nicht schliesslich auch wieder in die ursprüngliche Benzylbromidverbindung übergeführt wird. — Beim Kochen mit Alkalien erfolgt sofort lebhafte Reaction, selbstverständlich ohne Bromentwicklung, und dabei scheidet sich ein intensiv roth gefärbtes Oel ab, das ebenfalls in der Kälte zu einer spröden Masse erstarrt. Diese Reaction, die wir in ganz ähnlicher Weise bei allen derartigen Verbindungen beobachten konnten, ist es namentlich, die mich interessirt, und deren eingehendere Untersuchung ich mir hiermit vorbehalte.

Die Krystalle des Brombenzyl-Chinolin-Bibromid schmelzen constant bei 100° C. (uncorr.): Eine Brombestimmung liess finden: 51.82 pCt.; berechnet: 52.18 pCt. Brom.

Brombenzyl-Chinolin-bijodid krystallisirt in prachtvollen, dunkelvioletten Nadeln, die beständiger sind als die entsprechende Bromverbindung, und aus Alkohol z. B. wiederholt umkrystallisirt werden können, ohne bemerkbare Zersetzung zu erleiden. Beim Kochen mit Wasser entwickeln sie jedoch auch bald Jod. Ihr Schmelzpunkt ist $109-110^{\circ}$ C. (uncorr.).

Brombenzyl-Chinolin-bichlorid bildet intensiv schwefelgelbe, lange, dünne Nadeln, die bei 80° C. (uncorr.) schmelzen.

Die Additionsprodukte des Chinolinbenzylchlorids mit Halogenen scheinen in Chloroform leichter löslich zu sein. Wir haben bis jetzt schön krystallisirt erhalten nur:

Das Chlorbenzyl-Chinolin-bibromid in schönen grossen Säulen, welche der entsprechenden Brombenzylverbindung der Form nach sehr ähnlich sind, aber eine ganze verschiedene, nämlich hellorange gelbe, Farbe haben und bei $91-92^{\circ}$ C. (uncorr.) schmelzen.

Uebrigens nicht blos die Halogenalkyladditionsprodukte des Chinolins geben diese Additionen mit Halogenen, sondern auch die entsprechenden Nitrate, Sulfate u. s. w. So habe ich z. B. schon

ein Bromadditionsprodukt des Chinolinäthylnitrates¹⁾ (durch Umsetzung von Chinolinäthylbromid mit Silbernitrat dargestellt) erhalten können.

Den im Vorstehenden mitgetheilten Erfahrungen gegenüber lag der Gedanke nahe, zu versuchen, ob nicht auch die Halogenalkyladditionsprodukte der Chinaalkaloide einer gleichen Reaktion fähig seien.

In der That ist dieses der Fall, und sowohl aus den Verbindungen der Chinaalkaloide mit 1 Molekül, wie auch mit 2 Molekülen Halogenalkyl habe ich derartige Halogenadditionen erhalten. Auch ihre Untersuchung behalte ich mir vor.

In gleicher Weise vereinigt sich die Chinolincarbonsäure leicht mit den Halogenen. Ich habe in Gemeinschaft mit Hrn. Muchall die Brom- und Jodverbindungen bis jetzt dargestellt.

Das Cinchoninsäurebibromid fällt als compacter, gelbrother Niederschlag aus, wenn man die wässrige Lösung der Säure mit Brom oder Bromwasser versetzt. Beim Erwärmen löst sich der Niederschlag auf und bei Gegenwart von etwas überschüssigem Brom krystallisiren während des Erkaltes lange rothe Nadeln aus: Eine Entwicklung von Bromwasserstoff erfolgt nicht. Gut abgepresst und zur Entfernung der letzten Spuren noch mechanisch anhaftenden Broms einige Tage über Aetzkalk getrocknet, zeigt die Verbindung die Zusammensetzung $C_9H_6N \cdot CO_2H \cdot Br_2$.

Gefunden 48.04 pCt. Br; berechnet 47.87 pCt. Br.

Das Bibromid schmilzt bei 188° C. (uncorr.) zu einer rothen Flüssigkeit; die Bindung der Bromatome ist keine sehr feste. Schon beim Kochen mit Wasser findet eine continuirliche Entwicklung von Bromdämpfen statt, und die schliesslich farblose Lösung enthält wieder freie Chinolincarbonsäure. Löst man das Cinchoninsäurebibromid in verdünnter Natronlauge und säuert dann, ohne erwärmt zu haben, mit Salzsäure an, so fällt ein Theil des Additionsproduktes wieder unverändert in Form des rothen Niederschlages aus. Erwärmt man die alkalische Lösung, so wird das Brom der Verbindung entzogen.

Das Chinolincarbonsäurebijodid wird auf gleiche Weise durch Fällen einer wässrigen Lösung der Säure mit einer Jod-Jodkaliumlösung erhalten; der sofort entstehende, anfangs braune Niederschlag verwandelt sich bald in schön grün metallisch glänzende Nadeln. Die Verbindung ist in kaltem Wasser und verdünntem Ammoniak fast unlöslich, beim Aufkochen mit Alkohol löst sie sich

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1278.

und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten in stahlblau glänzenden Krystalltäfeln. Beim Erhitzen beginnt die Verbindung erst gegen 200° C. Jod zu verlieren, und bei 242° C. erfolgt Schmelzen unter lebhafter Zersetzung.

Das Bijodid gleicht in seinem Verhalten dem oben beschriebenen Dibromid, nur erscheint es im Allgemeinen beständiger. Es ist schon längere Zeit anhaltendes Kochen mit Wasser nöthig, um die Zersetzung vollständig zu bewirken. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge erfolgt die Zersetzung schneller, man kann alsbald den Geruch von gebildetem Jodoform wahrnehmen. — Während die Formel $C_9H_6N \cdot CO_2H \cdot J_2$ — 59.48 pCt. Jod berechnen lässt, wurden gefunden 59.43 pCt. Jod.

Auch das jüngst von mir und Muchall¹⁾ beschriebene Additionsprodukt der Chinolincarbonsäure mit Benzylbromid, sowie das daraus erhaltene Chinolinbenzylbetaïn¹⁾ geben mit Halogenen leicht Additionsprodukte; die Bromverbindung des letztgenannten Betaïns z. B. bildet orangerothe Nadelchen, welche bei etwa 180° C., jedoch unter Zersetzung, schmelzen.

Von besonderem Interesse dürfte es dem gegenüber sein, dass die Chinolin-*p*-Sulfonsäure und das von mir und Happ daraus dargestellte Chinolinäthylsulfobetaïn²⁾ eine derartige Fähigkeit, Halogene zu addiren, nicht besitzen. Bei allen unsern darauf bezüglichen Versuchen, die in der gleichen Weise, wie die Versuche mit den entsprechenden Carbonverbindungen, angestellt wurden, haben wir immer nur die unveränderte Sulfonsäure, resp. das unveränderte Sulfobetaïn heraus krystallisirt erhalten.

Bei Fortsetzung der früher publicirten Untersuchungen³⁾ über die blausauren Salze organischer Basen, die ich in Gemeinschaft mit Herrn John⁴⁾ vor einiger Zeit wieder aufgenommen hatte, haben wir auch das Chinolin und seine Derivate in den Kreis unserer Versuche gezogen, und wir sind dabei zur Kenntnissnahme einer Reaktion gelangt, die mir besonders bemerkenswerth und geeignet zu sein scheint, zur Entscheidung der Frage nach der Constitution der alkylierten Derivate des Chinolins einen ganz wesentlichen Beitrag zu liefern. Indem ich mir vorbehalte, die verschiedenen, neu dargestellten blausauren Doppelverbindungen des Chinolins, Aethylchinolins u. s. w. im Zusammenhang mit den andern untersuchten Cyanverbin-

1) Diese Berichte XVIII, 363 und 364.

2) Diese Berichte XVIII, 366.

3) Diese Berichte XVI, 2737.

4) Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1884.

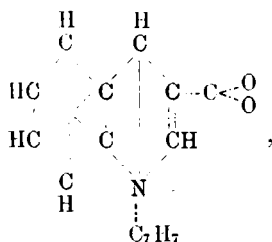
dungen in einer besonderen Mittheilung kurz zu beschreiben, beschränke ich mich hier auf die Besprechung dieser einen Reaktion.

Man wird sich erinnern, dass nach unsern früheren Untersuchungen die blausauren Salze primärer, secundärer und tertiärer Basen nicht für sich im festen Zustand darstellbar sind, dass dagegen die cyanwasserstoffsauren Salze der quaternären Ammoniumoxyde (man nannte sie früher schlechtweg »Ammoniumbasen«) sehr wohl existiren, und dass dieselben am leichtesten und besten erhalten werden, wenn man die durch Umsetzung der Halogenalkyladditionsprodukte tertiärer Basen mit Silbersulfat dargestellten quaternären Ammoniumsulfate mit der äquivalenten Menge von Cyanbaryum zur Umsetzung bringt. In allen den Fällen, in denen durch Einwirkung von Silberoxyd aus den Ammoniumsalzen ein quaternäres Ammoniumoxydhydrat (in Aether unlöslich, in Wasser leicht löslich, beständiges kohlenaures Salz bildend) entsteht, wird ein beständiges, durch Eindampfen der wässerigen Lösung darstellbares Ammoniumcyanid erhalten — und wir sind in der Lage den früheren Belegen noch eine ganze Reihe weiterer Belege hinzuzufügen. In allen anderen Fällen, in denen kein Ammoniumhydroxyd gebildet wird, in denen vielmehr, ebenso wie durch Silberoxyd, auch durch Kali die Zersetzung der Ammoniumhalogenverbindung leicht in der Kälte eintritt: in denen, wie ich das schon früher interpretirte, eine Abspaltung von Halogenwasserstoff erfolgen kann, da wird auch kein beständiges blausaures Salz erhalten, sondern dasselbe dissociirt beim Eindampfen und Eindunsten seiner wässerigen Lösung, ebenso wie beim Durchschütteln derselben mit Aether, in Cyanwasserstoff und die Base.

Wenn man Chinolinäthylsulfat — durch doppelte Umsetzung von Chinolinäthylbromid mit Silbersulfat erhalten — mit der berechneten Menge Cyanbaryum fällt, und vom Baryumsulfat abfiltrirt, so erhält man eine Lösung, die beim Eindampfen sofort Blausäure entwickelt, und aus welcher überhaupt ein festes blausaures Salz nicht, auch nicht durch Eindunsten im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure, zu erhalten ist! Schüttelt man die wässerige Lösung vor dem Erwärmen mit Aether, so tritt ebenfalls sofort Dissociation ein, und durch Ausschütteln der abgehobenen ätherischen Lösung mit wässriger Bromwasserstoffsäure erhält man eine wässerige Lösung, aus der beim Eindampfen das Ausgangsmaterial, Chinolinäthylbromid wieder resultirt! Wie mich deucht, eine neue Reaktion, welche die alkylirten Chinoline sehr charakteristisch von den Ammoniumhydroxyden unterscheidet!

Vor Kurzem¹⁾ theilte ich in Gemeinschaft mit Herrn Muchall mit, dass das Chinolinbenzylbetaïn unter der Einwirkung von Alkalien in eine neue Säure übergeführt werde: Es unterscheidet sich durch diese Reaktion das Chinolinbetaïn von allen bis jetzt bekannten Betaïnen, die nach den übereinstimmenden Angaben der Einwirkung von wässerigen Alkalilösungen widerstehen, genau in der nämlichen Weise, wie die Halogenadditionsprodukte des Chinolins von denen anderer tertiärer Basen verschieden sind. Und das kann eigentlich gar nicht auffallen, da die Betaïne ja in der That nichts anderes, als quaternäre Ammoniumsalze sind. Würden den quaternären Chinolinverbindungen Basen, welche Ammoniumoxydhydrate sind, zu Grunde liegen, so würde Kali auch in diesem Fall keine Zersetzung bewirken können!

Wir haben die aus dem Chinolinbenzylbetaïn entstehende Säure jetzt etwas genauer untersucht, und sie mit dem Betaïn gleich zusammengesetzt gefunden, sie ist also als Benzylchinolincarbonsäure aufzufassen, und stellt die erste halogenisirte Chinolinverbindung dar, die unzersetzt im wasserfreien Zustand dargestellt werden konnte. Stellt man sich die Struktur des Chinolinbenzylbetaïns durch folgendes Schema vor:



so wird man sich die Constitution unserer Benzylchinolincarbonsäure wohl nicht anders ableiten können, als in der Art, dass man bei der Lösung der Bindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff der Carboxylgruppe ein, an Kohlenstoff gebundenes, Wasserstoffatom — sei es aus dem Pyridin- oder Benzolkern des Chinolins, oder sei es von dem Benzylrest — an den Sauerstoff des Kohlen-säurerestes zur Regenerirung der Carboxylgruppe tretend denkt, während die durch den Abgang des Wasserstoffatoms disponibel gewordene Kohlenstoffvalenz sich mit der freigewordenen Stickstoffvalenz schliesst.

Die Benzylchinolincarbonsäure, $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, ist in Wasser so gut wie unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol etc.; sie krystallisirt in langen, gelbgefärbten, glänzenden Nadeln, die bei 218°C zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Sie

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 365.

bildet mit Säuren keine Salze, und vermag auch nicht, eine Doppelverbindung mit Platinchlorid einzugehen. Ihre Analyse führte zu folgenden Resultaten:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2$
C	76.90 pCt.	77.29 pCt.
H	5.11 »	4.94 »

Weitere Mittheilungen hoffe ich in Bälde folgen lassen zu können.

Ich hoffe, dem Geschmack der Leser dieser Berichte damit entsprochen zu haben, dass ich jede Berührung der letzten Notiz des Herrn Bernthsen vermieden habe: Ich werde das auch in Zukunft thun! Wen es interessirt, sich näher zu orientiren, den bitte ich z. B. zu vergleichen: diese Ber. XVII, 1955, Z. 10 v. u. etc. — Diese Ber. XVIII, 1015, Z. 9 v. u. etc. — Diese Ber. XVIII, 1017, Anm. mit meinen Angaben: diese Ber. XVII, 1597, Z. 9 v. o. etc. — Diese Ber. XVIII, 410, Z. 7 v. u. etc. — Diese Ber. XVIII, 412, d. 2 l. Z. (vergl. diese Ber. XVIII, 29, Z. 7.)

Freiburg, den 3. April 1885.

264. W. Will: Ueber das Naringin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. März vom Verfasser.)

Während der Untersuchung des Hesperidins¹⁾, des Glukosids aus den Pomeranzenäpfeln, kam ich in den Besitz eines Pflanzenproduktes, welches diesem interessanten Körper hinsichtlich der Abstammung, wie auch vieler seiner Eigenschaften nahe steht. Ich habe mich bemüht, die Verwandtschaft, welche beide verknüpft, etwas aufzuklären.

Der in Frage stehende Körper ist im Jahre 1857 von de Vry in Java gewonnen und damals für das von Lebreton beschriebene Hesperidin gehalten worden. Die Quantität, welche mir zur Verfügung stand, war von ihm zur weiteren Untersuchung an das Laboratorium zu Giessen geschenkt.

In der chemischen Litteratur finden sich mehrere Mittheilungen über die Eigenschaften der Substanz selbst, sowie einiger ihrer Zersetzungsprodukte.

¹⁾ Ferd. Tiemann und W. Will: Ueber das Hesperidin u. s. w. diese Berichte XIV, 916 a.