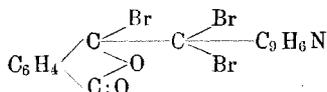


271. A. Eibner und H. Merkel: Ueber Bromderivate
des Chinophtalons.

[Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen
Hochschule München.]

(Eingegangen am 28. April 1902.)

A. Eibner und O. Lange studirten vor einiger Zeit¹⁾ die Einwirkung von Brom auf Chinophtalon in der Annahme, auch hierdurch die asymmetrische Constitution desselben beweisen zu können und fanden zunächst, dass dieser Farbstoff in Eisessiglösung ein schwach gelbgefärbtes, krystallisiertes Monobromderivat vom Schmp. 179^o und daneben bei längerer Einwirkung ein ziegelrothes, klein- bis unendlich krystallinisches zweites Bromproduct liefert, welches seiner Zeit im Sinne des Brommethylphtalidibromürs von Gabriel²⁾ als ein Tribromid von der Form



aufgefasst wurde. Später fanden jedoch Eibner und Simon³⁾ ein gefärbtes Bromderivat des *p*-Toluchinophtalons, welches zur Klasse der Per- oder Super-Halogenderivate gehört, die von A. W. Hofmann, Weltzien, Herapath, Jörgensen, Claus, Königs u. A. aus Ammonium-, Pyridin-, Chinolin- und Chinin-Basen dargestellt sind. Hierdurch wurde eine Revision der betr. Arbeiten über das Chinophtalon selbst nöthig, deren Ergebnisse wir hier kurz mittheilen:

Das ziegelrothe, in Eisessiglösung erhaltene »Tribromchinophtalon« besitzt im Wesentlichen nicht die Zusammensetzung und Eigenschaften eines Perbromides. Beim Erwärmen mit Wasser spaltet es Bromwasserstoffab und hinterlässt ein Gemenge von Chinophtalon und dessen Monobromderivat (vgl. Eibner und Lange, l. c.). Der Bromgehalt dieses rothen Körpers variiert je nach der Concentration der Lösungen. Drei Producte verschiedener Darstellung gaben: 25.02, 32.14, 46.41 pCt. Br; ber. für 1—3 Br: 22.72, 36.9, 46.8 pCt.

Chinophtalon und Monobromchinophtalon liefern nun, wie wir fanden, mit concentrirtem Bromwasserstoff dunkelziegelrothe Salze (vgl. die Farbe des salzsauren Benzylidenchinaldins und des Flavanilins), welche mit Wasser dissociiren und daher starke Aehnlichkeit mit obigem »Tribromchinophtalon« besitzen. Da nun die Einwirkung von Brom auf Chinophtalon in Eisessig und auch in Chloroform zunächst ein Substitutionsvorgang ist (es wird Bromwasserstoff entwickelt), so stellt das Letztere im Wesentlichen ein Gemenge von bromwasserstoffsauerm Chinophtalon mit dem Salz des Monobromderivates dar. Die aus concentrirteren Lösungen erhaltenen Producte

¹⁾ Ann. d. Chem. 315, 304 [1901].

²⁾ Diese Berichte 17, 2526 [1884].

³⁾ Diese Berichte 34, 2303 [1901].

sind deutlicher krystallinisch als die übrigen. Sie spalten beim Kochen mit Wasser neben Bromwasserstoff auch Brom ab, da sie ausser den erwähnten beiden Salzen auch das nachher beschriebene Perbromid des Chinophtalons in wechselnden Mengen enthalten. Der Bromgehalt solcher Gemische nähert sich nach obigen Zahlen dem eines Tribromchinophtalons. Derartige Producte wurden s. Z. erhalten und analysirt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol bezw. Nitrobenzol wurde der ursprüngliche Bromgehalt erhöht, da die Salze als unlöslich zurückblieben, und so die Täuschung erweckt, es liege einheitliches Tribromchinophtalon vor. Dieser Name ist demnach zu streichen. — Die erwähnten ziegelrothen Gemische werden stets als erste Einwirkungsproducte von Brom auf concentrirtere Lösungen von Chinophtalon in Chloroform oder Eisessig erhalten.

1. Perbromid des bromwasserstoffsäuren Monobromchinophtalons.

Vom *p*-Toluchinophtalon erhielten Eibner und Simon in Chloroformlösung ohne Mühe ein grosskrystallinisches, orangegelbes Bromderivat, welches alle Eigenschaften der sogenannten Perhalogenverbindungen zeigt. Wir versuchten nun auch vom Chinophtalon selbst ein solches Bromproduct zu erhalten und seine Zusammensetzung festzustellen.

a) Darstellung in Chloroformlösung. Es war zu diesem Zwecke die Bildung oder besser das Ausfallen der ziegelrothen Salze zu vermeiden, obwohl das Auftreten von Bromwasserstoff bei diesem Substitutionsprocesse nicht zu umgehen war. Zunächst befreiten wir das zur Verwendung kommende Brom durch Pottasche vom Bromwasserstoff, um so die Anwesenheit grösserer Mengen von Letzterem auszuschliessen. Weitere Versuche zeigten, dass auch die Concentration der Lösung und die Art der Zugabe des Broms wesentlich ist. Wir verfahren schliesslich wie folgt:

Zu einer erkalteten Lösung von 3 g Chinophtalon in 150 g Chloroform setzt man rasch unter Schütteln 3.5 g Brom, gelöst in 20 g Chloroform. Die ersten Tropfen hellen die Lösung auf; später entsteht ein gelbrother, beim Schütteln sich wieder lösender Niederschlag, und zuletzt erhält man eine klare, rothgelbe Lösung, aus welcher in wenigen Minuten orangegelbe, glitzernde, prismatische Krystalle in beträchtlicher Menge ausfallen. Ausbeute 3—4 g. Aus verdünnten Lösungen erhält man etwas dunklere, hirsekorngrosse Krystalle mit violetter Flächenschimmer. Dieses Bromid ist nicht ganz luftbeständig; es giebt bei längerem Liegen Brom ab, färbt sich roth und wird allmählich amorph. Beim Erhitzen im Dampfschranke wird es anfänglich auch roth und verliert schliesslich alles Brom. Der Rück-

stand liefert beim Umkrystallisiren Chinophtalon. Alkohole, Aceton, Benzol etc. verändern dieses Bromid; es kann nur aus Chloroform, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt werden und schmilzt unter schwacher Gasentwicklung bei ca. 235°.

Analysen nach Carius: 0.4278 g Sbst.: 0.5417 g AgBr. — 0.36815 g Sbst.: 0.4466 g AgBr. — 0.3286 g Sbst.: 0.4162 g AgBr.

$C_{18}H_{11}O_2NBr_4$. Ber. Br 53.96. Gef. Br 53.89, 53.27, 53.90.

Analyse nach Jörgensen durch Kochen der Substanz mit Ammoniak, Zinkstaub und etwas Alkohol:

0.3203 g Sbst.: 0.4039 g AgBr.

Gef. Br 53.67.

Diese Verbindung enthält also nicht drei, sondern vier Atome Brom.

Reactionen: 1. Beim Anreiben mit kaltem Alkohol wird Brom abgespalten und man erhält das später zu erwähnende, bei 179° schmelzende Monobromchinophtalon.

2. Wasser spaltet beim Kochen ebenfalls Brom ab und reagirt, sobald dieses weggekocht ist, stark sauer. Der Rückstand besteht aus obigem Monobromproduct.

3. Ammoniak entwickelt bei gewöhnlicher Temperatur und gelindem Erwärmen Stickstoff unter Hinterlassung von Monobromproduct. Bei längerem Erhitzen wird dieses theilweise in Chinophtalon zurückverwandelt.

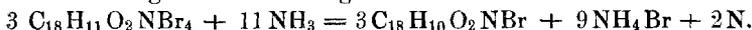
4. Schweflige Säure entbromt das Perbromid bei kurzem Erwärmen vollständig unter Rückbildung von Chinophtalon.

5. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung scheidet sich auf Zusatz des Bromids Jod ab.

Wegen dieser Reactionen darf man das orange gelbe Bromchinophtalon als ein Perbromid bezeichnen. Es enthält einen Theil des Broms in lockerer Bindung am Stickstoff, den anderen fester gebunden, wahrscheinlich am Methinkohlenstoff als »Substitutionsbrom«.

Bestimmung des locker gebundenen Broms mittels Ammoniak. Es schien möglich, das Brom im Perbromid, welches mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoff entwickelt, quantitativ zu bestimmen. Behufs Aufstellung einer Gleichung für diesen Vorgang ist zu berücksichtigen, dass, wie aus No. 3 hervorgeht, ein Bromatom dabei unberührt bleibt, ferner dass, wie später bewiesen wird, ein weiteres Atom Brom als Bromwasserstoff vorhanden ist. Es kommen daher nur zwei Atome Brom pro Molekül Tetrabromid als Stickstoff bildend in Betracht.

Hiernach gilt die Gleichung:



Es sollten also 1.5 pCt. Stickstoff entwickelt werden.

Die Zersetzung wurde im Kohlensäurestrom bei gewöhnlicher Temperatur eingeleitet, durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt und der entwickelte Stickstoff gemessen:

0.5922 g Sbst.: 9.8 ccm N (20°, 713 mm). — 0.7356 g Sbst.: 13.0 ccm N (21°, 711 mm). — 0.8992 g Sbst.: 12.8 ccm N (18°, 709 mm).

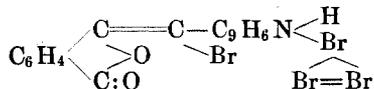
Ber. N 1.5. Gef. N 1.77, 1.87, 1.48.

Es befinden sich also in der That zwei Bromatome im Tetrabromid in »Perbromidbindung«, und es ist noch zu beweisen, dass das dritte als Bromwasserstoff vorhanden ist. Wie erwähnt, wird das Tetrabromid beim Liegen an der Luft und beim Erhitzen unter Verlust von Brom roth, wie die bromwasserstoffsäuren Salze des Chinophtalons und Monobromchinophtalons. Suspendirt man ferner trocknes, rothes, bromwasserstoffsäures Monobromchinophtalon in Chloroform und giebt Brom zu, so wird es rasch hellorange und krystallinisch. Der erhaltene Körper ist identisch mit dem direct dargestellten Chinophtalontetrabromid.

0.4850 g Sbst.: 0.6100 g AgBr.

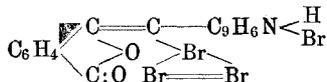
$C_{18}H_{11}O_2NBr_4$. Ber. Br 53.96. Gef. Br 53.50.

Setzt man endlich ohne Rücksicht auf den ausfallenden Niederschlag der bromwasserstoffsäuren Salze zu einer Lösung von Chinophtalon in Chloroform so lange Brom, bis er sich gelöst hat, so scheidet sich ein dunkles Oel ab, das mehrmals mit Chloroform gewaschen, beim Reiben in das krystallisirte, hell orangegelbe Tetrabromid übergeht. Es ist also offenbar ein Atom Brom in diesem als Bromwasserstoff vorhanden, d. h. das Tetrabromid des Chinophtalons ist ein Acidperbromid. Mit Bezugnahme auf die bekannten Untersuchungen von Wells¹⁾ glauben wir demselben die Formel



ertheilen und es mit dem Namen tribromwasserstoffsäures Monobromchinophtalon bezeichnen zu sollen.

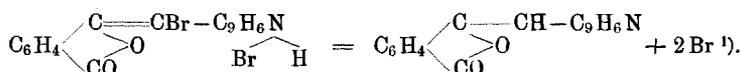
Eine einzige, schon erwähnte Thatsache spricht scheinbar gegen diese Auffassung, nämlich die, dass das Tetrabromid im Dampfschranke unter anfänglichem Rothwerden und Bildung eines bromwasserstoffsäuren Salzes nach 2—3 Stunden alles Brom verliert, während das Monobromchinophtalon tagelang auf diese Weise erhitzt unverändert bleibt. Man könnte hieraus schliessen, dass dieses Perbromid die Zusammensetzung



¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 1, 85 [1892]; Wells und Wheeler, ebenda 1, 442 [1892]; F. W. Schmidt, ebenda 2, 431 [1895] und Hantzsch, diese Berichte 28, 2754 [1895].

besitze, und dass darin das Brom des ursprünglichen Monobromproductes infolge Ueberganges in den dreierthigen Zustand durch Hitze leicht abspaltbar geworden sei; doch wäre mit dieser Annahme das Verhalten dieses Perbromides gegen Alkohol, Wasser und Ammoniak nicht erklärt und es in Parallele mit dem Phenyljodidchlorid — allerdings auch eine Perhalogenverbindung — gebracht, was z. Z. zu gewagt erscheint.

Folgende, experimentell ermittelte Thatsachen lassen übrigens den allmählichen Uebergang des Tetrabromids in Chinophtalon bei 100° auch dann erklären, wenn man es als tribromwasserstoffsäures Salz betrachtet. 1. Trocknes rothes Bromwasserstoffsalz des Chinophtalons dissociirt beim Erhitzen auf 100° allmählich vollständig. 2. Das rothe Bromwasserstoffsalz des Monobromchinophtalons zersetzt sich schon in feuchtem Zustande unter Entbindung von Brom; bei 100° ist es in einigen Stunden in Chinophtalon verwandelt, eine Reaction, die offenbar auf Kosten des endothermischen Bromwasserstoffs vor sich geht und so dargestellt werden kann:



Die Zersetzung des Tetrabromids durch Hitze beginnt also mit der Abspaltung der 2 Perbromatome und endet mit obiger Reduction des restirenden bromwasserstoffsäuren Monobromchinophtalons.

Jodometrische Bestimmung des Broms. Bei der Zersetzung des Perbromides mit Wasser hofften wir, die abgespaltenen 2 Atome Brom durch Einleiten mittels Kohlensäure in angesäuertes Jodkalium quantitativ bestimmen zu können. Die erhaltenen Werthe blieben jedoch 2—3 pCt. hinter den berechneten zurück. (Ber. Br 26.98 pCt., gef. Br 23.84, 24.03, 24.35, 25.37 pCt.) Es wurde wahrscheinlich ein Theil des ausgeschiedenen Broms in Bromwasserstoff verwandelt. Dagegen schien es interessant, die erwähnte Zersetzung des trocknen Perbromids in der Hitze quantitativ zu untersuchen, nachdem wir ihre Phasen kennen gelernt hatten. Wir erhitzen im Kohlensäurestrom auf 120° und leiteten die Bromdämpfe in Jodkalium. Nach ca. 20 Minuten war keine Bromentwickelung mehr bemerkbar und der Rückstand roth geworden.

0.2594 g Sbst.: 0.1592 g J. — 0.1746 g Sbst.: 0.1104 g J. — 0.2198 g Sbst.: 0.1425 g J.

Ber. 3 Br 40.47. Gef. 3 Br 39.02, 40.14, 41.04.

Die Thatsache, dass nicht 2, sondern annähernd 3 Brom gefunden wurden, deutet darauf hin, dass unsere Auffassung der Zersetzung des Tetrabromids der Grundlage nicht entbehrt. Wegen der langen Dauer

¹⁾ Vergl. den Uebergang von Piperylenchlorstickstoff in Piperidin mittels Salzsäure: Lellmann, diese Berichte 21, 1924 [1888]; 22, 1326 [1889] und der acylyrten Phenylchlorstickstoffe in Halogenacylaniline: Chattaway und Orton, Chem. Centralblatt 1899 II, 191; 1900 I, 288.

der völligen Zersetzung des Perbromids, wobei auch ein Theil des ausgeschiedenen Jodes wieder reducirt wird, verzichteten wir zunächst darauf, die Abscheidung der 4 Bromatome quantitativ zu erzielen.

b) Darstellung in Eisessiglösung. Hierbei wird die Entstehung des rothen Salzes noch leichter vermieden, als bei Anwendung von Chloroform und das Tetrabromid in guter Ausbeute erhalten. Versetzt man eine erkaltete Lösung von 3 g Chinophtalon in 200 g Eisessig mit 3.5 g Brom, gelöst in 20 g Eisessig, so bleibt die Lösung klar und setzt nach einiger Zeit, rasch beim Reiben, das Tetrabromid als hell orangegelbes, schweres Krystallpulver ab; es besitzt alle Eigenschaften des aus Chloroform erhaltenen; Ausbeute 3—4 g.

0.4500 g Sbst.: 0.5674 g AgBr.

Ber. Br 53.96. Gef. Br 53.64.

2. Perbromid aus Monobromchinophtalon. Das aus dem rothen Bromwasserstoffsalz des Monobromchinophtalons erhaltene Tetrabromid ist, wie erwähnt, identisch mit dem aus Chinophtalon direct dargestellten. Das freie Monobromchinophtalon dagegen bildet mit Brom in Chloroform ein von jenem verschiedenes Perbromid. Eine Lösung von 3 g desselben in 40 g Chloroform setzt nach Zusatz von 3 g Brom meist erst nach 24 Stunden eine betr. Menge grosser granatrother Krystalle ab. Stärker concentrirte Lösungen scheiden ein Oel ab, das in Berührung mit Krystallen dieser Art rasch krystallisirt. Der Körper zeigt die Eigenschaften eines Perbromides (Reactionen mit Alkohol, Wasser und Ammoniak), geht hierbei in Monobromchinophtalon über und ist unbeständiger als das Tetrabromid.

0.4270 g Sbst.: 0.6414 g AgBr. — 0.35.44 g Sbst.: 0.5370 g AgBr.

$C_{18}H_{11}O_2NBr_6$. Ber. Br 63.8. Gef. Br 63.8, 64.4.

Dieses Perbromid enthält also 6 Brom. Beim Erhitzen im Dampfschranke wird es wie das Tetrabromid roth, dann gelb unter Uebergang in Chinophtalon und das Monobromid. Es scheint kein Acidperbromid zu sein. Die leichte Abgabe eines Theiles des Broms beim Liegen an der Luft, oder Waschen mit Chloroform macht es nicht unwahrscheinlich, dass ein Theil des locker gebundenen Broms als »Krystallbrom«¹⁾ vorhanden ist. Untersuchung hierüber ist im Gange.

3. Monobromchinophtalon wird am besten durch Behandeln des Tetrabromids mit Alkohol oder Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Durch Versetzen der Chloroformlösung mit Alkohol wird es in fast farblosen, trocken schwach gelben, sechseckigen Blättchen erhalten. Schmp. 179°. Es bleibt beim Erhitzen im Dampfschranke unverändert, geht aber durch längeres Kochen mit Alkohol unter Aldehydbildung theilweise, rasch beim Erhitzen mit Ammoniak (Stickstoffentwicklung), Anilin, Chinolin und Piperidin, dann auch mittels schwefliger Säure in Chinophtalon über. Heisse Kalilauge liefert ebenso wie Alkoholate die Metallverbindung des Chinophtalons neben bromsaurem Salz (weisser Niederschlag mit Silberlösung, leicht löslich in Ammoniak). Das Brom ist also hier viel schwächer gebunden als

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 1, 430 [1870].

etwa im Benzylidenchinaldindibromid¹⁾, welches mit alkoholischem Kali kaum entbromt wird. Schon im Jahre 1884 fand übrigens Gabriel (loc. cit.), dass im Dibromür des Benzalptalids ein Bromatom beim Kochen mit Alkohol leicht durch Aethoxyl ersetzt wird, und es läge daher nahe anzunehmen, dass unser durch Krystallisation aus Alkohol erhaltenes Monobromchinophtalon aus einem Bromadditionsproducte entstanden sei. Doch zeigte schon das Rohproduct einen auf Ersteres hinweisenden Bromgehalt; das hellgelbe Monobromchinophtalon vom Schmp. 179° hat nach Obigem wohl zweifellos die Zusammensetzung



Der Methinwasserstoff im Chinophtalon besitzt, wie aus Bildung und Eigenschaften des Monobromids hervorgeht, eine grosse Beweglichkeit und verräth geradezu die Nähe einer Doppelbindung.

Aus den Untersuchungen über die Einwirkung von Brom auf Chinophtalon geht hervor, dass die Kohlenstoffdoppelbindung desselben unter den gewählten Versuchsbedingungen reactionsunfähig ist. Erwähnt sei noch, dass bei der Bromirung des Chinophtalons in Eisessig unter noch nicht festgestellten Bedingungen ein weisses, krystallisiertes, bromhaltiges Derivat erhalten werden kann, das gegen 145° schmilzt, mit Natronkalk Chinaldin, mit Resorcin und Zinkchlorid kein Fluorescein giebt und beim Kochen mit Alkoholaten farblos bleibt. Es ist daher wahrscheinlich ein den Phtalidrest nicht mehr enthaltendes bromirtes Spaltungsstück des Chinophtalons.

p-Toluchinophtalon liefert wie Chinophtalon ein orange gelbes, krystallisiertes Tetrabromderivat.

0.4320 g Sbst.: 0.5098 g AgBr. — 0.3956 g Sbst.: 0.4648 g AgBr.

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{Br}_4$. Ber. Br 50.29. Gef. Br 50.20, 49.99.

In Hinsicht auf die Reaction des Monobromchinophtalons mit Bromwasserstoff ist beabsichtigt, Analogien der bekannten Reactionsfähigkeit an Stickstoff sitzender Halogene mit solchen labil an Kohlenstoff gebundenen aufzusuchen.

Meinem verehrten Collegen Hrn. Privatdozenten Dr. G. Rohde habe ich auch diesmal für gelegentliche liebenswürdige Beihülfe herzlich zu danken.

¹⁾ Wallach und Wüsten, diese Berichte 16, 2007 [1883]; Doebner und Peters, ebenda 22, 3008 [1889].