

Schwefelsäure erhitzt, tritt, wenn die Temperatur nicht über 120° steigt, nur Chlorwasserstoff aus und man erhält eine gelbrothe, krystallinische Verbindung, welche sich aus Essigsäure umkrystallisiren lässt; sie schmilzt bei 224—226°. löst sich ohne Veränderung in Alkali und wird aus dieser Lösung durch Mineralsäuren nicht, aber durch Essigsäure gefällt.

Das Verhalten der Säure gegen Alkali erinnert einigermaassen an das der Nitroverbindung des β -Anilids.

527. Ad. Claus und F. Collischonn: Zur Kenntniss des Chinolins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 14. August.)

Im Anschluss an die frühere kurze Mittheilung des Einen von uns (Diese Berichte XVIII, 1305) haben wir die Additionsproducte, welche die Propylhalogenverbindungen des Chinolins mit den Halogenen zu bilden vermögen, eingehender studirt.

Propylbromidchinolin bildet sich leicht, wenn molekulare Mengen der beiden Componenten für sich, oder besser mit etwa 10-procentigem Alkohol, im geschlossenen Gefässe 5—6 Stunden auf 90—100° C. erhitzt werden; jedoch ist dazu zu bemerken, dass Theerchinolin, auch wenn dasselbe vollkommen farblos ist, sich nicht zur Gewinnung dieses Präparates eignet, insofern bei seiner Anwendung stets sehr beträchtliche Mengen violetter Farbstoffe gebildet werden, von denen sich das übrigens nur in schlechter Ausbeute entstandene Additionsproduct nur sehr umständlich und mit grossem Verluste befreien lässt, während synthetisches Chinolin namentlich bei Zusatz von Alkohol nur sehr untergeordnete Mengen von rothen Farbstoffen entstehen lässt und leicht 80 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Additionsproduct liefert. Die Verbindung ist in Wasser und Weingeist äusserst leicht löslich und krystallisirt aus den sehr concentrirten Lösungen in grossen, farblosen, tafelförmigen Krystallen, deren meist mehrere über einander geschoben sind; diese Krystalle enthalten 2 Moleküle Krystallwasser, die jedoch nicht, ohne dass gleichzeitig eine Zersetzung des Bromids eintritt, durch Erhitzen vollständig entfernt werden können.

Zwei Brombestimmungen der kurze Zeit über Schwefelsäure getrockneten Krystalle liessen finden: Brom = 27.81 und 27.96 pCt.,

während die Formel $C_9H_7N \cdot C_3H_7Br + 2H_2O$ verlangt: Brom = 27.77 pCt.

Beim Erhitzen derselben Krystalle auf $100^{\circ} C.$ bis zum constanten Gewicht verloren dieselben an Gewicht 6.86 und 6.97 pCt., während 1 Molekül Krystallwasser 6.66 pCt. Verlust entsprechen. Beim Erhitzen auf $135-140^{\circ} C.$ trat eine weitere Gewichtsabnahme, entsprechend $\frac{1}{2}-1$ Molekül Wasser, ein, zugleich aber entwickelte sich deutlich wahrnehmbar der Geruch nach Chinolin; der Schmelzpunkt der wasserhaltigen Krystalle liegt bei $66^{\circ} C.$ (uncorr.). Die wasserfreie Verbindung erhält man bei der Darstellung aus dem absoluten Alkohol krystallisiert; sie schmilzt bei $148^{\circ} C.$ (uncorr.) und ist ungemein hygroskopisch. In Aether ganz unlöslich, löst sie sich leicht in Chloroform, und aus der heiss gesättigten Lösung dieses Lösungsmittels schiessen beim Erkalten prachtvolle, grosse, vierseitige Prismen an, die eine Verbindung des Propylbromidchinolins mit Chloroform, in welcher das letztere offenbar die Rolle des Krystallwassers spielt, repräsentiren. Diese Krystalle verwittern an der Luft schnell, indem sie ihre Durchsichtigkeit verlieren und Chloroform abgeben; sie fangen bei $65^{\circ} C.$ an zu erweichen, schmelzen aber erst unter fortwährendem Chloroformverluste bei $128-129^{\circ} C.$ vollständig. Sie enthalten 1 Molekül Chloroform, welches durch Erhitzen auf $100^{\circ} C.$ vollkommen ausgetrieben werden kann. Während sich für die Formel $C_9H_7N \cdot C_3H_7Br + CHCl_3$ ein Gehalt von 32.2 pCt. berechnet, wurde bei der Bestimmung ein Gewichtsverlust von 31.8 pCt. gefunden. Die hierbei in Form eines weissen Pulvers erhaltene wasser- und chloroformfreie Verbindung ergab bei den Brombestimmungen 31.64 und 31.68 pCt. Brom, während die Formel $C_9H_7N \cdot C_3H_7Br$ 31.74 pCt. Brom verlangt.

Propyljodidchinolin. Auch dieses Additionsproduct entsteht direct leicht durch Vereinigung der beiden Componenten. Aus absolutem Alkohol krystallisiert es wasserfrei in kleinen, gelben Kryställchen, die bei $145^{\circ} C.$ (uncorr.) schmelzen. Auch aus Wasser krystallisiert es ohne Krystallwasser und zwar in prachtvollen, grossen, bernsteingelben, rautenförmigen Tafeln, deren Schmelzpunkt — wahrscheinlich in Folge von etwas eingeschlossener Mutterlauge — bei $137-138^{\circ} C.$ regelmässig gefunden wurde. Beide Formen sind nicht hygroskopisch, färben sich aber unter dem Einflusse des Lichtes und der Luft, besonders schnell in nicht ganz trockenem Zustande, röthlich, indem eine Zersetzung mit Jodabscheidung erfolgt. Auch diese Verbindung ist in Chloroform löslich und krystallisiert daraus in grossen, gelben, vierseitigen Prismen, die 1 Molekül Krystallchloroform enthalten und sehr leicht verwittern. Sie schmelzen beim langsamen Erhitzen unter Ausgabe von Chloroform partiell bei $92^{\circ} C.$, jedoch völliges Schmelzen tritt erst bei $142^{\circ} C.$ ein. Beim Erhitzen auf

100° C. bis zum constanten Gewichte erlitten sie einen Verlust von 28.10 pCt., während der Formel $C_9H_7N \cdot C_3H_7J + CHCl_3$ 28.42 pCt. Chloroform entsprechen. Die von Chloroform befreite Substanz liess bei der Analyse finden:

Jod = 42.39 und 42.60 pCt.; berechnet für $C_9H_7N \cdot C_3H_7J$ 42.47 pCt.

Propylchloridchinolin kann nicht gut durch directe Vereinigung der Componenten erhalten werden und wurde durch Umsetzung der entsprechenden Bromverbindung mit Chlorsilber dargestellt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt erst aus der syrupdicken Lösung in grossen, farblosen, aus flachen Säulen oder Tafeln gebildeten Krystallaggregaten. Diese schmelzen gegen 95° C. im Krystallwasser und geben das letztere erst beim Erhitzen auf 130° bis 135° C. vollständig unter schwacher Bräunung ab. Gefunden wurde ein Verlust von 8.88 pCt., während 1 Molekül Wasser für die Formel $C_9H_7N \cdot C_3H_7Cl + H_2O$ 8.6 pCt. Wasser verlangt. Durch 24stündiges Erhitzen auf 100° C. konnte nur ein Gewichtsverlust von 4.41 pCt. Wasser (also $\frac{1}{2}$ Molekül) erzielt werden. Das entwässerte Salz schmilzt bei 135° C. (uncorr.), ist äusserst hygroskopisch und krystallisirt aus Chloroform, wenn die Gegenwart von Wasser ausgeschlossen ist, in grossen, farblosen, vierseitigen Prismen, die bei 79° C. schmelzen und 1 Molekül Krystallchloroform enthalten. Sie geben dieses vollständig erst beim Erhitzen auf 110—115° ab.

Gefunden wurden 36.2 pCt. Gewichtsverlust; für die Formel $C_9H_7N \cdot C_3H_7Cl + CHCl_3$ berechnen sich 36.5 pCt. Chloroform.

Nach tagelangem Erhitzen auf 100° C. hatten dieselben Krystalle nur 30.5 pCt. Chloroform abgegeben.

Zur Darstellung der Additionsproducte der oben beschriebenen 3 Propylchinolinverbindungen mit Halogenen eignet sich am besten die Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel. In der Regel ist der Verlauf der Reaction der, dass, sobald die zur Bildung des Additionsproductes nöthige Menge Halogen zugesetzt ist, sich die Flüssigkeit in zwei Schichten trennt. Davon ist die obere Schicht wesentlich Chloroform, in dem nur sehr wenig des schwer löslichen Additionsproductes enthalten ist, während die untere Schicht, die eine fast syrupdicke Consistenz hat, das gebildete Product, mit wenig Chloroform zerflossen, repräsentirt; durch Verdunsten des Chloroforms werden die Verbindungen meist in schönen Krystallen erhalten. Sie sind in Wasser nicht, in Aether und Alkohol (ausgenommen die mit Jod) ebenso wie in Chloroform nur wenig löslich; aber sie nehmen von letzterem gern auf, damit zu syrupösen Massen zerfliessend. Wie gegen Chloroform verhalten sie sich im Allgemeinen auch gegen Schwefelkohlenstoff und Benzol. Einige sind in heisser Salzsäure löslich.

Propylbromidchinolindibromid, $C_9H_7N \cdot C_3H_7Br \cdot Br_2$, bildet prachtvolle, glänzende, granatrothe Krystalle des triklinen Systems, die bei 93° (uncorr.) schmelzen. Kann auch durch Eintragen von Brom in die wässerige oder alkoholische Lösung von Brompropylchinolin erhalten werden. Namentlich die alkoholische Lösung eignet sich zur Darstellung grösserer Mengen, insofern die Verbindung sofort in Form von orangerothern Blättchen ausfällt, welche nach dem Auswaschen mit Aether-Alkohol direct rein sind. Die Brombestimmungen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Br	58.25	58.20	57.98 pCt.

Mit Platinchlorid bildet das Additionsproduct kein Doppelsalz, sondern unter Abscheidung des addirten Broms entsteht das einfache Platindoppelsalz. (Vergl. Ostermayer, Diese Berichte XVIII, 600).

Propylbromidchinolindijodid, $C_9H_7N \cdot C_3H_7Br \cdot J_2$. Man erhält diese Verbindung am besten, wenn man eine alkoholische Lösung von Propylbromidchinolin mit der ätherischen Lösung von 1 Molekül Jod in solcher Verdünnung versetzt, dass nicht direct beim Zusammen-giessen eine Ausscheidung erfolgt. Beim Verdunsten des Aethers, das man durch Aufblasen eines Luftstromes befördert, fällt dann die Verbindung in braunen, metallglänzenden Nadelchen aus. Dieselben schmelzen bei 60° C. (uncorr.). Die Analysen ergaben einen Silber-niederschlag, der, als Gemenge von $AgBr + 2AgJ$ berechnet, 66.03 pCt. Halogen ergab, während die obige Formel 66.04 pCt. Halogen verlangt.

Propylbromidchinolindichlorid wird durch Einleiten von trockenem Chlorgas in die Chloroformlösung des Bromids und Eindunsten der syropförmigen Schicht in kleinen, schwefelgelben Krystallblättchen erhalten, die gegen 60° C. schmelzen. Die Verbindung ist viel weniger beständig, als das entsprechende Dibrom- und Dijod-additionsproduct, sie verliert sehr leicht Halogen.

Bei den Analysen wurden Halogensilbermengen erhalten, die, auf $AgBr + 2AgCl$ berechnet, 45.60 und 45.62 pCt. Halogen ergaben, während von der oben gegebenen Formel 46.55 pCt. $Br + Cl_2$ verlangt werden.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei der Addition der Chloratome wenigstens theilweise eine Umlagerung stattgefunden hat, und die Verbindung nicht der Formel

$C_9H_7N \cdot C_3H_7Br \cdot Cl_2$, sondern $C_9H_7N \cdot C_3H_7Cl \cdot BrCl$ entspricht. Jedenfalls erhält man unter Umständen, z. B. beim Erwärmen mit Alkohol, neben Propylbromidchinolinbibromid Propylchloridchinolin.

Propylbromidchinolintetrajodid, $C_9H_7N \cdot C_3H_7Br \cdot J_4$, entsteht durch directe Einwirkung von etwas mehr als 2 Molekülen Jod

auf 1 Molekül des Bromids. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibende Krystallmasse wird mit Schwefelkohlenstoff und Aether ausgewaschen, bis kein freies Jod mehr zugegen. Feine Krystallnadelchen von fast schwarzer Farbe mit grünem Reflex. Schmelzpunkt 49° C. (uncorr.)

	Berechnet für Cl + 4J	Gefunden
Halogen	77.16	77.24 pCt.

Propyljodidchinolindibromid, $C_9H_7N \cdot C_3H_7J \cdot Br_2$. Wohl ausgebildete, orangerothe, tafelförmige Krystalle (triklin), welche bei 77° C. (uncorr.) schmelzen.

	Berechnet für J + 2Br	Gefunden
Halogen	62.52	62.33 pCt.

Propyljodidchinolindijodid, $C_9H_7N \cdot C_3H_7J \cdot J_2$. Glänzende, sehr dünne Prismen und Flittern von dunkelbronzebrauner Farbe; eins der beständigsten Halogenadditionsproducte. Schmelzpunkt 62° C. (uncorr.)

	Berechnet	Gefunden
J	68.89	68.97 pCt.

Propyljodidchinolindichlorid, $C_9H_7N \cdot C_3H_7J \cdot Cl_2$, entsteht, wenn man in die Chloroformlösung des Jodids nur solange Chlor einleitet, bis eben ein Niederschlag entsteht, der sich beim kräftigen Schütteln nicht mehr löst. — Nach dem Filtriren und Eindunsten der Lösung erhält man glänzende, schwefelgelbe Krystallnadeln, die ziemlich beständig sind und bei 87° C. (uncorr.) schmelzen.

	Ber. für J + 2Cl	Gefunden
Halogen	53.24	53.07 pCt.

Auffallend ist die Leichtigkeit, mit welcher das Propyljodidchinolin, im Gegensatz zu dem entsprechenden Chlorid und Bromid, 4 Atome Halogen addirt: Allerdings ist das

Propyljodidchinolintetrabromid, $C_9H_7N \cdot C_3H_7J \cdot Br_4$, eine der unbeständigsten dieser Verbindungen, die nur so erhalten werden kann, dass man sie aus der Lösung von 1 Mol. des Jodids und 2 Mol. Brom in wenig Chloroform mit Aether ausscheidet. — Sie bildet ein orangerotes Pulver, das an der Luft fortwährend Brom verliert, daher bei den Analysen keine stimmenden Resultate ergab und auch keinen constanten Schmelzpunkt ($48-58^{\circ}$ C.) zeigte.

Propyljodidchinolintetrajodid, $C_9H_7N \cdot C_3H_7J \cdot J_4$, ist dagegen eine recht beständige Verbindung, welche in prächtigen, kleinen, zu Aggregaten vielfach durch einander gewachsenen Täfelchen, an Farbe und Glanz dem Jod sehr ähnlich, krystallisirt. — Es schmilzt bei 50° C. (uncorr.)

	Berechnet	Gefunden
J	78.68	78.35 pCt.

Propyljodidchinolintetrachlorid, $C_9H_7N \cdot C_3H_7J \cdot Cl_4$, scheidet sich bei fortgesetztem Einleiten von Chlorgas in die Chloroformlösung des Jodids in Form von schwefelgelben, verfilzten, feinen Nadelchen aus, deren Schmelzpunkt bei $144-145^{\circ} C.$ (auffallend hoch!) liegt: dieselbe Verbindung bildet sich auch aus dem Chinolinchloridchinolin durch Behandeln mit einer salzsauren Lösung von Jodtrichlorid, so dass es nicht unwahrscheinlich ist, dass diesem Additionsproduct nicht die oben gegebene, sondern die Formel $C_9H_7N \cdot C_3H_7Cl \cdot JCl_3$ zukommt, dass es also Propylchloridchinolinjodtrichlorid ist. Mit dieser Auffassung würde der hohe Schmelzpunkt einfach erklärt sein, und mit ihr stimmt auch die Thatsache überein, dass durch anhaltendes Kochen mit Wasser die Verbindung in Propylchloridchinolin schliesslich übergeführt wird. — Ueberhaupt scheint in den Verbindungen, welche aus den Alkylhalogen-Chinolinen durch Addition anderer Halogene entstehen, leicht Austausch der Halogenatome stattfinden zu können: wie man z. B. aus dem Propylbromidchinolin durch Einwirkung von salzsaurer Jodtrichloridlösung ebenfalls mit Leichtigkeit die oben beschriebene, bromfreie Verbindung mit 1 Atom Jod und 4 Atomen Chlor erhält.

An der Luft verliert die Verbindung leicht Halogen und daraus erklärt sich der bei den Analysen etwas zu niedrig ausgefallene Befund:

	Ber. für $J + Cl_4$	Gefunden	
Halogen	60.82	59.53	59.26 pCt.

Propylchloridchinolindibromid, $C_9H_7N \cdot C_3H_7Cl \cdot Br_2$, bildet eine orangerothe, strahlig krystallinische Masse: Schmelzpunkt 84 bis $85^{\circ} C.$ (uncorr.).

	Ber. für $Cl + Br_2$	Gefunden	
Halogen	53.18	52.40	52.21 pCt.

Propylchloridchinolindijodid, $C_9H_7N \cdot C_3H_7Cl \cdot J_2$, erstarrt beim Verdunsten des Chloroforms zu einer strahlig krystallinischen Masse, die zur Entfernung von anhängendem Jod mit Alkohol zerrieben werden muss. So dargestellt, bildet die Verbindung glänzende, braune Krystallfragmente, deren Schmelzpunkt $61-62^{\circ} C.$ ist.

	Ber. für $Cl + J_2$	Gefunden	
Halogen	62.73	62.60	pCt.

Propylchloridchinolindichlorid ist eine äusserst unbeständige Verbindung von gelber Farbe, die zu isoliren uns nicht gelungen ist, da sie von dem aufgenommenen Chloroform nicht zu befreien ist, ohne dass zugleich der grösste Theil des addirten Chlors entweicht.

Auch ein Propylchloridchinolintetrajodid, das offenbar existirt und sich bei der Einwirkung von überschüssigem Jod sogar gern zu

bilden scheint, haben wir nicht in ganz reinem Zustand erhalten können. Die im reinen Zustand entschieden feste Verbindung bildet mit mechanisch hinzukommendem Jod eine dicke ölige Schmiere und in dieser Form erhält man sowohl aus Chloroformlösung wie aus ätherisch-alkoholischer Lösung das Rohproduct: dieses muss nun zur Entfernung des anhängenden Jods mit Schwefelkohlenstoff gewaschen werden und dabei verliert es, wie es scheint, stets auch wieder einen Theil des additionell aufgenommenen Jods. — Bei der Analyse eines auf diese Weise dargestellten, eine jodscharze Masse bildenden Präparates fanden wir — das erhaltene Halogensilber auf $1 \text{ AgCl} + \text{AgJ}$ verrechnend — 70 pCt. Halogen, während die Formel der Verbindung 75.9 pCt. Halogen erheischt.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur (150—200° C.) erleiden die beschriebenen Verbindungen Zersetzung und zwar sämmtlich in dem Sinn, dass das addirte Halogenalkyl abgespalten wird und theils als solches, theils in Form eines weiter halogenisirten Derivates auftritt, während unter theilweiser Verkohlung ein Theil des Chinolins als einfaches halogenwasserstoffsaurer Salz, ein anderer Theil als Salz eines halogenisirten Chinolinderivates erhalten wird. Wir haben bis jetzt eingehend die Zersetzung des Propylbromidchinolindibromids studirt, und haben dabei ein neues Monobromchinolin erhalten, welches, wie wir gleichfalls bereits nachgewiesen haben, das Bromatom im Pyridinkern enthält und von dem, synthetisch aus Parabromanilin dargestellten, Parabromchinolin, dem es in den meisten seiner Eigenschaften zum Verwechseln gleicht, verschieden ist. — Wir müssen es uns für eine folgende Mittheilung vorbehalten, diesen Theil unserer Untersuchungen des Nähern zu beschreiben.

Freiburg i./B., im August 1886.

528. E. Schnapauff: Ueber Cumidinsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Rostock i. M.]

(Eingegangen am 14. August.)

Als Cumidinsäure hat Jannasch¹⁾ eine neben der Durylsäure bei der Oxydation des Durols durch verdünnte Salpetersäure erhaltene zweibasische Säure bezeichnet, deren Constitution bisher nicht ermittelt wurde, und bei welcher selbst die Möglichkeit, dass sie ein Gemenge mehrerer Isomerer sei, nicht ganz ausgeschlossen war.

¹⁾ Zeitschr. für Chemie 1871, S. 33.