

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

$Y_2H_3$	. . . . .	12.88
$Y_2O_3$	. . . . .	72.56
$MgO$	. . . . .	10.15
$Mg$	. . . . .	4.41
		100.00

Die Umwandlung in die Wasserstoffverbindung hatte nur 18.44 pCt. vom angewendeten Yttrium betragen, während sie beim Lanthan <sup>1)</sup> eine vollkommene gewesen war. Immerhin steht es nun fest, dass das Lanthan nicht das einzige dreiwertige Element ist, welches sich in statu nascendi mit Wasserstoff zu verbinden vermag und die Auffindung dieser Analogie ist deshalb von einer gewissen Bedeutung.

Freiberg (Sachsen), den 13. Juni 1891.

Laboratorium der Königlichen Bergakademie.

### 319. Herman Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Juni.)

Ausser den in der ersten <sup>2)</sup> Mittheilung genannten Jodmethylaten versuchte ich noch, einige andere für die Untersuchung zu gewinnen, machte dabei jedoch die Erfahrung, dass eine Anzahl von Chinolinderivaten sich mit Jodmethyl unter keinen Umständen verbindet. Dieses indifferente Verhalten tertiärer Amine ist schon früher <sup>3)</sup> beobachtet worden. Das Eigenthümliche für Chinolinderivate ist, dass isomere Verbindungen ein so durchaus verschiedenes Verhalten zeigen, wie die folgende Tabelle vor Augen führt. Während die in der ersten Spalte angeführten Körper leicht und vollständig in die Jodmethylate übergehen, zeigen die in der zweiten befindlichen sich Jodmethyl gegenüber indifferent.

Eine äusserst scharfe Reaction auf Jodmethylate ist der intensiv bittere Geschmack, der allen löslichen Salzen quaternärer Ammoniumbasen zukommt. In den acht Fällen von Indifferenz, die ich prüfte, zeigte die wässrige Auskochung der Reaktionsmasse keinen bitteren Geschmack: es hatte sich also keine Spur von Jodmethylat gebildet.

Die Tabelle enthält neben jeder Verbindung die Farbe des Jodmethylats und den Namen des Chemikers, der das Verhalten zu Jodmethyl zuerst prüfte. Die Angaben, die ich nachprüfte, sind mit einem D. versehen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 889.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 690.

<sup>3)</sup> z. B. Emil Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 105.

$\alpha$ -NO <sub>2</sub> $p$ -NO <sub>2</sub> $m$ -NO <sub>2</sub>	{ granatroth ?	{ Cramer <sup>1)</sup> , D. La Coste <sup>2)</sup> , D. Claus <sup>3)</sup>	$o$ -NO <sub>2</sub>	Cramer <sup>1)</sup> , D.
$a$ -NO <sub>2</sub> , $p$ -CH <sub>3</sub>	citronengelb	Decker	$a$ -NH <sub>2</sub> , $o$ -CH <sub>3</sub> $o$ -NO <sub>2</sub> , $p$ -CH <sub>3</sub>	Decker. Noelting und Trautmann <sup>6)</sup>
$a$ -NO <sub>2</sub> , $p$ -Br $a$ -NO <sub>2</sub> , $\gamma$ -Br NH <sub>2</sub> , $a$ -Br	orange granatroth Schmp. 115 <sup>0</sup> , orange	Zuschlag <sup>4)</sup> , D. Decker Vis <sup>5)</sup> , D.	$a$ -NO <sub>2</sub> , $p$ -CH <sub>3</sub> , $o$ -CH <sub>3</sub> $o$ -NO <sub>2</sub> , $\gamma$ -Br $\varepsilon$ -NO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Br $\beta$ -NH <sub>2</sub> , $\alpha$ -Br $\xi$ -NO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Br $p$ -NO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Br NO <sub>2</sub> , $m$ -Br, Schmp. 142 <sup>o</sup> $o$ -NH <sub>2</sub> , $m$ -Br	Decker. Pollitz <sup>7)</sup> , D. » » » Vis <sup>5)</sup> » »
$\alpha$ -Br $\gamma$ -Br $a$ -Br $p$ -Br $m$ -Br	citronengelb » » » »	Pollitz <sup>7)</sup> , D. La Coste <sup>2)</sup> , D. Vis <sup>5)</sup> , D. Zuschlag <sup>4)</sup> , D. Vis <sup>5)</sup> , D.	$o$ -Br bildet wahrscheinlich kein Jodmethylat	
$p$ -Br, $\gamma$ -Br $a$ -Br, $\gamma$ -Br	hochroth roth	La Coste <sup>2)</sup> Welter <sup>8)</sup>	$\alpha$ -Br, $\gamma$ -Br, Schmp. 96 <sup>o</sup> $a$ -Br, $o$ -Br $o$ -Br, $p$ -Br	Decker. Welter <sup>8)</sup> , Claus und Geisler <sup>10)</sup> .

<sup>1)</sup> Dissertation Freiburg, s. a. diese Berichte XVIII, 1243.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 663.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. **39**, 302.

<sup>4)</sup> Zuschlag, Diss. Freiburg, Journ. für prakt. Chem. **40**, 460.

<sup>5)</sup> Vis, Diss. Freiburg, s. a. Journ. für prakt. Chem. **40**, 382.

<sup>6)</sup> Noelting und Trautmann, diese Berichte XXIII, 3639.

<sup>7)</sup> Pollitz, Diss. Freiburg, s. a. Journ. für prakt. Chem. **41**, 44.

<sup>8)</sup> Welter, Diss. Freiburg, s. a. Journ. für prakt. Chem. **0**, 387, 42.

<sup>9)</sup> Diese Berichte XIV, 919 und XV, 191.

<sup>10)</sup> Claus und Geisler, Journ. für prakt. Chem. **40**, 375.

Die Stellung der Substituenten ist, wie man sieht, vom grössten Einflusse. Besonders scheinen die Gruppen in *o*-Stellung der Addition hinderlich zu sein; so verliert z. B. das *a*-Nitrochinolin und das *a*-Nitro-*p*-methylchinolin durch Eintritt einer Methylgruppe in *o*-Stellung die Fähigkeit, sich mit Jodmethyl zu verbinden. Das ist auffallend, denn im Allgemeinen verstärkt die Methylgruppe die basischen Eigenschaften einer Verbindung. Ich überzeugte mich auch durch den Versuch, dass sowohl mit *o*-Toluchinolin, als auch mit *o*-*p*-Dimethylchinolin Jodmethyl reagirt, allerdings viel langsamer als mit Chinolin. Von den Bromchinolinen reagiren die *a*-, *p*- und *m*-Isomeren am leichtesten,  $\gamma$  schwerer und die *a*-Verbindung bloss beim Erwärmen.

Bemerkenswerth ist auch dieser Fall: *a*-Nitro-*o*-*p*-dimethylchinolin bildet mit Säuren krystallisirbare Salze und wird aus einer Lösung, die einen Ueberschuss an Säure enthält, durch Wasser nicht gefällt, dagegen kann man die Salze des *a*-Nitro- $\gamma$ -bromchinolins auf gewöhnlichem Wege nicht erhalten, und eine Lösung dieses Körpers in concentrirten Säuren wird durch Wasser sofort gefällt. Nach der gebräuchlichen Bezeichnungsweise würde die erste Verbindung die stärkere Base sein, wie ihre Zusammensetzung auch erwarten lässt, allein sie verbindet sich nicht mit Jodmethyl, während die zweitgenannte vollständig in ein Jodmethylat übergeführt werden kann. Jedenfalls würde eine systematische quantitative Untersuchung dieser Verhältnisse viel Interessantes zu Tage fördern.

Schlüsse auf die Structur von Chinolinderivaten lassen sich schon jetzt in einigen Fällen aus ihrem Verhalten zu Jodmethyl ziehen. So schliesst bei allen Nitroderivaten die Bildung eines Jodmethylats die *o*-Ständigkeit der Nitrogruppe aus. Ebenso wird es sich bei den Dibromchinolinen verhalten, d. h. ein Dibromchinolin, das ein Jodmethylat bildet, enthält kein Brom in *o*-Stellung.

Hinsichtlich der Darstellung von Jodmethylaten machte ich die Erfahrung, dass ein 3—4stündiges Erhitzen bei Wasserbad-Temperatur mit der theoretischen Menge Jodmethyl für die meisten Chinolinderivate ausreichend ist. Eine höhere Temperatur und Ueberschuss von Jodmethyl ruft oft Bildung von unlöslichen jodhaltigen Producten hervor. Zweckmässig setzt man bei der Beschickung der Röhren Aether hinzu, um das lästige Zusammenschmelzen des Reactionsproductes zu verhindern. Die Reactionsmasse wird fein gepulvert, mit Aether oder Benzol extrahirt, um unverändertes Chinolinderivat zu entfernen, und aus Wasser, in dem die Jodmethylate in der Kälte schwer, in der Siedehitze leicht löslich sind, umkrystallisirt. Zur Darstellung von Jodmethylaten brauchen die Ausgangsmaterialien nicht vorerst gereinigt zu werden, Isomerengemenge nicht getrennt zu werden, da die Trennung als Jodmethylate leichter ist, ja manchmal quantitativ durch die Behandlung mit Jodmethyl bewerkstelligt werden kann. Wenn nämlich

das eine Isomere mit Jodmethyl nicht reagirt, lässt es sich aus der Reactionsmasse im Soxhlet'schen Apparate leicht extrahiren; so kann man *α*-Nitro-*γ*-bromchinolin von *o*-Nitro-*γ*-bromchinolin, *α*-Nitrochinolin von *o*-Nitrochinolin trennen.

Die Wiedergewinnung der Chinoline aus den Jodmethylaten gelingt durch Sublimation kleiner Quantitäten derselben. Doch sind die Ausbeuten hierbei nicht befriedigend.

Angesichts der ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit <sup>1)</sup> und der charakteristischen Eigenschaften der Jodmethylate, ihrer Beständigkeit und leichten Darstellung im analysenreinen Zustande ist ein Versuch mit Jodmethyl bei jedem Chinolinderivat zu empfehlen.

Notiz: Die Versuche mit Toluchinolin, Xylochinolin und ihren Nitroderivaten sind vor zwei Jahren in Mülhausen i. Elsass mit Präparaten ausgeführt worden, die mir Hr. Noelting gütigst überliess. Ich versäumte seinerzeit, denselben von den gewonnenen Resultaten in genaue Kenntniss zu setzen und anzugeben, dass ich dieselben später zu verwenden gedenke. Daher kam es, dass die Versuche grösstentheils wiederholt worden sind (diese Berichte XXIII, 3654).

Die Notiz ist im Einverständniss mit Hrn. Noelting gemacht worden.

Graz, den 21. Mai 1891.

### 320. F. Streng: Notiz über *o*-Nitrotoluol.

(Eingegangen am 19. Juni.)

Die Angaben, welche sich in der chemischen Literatur über die Eigenschaften des *o*-Nitrotoluols finden, sind meist ungenau und beziehen sich anscheinend auf Producte, die noch beträchtliche Mengen von *p*-Nitrotoluol enthalten. Es wird als eine bei 223° siedende Flüssigkeit beschrieben, die selbst beim Abkühlen auf minus 20° noch nicht erstarrt. Das wirklich reine *o*-Nitrotoluol, wie es nun schon seit Jahren fabrikatorisch in grossen Mengen dargestellt wird, zeigt gerade in dieser Richtung wesentlich andere Eigenschaften. Es siedet bei 218° C. — die Paraverbindung bei 234° — und erstarrt schon bei minus 10.5° C. vollkommen. Das specifische Gewicht ist bei 15° C. 1.168.

Rummelsburg bei Berlin, im Juni 1891.

<sup>1)</sup> Die Jodmethylate sind in einigen Fällen dimorph, so *o*-Nitrochinolinjodmethylat (und -äthylat), *α*-Nitro-*γ*-bromchinolinjodmethylat (und -äthylat), *α*-Bromchinolin (Vis).