

578. Ad. Claus und Fr. Collischonn: Ueber ein neues,  
im Pyridinkern gebromtes Bromchinolin.

(Mitgetheilt von Ad. Claus.)

(Eingegangen am 25. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie schon früher (diese Berichte XIX, 2508) erwähnt, erleidet das Propylbromidchinolindibromid beim Erhitzen auf höhere Temperatur Zersetzung in der Art, dass neben gebromten Propanderivaten und bromwasserstoffsauerm Chinolin das bromwasserstoffsaurer Salz eines neuen Monobromchinolins entsteht. — Am glattesten verläuft diese Reaction, wenn man das Bromadditionsproduct zunächst einige Zeit auf 170° C. erhitzt und dann die Temperatur auf 190° C. steigert. Unter diesen Umständen erhält man in der Vorlage ein fast wasserhelles, klares Destillat, und während in den Hals des Erhitzungsgefässes nur verhältnissmässig wenig Krystalle sublimirt sind, hinterbleibt ein krystallinischer, rothbraun gefärbter Rückstand, der fast ganz frei von Verkohlungsproducten ist, welche, wenn man gleich von vornherein auf 190—200° C. erhitzt, in grosser Menge auftreten.

Das in die Vorlage übergegangene Destillat liess sich nach Entfernung des in grosser Menge vorhandenen Bromwasserstoffs durch einige Male wiederholte fractionirte Destillation in 3 Fractionen trennen: Die erste, zwischen 70—75° C. siedend, ist Propylbromid. Die zweite siedet von 138—142° C. und ist Propylenbromid; die dritte, nur einen kleineren Theil ausmachende Fraction hat keinen constanten Siedepunkt, sie geht von 160—210° C. über und besteht offenbar aus höher gebromten Derivaten des Propans.

Die zurückgebliebene Reactionsmasse besteht aus bromwasserstoffsauerm Chinolin und Bromchinolin, und die Trennung dieser beiden Salze gelingt am besten durch Destillation mit Wasserdampf; dabei erleidet die bromwasserstoffsaurer Verbindung des Bromchinolins Dissociation, und die letztere Base geht mit den Wasserdämpfen über, während das Chinolinsalz unverändert zurückbleibt. — Man kann die beiden Basen auch nach der zuerst von La Coste angewandten Methode<sup>1)</sup> durch heisse Weinsäurelösung trennen, von der nur das Chinolin gelöst wird; allein die erstere Methode ist entschieden einfacher.

Das Monobromchinolin ist nach dem entsprechenden Reinigen ein nur schwach hellgelb gefärbtes Oel von aromatischem, an Chinolin erinnerndem Geruch. Es siedet bei 273—274° C. (uncorr.).

Das bromwasserstoffsaurer Salz wurde bei einigen Versuchen direct aus dem Zersetzungsproduct des Propylbromidchinolindibromids

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 915.

gewonnen, und zwar durch einfaches Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Eisessig. Es scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung der grösste Theil des Salzes in schönen, charakteristischen Krystallen aus, während das Bromwasserstoffsalz des Chinolin's in Lösung bleibt. — In kaltem Wasser ist das Salz nur schwer löslich unter theilweiser Dissociation; in Weingeist löst es sich leichter, doch tritt beim Erwärmen auch hier Spaltung ein; in Chloroform ist es so gut wie unlöslich; aus concentrirten weingeistigen Lösungen, denen man etwas freie Säure zugesetzt hat, krystallisirt es in äusserst charakteristischen, briefcouvertähnlichen, vierseitigen Tafeln; dieselben zeigen Streifung und entstehen offenbar durch Zwillingsbildung. Beim vorsichtigen Erhitzen, namentlich kleiner Mengen, kann das Salz unverändert in kurzen, vierseitigen Prismen sublimirt erhalten werden, und zwar sublimirt es bei etwa 190° C., ohne vorher zu schmelzen. Bei raschem Erhitzen zerfällt es zum Theil, was an dem Auftreten des Geruches der freien Base zu erkennen ist.

Bei der Bestimmung des durch Silbernitrat fällbaren Broms wurden gefunden 27.62 pCt. Br, während der Formel  $C_9H_6BrN.HBr$  für ein Atom Br 27.64 pCt. Br entsprechen.

Die Verbrennung und Gesamtbrombestimmung ergaben folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C	37.45	37.37 pCt.
H	2.87	2.42 »
Br	55.04	55.36 »

Das salzsaure Salz,  $C_9H_6BrN.HCl$ , krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in Nadeln, aus weingeistiger Lösung in vierseitigen Tafeln, aus Eisessiglösung ebenfalls in den charakteristischen, briefcouvertähnlichen Tafeln. — Es sublimirt leicht, ohne zu schmelzen.

Das Platindoppelsalz,  $(C_9H_6BrN.HCl)_2.PtCl_4$ , fällt aus der alkoholischen Lösung des Chlorhydrates als gelbes, krystallinisches Pulver. Es kann aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden und bildet, so dargestellt, feine, orange gelbe Nadeln. Es enthält kein Krystallwasser. — Die Platinbestimmung liess finden 23.83 pCt. Pt; berechnet 23.82 pCt. Pt.

Das salpetersaure Salz krystallisirt in kleinen, meist concentrisch gruppirten Prismen, die bei 180° C. (uncorr.) schmolzen.

Das schwefelsaure Salz bildet kleine Nadelchen, die nach dem Trocknen bei 182—183° C. (uncorr.) schmelzen. Beim Uebergiessen mit Wasser erleidet es sofort Dissociation.

Das Monobromchinolindichromat,  $(C_9H_6BrN)_2.H_2Cr_2O_7$ , fällt bei der doppelten Umsetzung des Sulfates mit Kaliumdichromat in der Kälte sofort als krystallinischer, gelber Niederschlag aus. Aus

heisser Lösung krystallisirt es in flachen, kurzen Prismen. Beim Erhitzen sintert das trockene Salz gegen  $139^{\circ}$  C. zusammen und schmilzt bei  $144$ — $145^{\circ}$  C. unter Zersetzung. — Dieses Salz wurde benutzt, um die Einheitlichkeit unseres Bromchinolins nachzuweisen, indem eine grössere Menge der Base als dichromsaures Salz fractionirt gefällt wurde. Aus allen Fractionen wurde jedoch dieselbe Base mit den oben beschriebenen Eigenschaften: Siedepunkt  $174^{\circ}$  C., salzsaures und bromwasserstoffsäures Salz in den charakteristischen Briefcouvertformen, Platindoppelsalz wasserfrei — erhalten:

Eine Chrombestimmung liess finden: 16.32 pCt. Cr. — berechnet: 16.53 pCt. Cr.

Das Bromchinolin geht, wie das Chinolin, mit verschiedenen Salzen krystallisirende Verbindungen ein; wir haben eine solche mit salpetersaurem Silber näher untersucht, die wir zufällig erhielten, als eine schwach salpetersaure Lösung des bromwasserstoffsäuren Salzes mit einem Ueberschuss von Silbernitrat zur Umsetzung gebracht wurde. Statt des salpetersauren Salzes krystallisirte aus der ziemlich verdünnten Lösung die Verbindung  $(C_9H_6BrN)_2 \cdot AgNO_3$  in voluminösen, aus Nadeln zusammengesetzten Krystallbüscheln aus — diese Verbindung schmilzt bei  $172^{\circ}$ — $173^{\circ}$  C., höher erhitzt verpufft sie unter Entwicklung rother Dämpfe. — Bei der Analyse wurde gefunden: Ag = 18.02 pCt. — berechnet: 18.42 pCt. Ag.

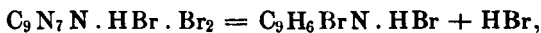
Es ist uns gelungen, dasselbe Bromchinolin mit Umgehung des Propylbromids auf einem einfacheren Weg, auf dem es in reichlicher Ausbeute erhalten wird, darzustellen. — Wenn man nämlich in eine Auflösung von Chinolin in nicht gereinigtem, namentlich alkoholhaltigem Aether eine ätherische Lösung von Brom einträgt, dann entsteht eine Anfangs leichte, pulverige gelbe Fällung, die sich im Verlauf einiger Stunden zu einer dichten, strahlighkrystallinischen, dunkelorange-rothen Masse zusammenballt. Zur Reinigung wird dieses Product zerrieben und zunächst mit Aether-Alkohol, später mit reinem Aether ausgewaschen. Die so gereinigte Substanz zerfliesst leicht in heissem Chloroform, und diese dunkelrothgefärbte Lösung liefert sehr schöne, glänzende, granatrothe Krystalle, die dem Propylbromidchinolindibromid sehr ähnlich sind. — Ihr Schmelzpunkt wurde zu  $88^{\circ}$  C. (uncorr.) bestimmt. An der Luft verlieren die Krystalle leicht Brom und werden dann matt, und durch diesen leichten Zerfall erklärt es sich, dass bei den Analysen immer etwas zu wenig Brom gefunden wurde. Die Analyse ergab einen Gesamtgehalt von 63.02 pCt. Brom.

Und bei der Bestimmung des nach Zusatz von Jodkalium durch unterschwefligsaures Natron titrirbaren, also addirten Bromes wurden gefunden 42.5 pCt. Brom.

Der Formel eines bromwasserstoffsäuren Chinolindibromide  $C_9H_7N \cdot HBr \cdot Br_2$  entspricht ein Gesamtgehalt von 64.08 pCt. Brom, und die zwei Atome addirtes Brom entsprechen 43.25 pCt.

Lassen diese Analysen schon an der Natur und Zusammensetzung dieser Verbindung keinen Zweifel, so wird diese Frage definitiv entschieden dadurch, dass wir auch direct Chinolinhydrobromid mit Brom zu derselben Verbindung addirt haben. Man verfährt zu diesem Zweck am besten so, dass man in eine Chinolinlösung in reinem Aether Bromwasserstoffgas einleitet. Von den ausgeschiedenen nadelförmigen Krystallen wird der Aether abgegossen, und die Salzkristalle werden mit Chloroform unter Zusatz von Brom erwärmt, bis sie vollkommen gelöst sind. Beim Erkalten dieser Lösung schießen dann die prachtvollen, granatrothen Krystalle, wie oben beschrieben, an. — In gleicher Weise haben wir auch das salzsaure Chinolindibromid:  $C_9H_7N \cdot HCl \cdot Br_2$ , dargestellt; es bildet kleine orangegelbe Kryställchen, die bei  $100^\circ$  bis  $105^\circ$  C. schmelzen und schon beim Umkrystallisiren aus Chloroform eine bis jetzt noch nicht näher untersuchte Zersetzung erleiden, in Folge deren neben gelben auch tief roth gefärbte Krystalle sich ausscheiden.

Wird das bromwasserstoffsäure Chinolindibromid höher erhitzt, so zersetzt es sich unter Entwicklung von Bromwasserstoff, und wenn man für diese Zersetzung die Temperatur von  $180^\circ$  einhält, dann erfolgt dieselbe ganz glatt im Sinne folgender Gleichung:

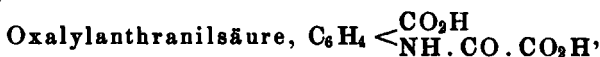


so dass fast reines bromwasserstoffsäures Bromchinolin als nur wenig gefärbte Krystallmasse zurückbleibt. Spuren von, dieser Masse anhängenden, schmierigen, verharzten Producten entfernt man durch Auswaschen mit kaltem Chloroform. Von so gereinigtem Product erhielten wir statt der berechneten 70 pCt. eine Ausbeute von 67—68 pCt.

Um in Betreff der Structur unseres Bromchinolins zunächst zu entscheiden, ob die Substitution des Bromatoms am Benzolkern oder am Pyridinkern stattgefunden hat, schien der einfachste Weg in der Oxydation gegeben, insofern analog den mit den am Benzolkern substituirten Nitroderivaten <sup>1)</sup> des Chinolins gemachten Erfahrungen zu erwarten war, dass im ersteren Fall die auch aus dem Chinolin selbst entstehende Pyridindicarbonsäure, im letzteren Fall — bei Substitution am Pyridinkern — etwa eine gebromte Pyridindicarbonsäure gebildet würde. — Die von uns in der üblichen Weise mit Kaliumpermanganat ausgeführte Oxydation hat ergeben, dass Pyridin-

<sup>1)</sup> Claus und Kramer, diese Berichte XVIII, 1243.

dicarbonsäure (Chinolinsäure) nicht entsteht. Je nach dem Verlauf der Oxydation werden dagegen in wechselnden Mengen zwei andere, stickstoffhaltige Säuren gebildet, von denen die eine bromfrei ist, während die andere Brom enthält. Die erstere ist in kaltem Wasser schwer löslich, während die zweite, bromhaltige, leicht, etwa wie Chinolinsäure, davon gelöst wird. Und dieses verschiedene Löslichkeitsverhältniss giebt das einfachste Mittel zur Trennung der beiden Säuren an die Hand. Die ausführliche Untersuchung dieser beiden Säuren habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Gadebusch in letzter Zeit ausgeführt. Indem ich mir vorbehalte, auf diese Untersuchung nächstens des Näheren zurückzukommen, beschränke ich mich hier darauf, anzugeben, dass darnach die erstere, bromfreie Säure die von Friedländer und Ostermayer<sup>1)</sup> bei der Oxydation des Carbostryls erhaltene:



ist. Sie bildet äusserst feine, atlasglänzende Krystallnadelchen, welche beim Erkalten der heissen, wässrigen Lösung die ganze Flüssigkeit, Glaswolle ähnlich, erfüllen; sie schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 210° C., und das entstehende Product wird nicht wieder fest: dadurch unterscheidet sie sich wesentlich von der Chinolinsäure<sup>2)</sup>. — Das Kalksalz krystallisirt in schönen Nadelchen, welche 4 Moleküle Krystallwasser enthalten. — Durch Kochen mit alkoholischer Natronlösung wird die Säure leicht in Anthranilsäure und Oxalsäure gespalten. — Bei der Analyse der getrockneten Säure erhielt Hr. Gadebusch folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
C	51.17	51.67 pCt.
H	3.37	3.35 >

Die zweite bromhaltige Säure ist eine Brompyridindicarbonsäure:  $C_5H_2BrN.(CO_2H)_2$ . Sie ist in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton u. s. w. leicht löslich und bildet schwach gelblich gefärbte Krystalle, welche unter Zersetzung bei 165° C. schmelzen: sie

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 332. — Der Schmelzpunkt ist von Fr. u. O. zu 200° C. angegeben.

<sup>2)</sup> Die Angaben über den Schmelzpunkt der Chinolinsäure lauten sehr verschieden; wir haben die Sache näher untersucht und können Folgendes constatiren: Beim raschen Erhitzen schmilzt die Säure unter lebhafter Kohlensäureentwicklung bei 190° C., wird darauf wieder fest, und die nun entstandene Nicotinsäure schmilzt dann bei 229° C. (uncorr.). — Durch langsames Erhitzen auf 170° C. gelingt es, die Kohlensäureabspaltung, ohne Schmelzen, zu bewirken, und bei weiterem Erhitzen wird dann direct der Schmelzpunkt der Nicotinsäure erhalten. (Diese Berichte XVIII, 1247.)

entwickelt dabei Kohlensäure und geht in die entsprechende Bromnicotinsäure vom Schmelzpunkt  $183^{\circ}$  C. (uncorr.) über.

Die Analyse führte Hrn. Gadebusch zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	33.82	34.14 pCt.
H	2.07	1.77 »

Mit diesen Ergebnissen der Oxydation ist wohl unzweifelhaft der Beweis erbracht, dass in unserem Bromchinolin die Substitution des Bromatoms am Pyridinkern stattgefunden hat, und es ist interessant, dass in Folge dieser Substitution die Oxydation nicht mehr wie beim Chinolin sich nur auf die Kohlenstoffatome des Benzolkernes des Chinolins beschränkt, sondern dass zugleich auch theilweise der Pyridinkern der Oxydation anheimfällt.

Was die Stellung des Bromatoms am Pyridinkern in unserm Bromchinolin anbetrifft, so ist nach den Untersuchungen von Friedländer und Ostermayer (l. c.) über das  $\alpha$ -Chlorchinolin die  $\alpha$ -Stellung wohl sicher ausgeschlossen, denn darnach müsste das  $\alpha$ -Bromchinolin beim Erhitzen mit Wasser auf  $120^{\circ}$  in Carbo-styryl und beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade in Aethylcarbostyryl übergeführt werden; bei beiden Reactionen bleibt aber unser Bromchinolin vollkommen unverändert. Es wird sich demnach nur um die Entscheidung zwischen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung für das Brom handeln, und davon erscheint die letztere a priori entschieden als die wahrscheinlichere, da sie die Parastellung dem Stickstoffatom gegenüber repräsentirt. Um die Frage experimentell zu erledigen, setze ich die Untersuchung des Bromchinolins, der aus ihm entstehenden Brompyridindicarbonsäure und Bromnicotinsäure, sowie des ihnen zu Grunde liegenden Brompyridins fort, und beabsichtige, zugleich die andern, synthetisch darstellbaren gebromten, wie gechlorten Chinoline einem eingehenderen Studium zu unterwerfen.

Schliesslich sei erwähnt, dass mit dem obengeführten Nachweis der Stellung des Bromatoms am Pyridinkern im Bromchinolin wohl für die allgemeine Frage, wo die Halogenadditionen am Chinolin stattfinden, wenigstens insoweit eine Entscheidung erreicht ist, dass diese Additionen am Pyridinkern und nicht am Benzolkern erfolgen.

Mit dem von La Coste<sup>1)</sup> synthetisch dargestellten Parabromchinolin hat unser Bromchinolin viel Aehnlichkeit: die Siedepunkte ( $274^{\circ}$  und  $276^{\circ}$  C.) liegen nur wenig auseinander; die salpetersauren und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 559.

schwefelsauren Salze beider Basen krystallisiren ganz gleich und haben übereinstimmende Schmelzpunkte —  $130^{\circ}$  C., resp.  $183^{\circ}$  C. — Allein sehr wesentlich verschieden sind die bromwasserstoffsauren und chlorwasserstoffsauren Salze: die des Parabromchinolins krystallisiren, ganz abweichend von den oben beschriebenen Formen, in kleinen Nadeln; das Platindoppelsalz des Parabromchinolins enthält 2 Mol. Krystallwasser, während die entsprechende Verbindung unseres Bromchinolins wasserfrei ist; ferner sind die Salze des Parabromchinolins gegen Wasser beständig, sie können sogar mit Wasser gekocht werden, ohne Dissociation zu erleiden. Und endlich kann aus dem Parabromchinolin durch Oxydation weder Oxalylanthranilsäure, noch eine Brompyridincarbonsäure gebildet werden, vielmehr wird — ich lasse den Versuch eben von Herrn Tornier ausführen — Chinolinsäure entstehen müssen.

Dagegen ist unser Bromchinolin ohne Zweifel identisch mit dem von La Coste <sup>1)</sup> kurz beschriebenen, durch directe Bromirung aus dem Chinolinchlorhydrat neben Bibromchinolin erhaltenen Monobromchinolin; denn offenbar ist auch dieser Substitution eine Addition des Bromes vorausgegangen, und aus diesem Additionsproduct ist nun durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr dasselbe Substitutionsproduct, nur in weniger glatter Reaction, entstanden, wie in unserer Reaction. Von La Coste ist der Siedepunkt zu  $270^{\circ}$  C. angegeben, und ich vermthe, dieser niedrigere Siedepunkt rührt daher, dass seinem Bromchinolin etwas Chlorchinolin beigemischt gewesen ist. Wenigstens haben wir durch Erhitzen von dem früher beschriebenen Propylchloridchinolindibromid und von dem oben erwähnten salzsauren Chinolindibromid solche nicht ganz reine, etwas chlorhaltige Producte, welche schon bei  $260^{\circ}$  C. zu sieden anfangen, erhalten.

Freiburg i. Br., October 1886.

### 579. Oskar Widman: Neue Beiträge zur Kenntniss der Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe der Cuminreihe.

(Eingegangen am 25. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einigen Mittheilungen<sup>2)</sup>, die ich im Anfange dieses Jahres der Gesellschaft gemacht habe, kam ich hinsichtlich der Propylgruppe in den Cymol- und Cuminreihen zu folgenden zwei Schlussätzen:

»Wenn in einem Benzolderivate eine Methyl- oder eine Carboxylgruppe in Parastellung zu einer Propylgruppe

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 915.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 245—280.