

Mittheilungen.

220. Joh. Howitz und Kurt Witte: Ueber den Austausch von Brom gegen Chlor in Chinolinderivaten und über halogenirte *o*-Oxychinolone.

(Eingegangen am 3. März 1905.)

Die von dem Einen von uns¹⁾ in Gemeinschaft mit M. Bärlocher festgestellte überraschende Thatsache, dass beim Erhitzen der *ana*-Brom-*p*-Alkoxy-*N*-Alkylchinolone mit concentrirter Salzsäure unter Druck nicht die zu erwartenden Brom-Oxychinolone, sondern durch Austausch des Bromatoms gegen Chlor die entsprechenden Chlorverbindungen erhalten werden, gab uns Veranlassung, auch die Bromderivate des *o*-Oxychinolins und die davon sich ableitenden Alkoxychinolone auf ihr Verhalten gegen concentrirte Salzsäure zu prüfen. Hierbei hatten wir auch Gelegenheit, der interessanten Frage näher zu treten, ob und inwieweit die Stellung des Bromatoms zur Hydroxylgruppe für den Austausch des Broms gegen Chlor maassgebend sei. Denn da beim *ana*-Brom-*p*-Oxychinolin das Bromatom zur Phenolgruppe in der *o*-Stellung sich befindet, lag die Vermuthung nahe, dass die Beweglichkeit des Broms gerade von dieser Stellung abhängig sein könne.

Von den bromirten *o*-Oxychinolinen haben wir die drei leicht zugänglichen Verbindungen, nämlich das *m*-Brom-*o*-Oxychinolin, in welchem Brom und Hydroxyl zu einander in *o*-Stellung stehen, das *ana*-Brom-*o*-Oxychinolin mit *p*-Stellung der genannten Substituenten und das *ana*-*m*-Dibrom-*o*-Oxychinolin, welches das eine Bromatom in *o*- das andere in *p*-Stellung zur Phenolgruppe enthält, in das Bereich unserer Untersuchungen gezogen.

Bei der Verseifung der von den genannten Brom-*o*-Oxychinolinen derivirenden Alkyl-Oxychinolone konnten wir in allen Fällen die Thatsache constatiren, dass beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure neben der Abspaltung des Alkylrestes der Ersatz von Brom durch Chlor eintritt und die entsprechenden Chlor-*o*-Oxychinolone gebildet werden.

Leider stand uns ein Brom-*o*-Oxychinolin, in welchem Brom und Hydroxyl sich in *m*-Stellung zu einander befinden, nicht zur Verfügung, doch haben wir die Absicht, eine solche Verbindung darzustellen und ihre Reactionsfähigkeit gegen concentrirte Salzsäure zu untersuchen.

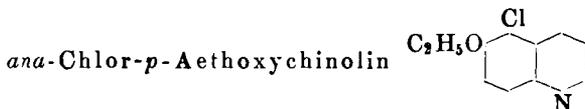
¹⁾ Diese Berichte 36, 462 [1903], 38, 887 [1905].

Dass das Vorhandensein der Ketongruppe in den bromirten Alkoxychinolonen nicht Bedingung für die Beweglichkeit des Bromatoms ist, haben der Eine von uns¹⁾ und M. Bärlocher, wie früher schon erwähnt, dadurch nachgewiesen, dass wir auch aus dem Aethyläther des *ana*-Brom-*p*-Oxychinolins mit Salzsäure unter Druck glatt das *ana*-Chlor-*p*-Oxychinolin gewinnen konnten.

Zuerst vermutheten wir, dass das bei der Verseifung der Alkyl-oxyverbindungen sich bildende Chloralkyl an der Reaction theilnehme und unter Bildung von Bromalkyl den Austausch von Brom gegen Chlor bewirke. Diese Annahme hat sich jedoch nicht bestätigt; denn nach weiteren, von uns angestellten Versuchen ist der Ersatz des Broms durch Chlor von dem Vorhandensein einer Alkoxygruppe vollständig unabhängig. Es ist uns nämlich gelungen, auch die Brom-Oxychinoline selbst durch Erhitzen mit conc. Salzsäure unter Druck in die entsprechenden Chlorderivate überzuführen. Demnach wäre der Grund für den Ersatz des Broms durch Chlor in der Massenwirkung der concentrirten Salzsäure zu suchen.

Wir haben, bevor wir an die Untersuchungen über die gebromten *o*-Oxychinolone herangetreten sind, die von dem Einen von uns²⁾ und M. Bärlocher durch Verseifung der *ana*-Brom-*p*-Alkoxy-*N*-Alkylchinolone mit Salzsäure erhaltenen *ana*-Chlor-*p*-Oxychinolone auf directem Wege aus dem *ana*-Chlor-*p*-Oxychinolin dargestellt und konnten dabei feststellen, dass die nach den beiden Methoden gewonnenen Verbindungen völlig identisch sind. Wir geben die Resultate unserer Arbeiten nachstehend in Kürze wieder.

Um zu den *ana*-Chlor-*p*-Alkoxychinolonen zu gelangen, mussten wir das *ana*-Chlor-*p*-Oxychinolin, welches nach der Methode von Zincke und Müller³⁾ dargestellt wurde, zunächst in den Aethyläther verwandeln.



wird nach der gewöhnlichen Methode durch 4—5-stündiges Kochen von *ana*-Chlor-*p*-Oxychinolin in alkoholischer Lösung mit Aetznatron ($1\frac{1}{4}$ Mol.) und Bromäthyl ($1\frac{1}{4}$ Mol.) am Rückflusskühler unter Quecksilberschluss gewonnen. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand mehrfach mit Aether ausgezogen und das nach dem Verjagen des Aethers zurückbleibende bräunliche Oel stark ab-

¹⁾ Diese Berichte 38, 887 [1905].

²⁾ Diese Berichte 36, 462 [1903]; 38, 887 [1905].

³⁾ Ann. d. Chem. 264, 211.

gekühlt, wobei es sehr rasch erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in hellgelben Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 75° schmelzen. Die Krystalle verwittern schnell an der Luft. Ausbeute etwa 60 pCt. der Theorie.

0.2074 g Subst.: 0.0174 g H₂O.

C₁₁H₁₀NOCl + H₂O. Ber. H₂O 7.98. Gef. H₂O 8.39.

0.1465 g Subst. (bei 110° getrocknet): 0.3422 g CO₂, 0.0672 g H₂O.

C₁₁H₁₀NOCl. Ber. C 63.61, H 4.82.

Gef. » 63.70, » 5.09.

ana-Chlor-*p*-Aethoxychinolin-Jodmethylat

C₂H₅O.C₉H₅ClN(CH₃)J

entsteht leicht in fast quantitativer Ausbeute, wenn man die beiden Componenten im Bombenrohr 2 Stunden im Dampfbade erhitzt. Der Röhreninhalt bildet nach dem Erkalten eine gelbbraune, homogene, krystallinische Masse, welche auf die übliche Weise gereinigt und aus Wasser umkrystallisirt wird. Röhliche Säulen. Schmp. 187° unter Zersetzung. Enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0.2404 g Subst.: 0.0103 g H₂O.

C₁₂H₁₃OClNJ + H₂O. Ber. H₂O 4.89. Gef. H₂O 4.28.

0.2301 g Subst. (bei 110° getrocknet): 0.1556 g AgJ (durch Fällen mit AgNO₃).

C₁₂H₁₃OClNJ. Ber. J 36.34. Gef. J 36.54.

ana-Chlor-*p*-Aethoxychinolin-Jodäthylat

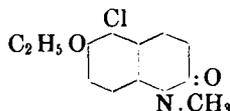
C₂H₅O.C₉H₅ClN(C₂H₅)J

bildet sich in der gleichen Weise wie die entsprechende Methylverbindung durch 2-stündiges Erhitzen der berechneten Mengen von *ana*-Chlor-*p*-Aethoxychinolin und Jodäthyl im Rohr bei 100°. Es hat die Fähigkeit, in zwei verschiedenen Modificationen zu krystallisiren. Je nachdem man die heisse, wässrige Lösung des Salzes schnell abkühlt oder ganz langsam erkalten lässt, bilden sich feine, goldgelbe Nadeln oder rothe, derbe Kryställchen. Der Schmelzpunkt beider Formen liegt bei 206°. Ohne Krystallwasser.

0.2159 g Subst.: 0.1402 g AgJ (durch Fällen mit AgNO₃).

C₁₃H₁₅OClNJ. Ber. J 34.94. Gef. J 35.09.

ana-Chlor-*p*-Aethoxy-
N-Methylchinolon



wird beim Eintragen der wässrigen Lösung des entsprechenden Jodmethylats in eine stark alkalische Ferricyanalkaliumlösung von der

nöthigen Stärke unter guter Kühlung, zunächst in Form eines hellgelben, flockigen Niederschlags erhalten. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wird derselbe in Alkohol gelöst und die Lösung zur Reinigung einige Zeit mit Thierkohle gekocht. Aus der abfiltrirten, klaren Flüssigkeit scheidet sich das *ana*-Chlor-*p*-Aethoxy-*N*-Methylchinolon in gelblichen Nadeln aus, die bei 136° schmelzen. Ausbeute 70–80 pCt. der Theorie.

0.1922 g Sbst.: 0.4282 g CO₂, 0.0931 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₂ClN. Ber. C 60.63, H 5.05.

Gef. » 60.76, » 5.38.

ana-Chlor-*p*-Aethoxy-*N*-Aethylchinolon

entsteht auf die gleiche Weise, wie oben beschrieben, durch Oxydation des *ana*-Chlor-*p*-Aethoxychinolin-Jodäthylats mittels Ferricyankalium. Es scheidet sich, trotz guter Kühlung, als Oel aus und muss durch mehrmaliges Ausäthern gewonnen werden. Das nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende bräunliche Oel erstarrt bald zu einer festen, strahlig-krystallinischen Masse. Helle, tafelförmige Krystalle aus verdünntem Alkohol, die 3 Mol. Wasser enthalten. Die Krystalle schmelzen bei 72°; der Schmelzpunkt der entwässerten Substanz liegt bei 102°. Ausbeute etwa 70 pCt.

0.1786 g Sbst.: 0.0320 g H₂O.

C₁₃H₁₄NO₂Cl + 3 H₂O. Ber. H₂O 17.67. Gef. H₂O 17.91.

0.1501 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3399 g CO₂, 0.0788 g H₂O.

C₁₃H₁₄NO₂Cl. Ber. C 62.02, H 5.56.

Gef. » 61.75, » 5.83.

Durch Erhitzen der beiden von uns dargestellten *ana*-Chlor-*p*-Aethoxy-*N*-Alkylchinolone mit concentrirter Salzsäure unter Druck bei 160–170° erhielten wir die entsprechenden Chlor-Oxychinolone, nämlich einerseits das *ana*-Chlor-*p*-Oxy-*N*-Methylchinolon vom Schmp. 290° und andererseits das *ana*-Chlor-*p*-Oxy-*N*-Aethylchinolon vom Schmp. 212°, welche beide mit den von Howitz und Bärlocher¹⁾ auf dem bekannten Wege über die betreffenden *ana*-Brom-*p*-Alkyloxychinolone durch Austausch des Broms gegen Chlor gewonnenen Verbindungen in jeder Beziehung identisch sind.

Von den bromirten *o*-Oxychinolinen haben wir zuerst das *m*-Brom-*o*-Oxychinolin in den Methyläther übergeführt und diesen zu unseren Untersuchungen verwendet.

¹⁾ Diese Berichte 36, 462 [1903]; 38, 887 [1905].



Das als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Verbindung dienende *m*-Brom-*o*-Oxychinolin wurde von uns nach der von Claus und Giwartowsky¹⁾ angegebenen, von Spanjaard²⁾ verbesserten Methode durch Bromiren der *o*-Oxychinolin-*ana*-Sulfosäure und Ent-sulfonirung der gebildeten *m*-Brom-*o*-Oxychinolin-*ana*-Sulfosäure erhalten.

Zum Zwecke der Verätherung löst man das Bromoxychinolin in der 10-fachen Menge Methylalkohol, giebt die nöthige Menge Aetznatron und Jodmethyl zu und kocht die Lösung etwa 5 Stunden am Rückflusskühler. Nach beendetem Erhitzen destillirt man den Methylalkohol ab und entzieht der Reactionsmasse das gebildete Rohproduct durch mehrmaliges Extrahiren mit Aether. Wird der Aether verdampft, so bleibt eine bläulichroth gefärbte, feste, krystallinische Masse zurück, welche ein Alkohol gelöst und durch Kochen mit Thierkohle gereinigt wird. Aus der filtrirten Lösung scheiden sich nach dem Zusatz von etwas Wasser helle feine Nadeln aus, welche oft röthlichen Schimmer zeigen. Sie enthalten kein Krystallwasser. Schmp. 78°. Ausbeute etwa 70 pCt. der Theorie.

0.1756 g Sbst.: 0.3232 g CO₂, 0.0598 g H₂O.

C₁₀H₈OBrN. Ber. C 50.42, H 3.36.

Gef. » 50.19, » 3.78.

m-Brom-*o*-Methoxychinolin-Jodmethylat, CH₃O.C₉H₇BrN (CH₃)J, bildet sich leicht und in ziemlich guter Ausbeute, wenn man die beiden Componenten im Wasserbade eine Stunde lang auf 60° erwärmt, wobei es sich empfiehlt, nur den unteren Theil der Röhre in Wasser eintauchen zu lassen, um einer Verharzung vorzubeugen. Die braune Reactionsmasse wird nach dem Auswaschen mit Aether aus heissem Wasser umkrystallisirt. Rothbraune Nadeln, die wasserfrei sind. Sie schmelzen bei 154° unter Zersetzung.

0.1974 g Sbst.: 0.1218 g AgJ (durch Fällen mit AgNO₃).

C₁₁H₁₁OBrNJ. Ber. J 33.42. Gef. J 33.34.



entsteht in fast quantitativer Ausbeute bei der Oxydation des *m*-Brom-*o*-methoxychinolin-Jodmethylats mittels alkalischer Ferricyankalium-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 54, 377.

²⁾ Spanjaard, Dissert. Freiburg i. B. 1893.

lösung. Trotz guter Kühlung scheidet sich dieses Chinolon ölförmig ab und muss durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether der Flüssigkeit entzogen werden. Der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende, beim Stehen in der Kälte rasch erstarrende, Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisirt und daraus in hellen, kleinen Säulen erhalten, die wasserfrei sind. Schmp. 75°.

0.1671 g Subst.: 0.3022 g CO₂, 0.0609 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₂BrN. Ber. C 49.25, H 3.73.

Gef. » 49.32, » 4.04.

Durch Verseifung des *m*-Brom-*o*-Methoxy-*N*-Methylchinolons mit Bromwasserstoffsäure, welche durch einstündiges Kochen im offenen Gefäss vor sich geht, erhält man das *m*-Brom-*o*-Oxy-*N*-Methylchinolon.

Das Rohproduct wird in verdünnter Natronlauge gelöst, mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Kleine farblose Nadelchen ohne Krystallwasser. Schmp. 176°. Es bildet ein in Wasser schwer lösliches Natriumsalz.

0.1543 g Subst.: 0.2667 g CO₂, 0.0466 g H₂O.

C₁₀H₈O₂BrN. Ber. C 47.24, H 3.15.

Get. » 47.14, » 3.36.

Erhitzt man das *m*-Brom-*o*-Methoxy-*N*-Methylchinolon zum Zwecke der Ueberführung in die Oxyverbindung, mit concentrirter Salzsäure unter Druck auf 160°, so wird durch Austausch des Broms gegen Chlor das *m*-Chlor-*o*-Oxy-*N*-Methylchinolon erhalten. Die Reinigung der Verbindung wird in der gewöhnlichen Weise ausgeführt und das so gewonnene, fast weisse Product aus Eisessig unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisirt. Farblose Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Schmp. 247°.

0.1539 g Subst.: 0.0121 g H₂O.

C₁₀H₈NO₂Cl + H₂O. Ber. H₂O 7.91. Gef. H₂O 7.86.

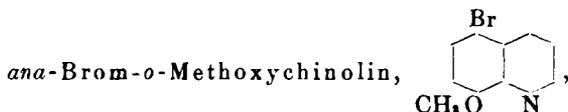
0.1482 g Subst. (bei 110° getrocknet): 0.3100 g CO₂, 0.0548 g H₂O. —
0.1923 g Subst. (bei 110° getrocknet): 0.1298 g AgCl.

C₁₀H₈NO₂Cl. Ber. C 57.28, H 3.82, Cl 16.94.

Gef. » 57.05, » 4.11, » 16.70.

Das zu unseren weiteren Versuchen dienende *ana*-Brom-*o*-Oxychinolin wurde nach den Angaben von Claus und Howitz¹⁾ durch directes Bromiren von *o*-Oxychinolin in Eisessiglösung dargestellt.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 44, 444.



ist nach der bekannten Methode durch 4—5-stündiges Kochen von *ana*-Brom-*o*-Oxychinolin in methylalkoholischer Lösung mit den nöthigen Mengen Kali und Jodmethyl gewonnen worden. Es ist vortheilhaft, ohne Quecksilberdruck zu arbeiten, da sonst leicht Verharzungen eintreten. Die Verbindung krystallisirt aus der alkoholischen, durch K-chen mit Thierkohle gereinigten Lösung auf Zusatz von etwas Wasser in feinen, fast farblosen Nadelchen, welche drei Mol. Wasser enthalten. Schmp. 82°. Die Krystalle verwittern leicht an der Luft. Ausbeute 40—50 pCt. der Theorie.

0.2055 g Sbst.: 0.0377 g H₂O.

C₁₀H₈OBrN + 3 H₂O. Ber. H₂O 18.49. Gef. H₂O 18.34.

0.1480 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.2722 g CO₂, 0.0512 g H₂O.

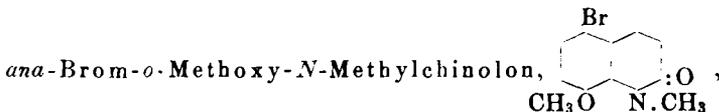
C₁₀H₈OBrN. Ber. C 50.42, H 3.36.

Gef. » 50.16, » 3.84.

ana-Brom-*o*-Methoxychinolin-Jodmethylat, CH₃O.C₉H₅BrN(CH₃)J, bildet sich unter den gleichen Bedingungen, wie die oben beschriebene *m*-Verbindung durch vorsichtiges Erhitzen der beiden Componenten im Rohr auf 80°. Flache, bräunliche Kryställchen aus heissem Wasser. Krystallwasserfrei. Schmp. 161°.

0.2000 g Sbst.: 0.1222 g AgJ (durch Fällen mit AgNO₃).

C₁₁H₁₁NOBrJ. Ber. J 33.42. Gef. J 33.01.



entsteht in sehr guter Ausbeute aus dem betreffenden Jodmethylat durch Oxydation mit Ferricyankaliumlösung und scheidet sich, wenn man für gute Abkühlung Sorge trägt, gleich in Form von fast weissen Flocken aus. Aus der alkoholischen, mit Thierkohle gereinigten Lösung erhält man das Chinolon auf Zufügen von wenig Wasser in feinen, verfilzten Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten. Schmp. 145°.

0.1606 g Sbst.: 0.2894 g CO₂, 0.0570 g H₂O.

C₁₁H₁₀NO₂Br. Ber. C 49.25, H 3.73.

Gef. » 49.14, » 3.94.

Durch einstündiges Kochen des *ana*-Brom-*o*-Methoxy-*N*-Methylchinolons mit concentrirter Bromwasserstoffsäure wird dasselbe unter Abspaltung des Alkylrestes fast quantitativ in das

ana-Brom-*o*-Oxy-*N*-Methylchinolon

übergeführt. Dasselbe wird nach der bekannten Methode durch Lösen in Alkali und Wiederfällen mittels verdünnter Säure gereinigt und aus Eisessig unter Hinzufügen von wenig Wasser umkrystallisirt. Kleine, farblose Nadelchen vom Schmp. 207°. Es bildet ein schwer lösliches Natriumsalz.

0.1458 g Sbst.: 0.2512 g CO₂, 0.0449 g H₂O.

C₁₀H₈NO₂Br. Ber. C 47.24, H 3.15.

Gef. » 46.99, » 3.42.

Nimmt man die Verseifung des *ana*-Brom-*o*-Methoxy-*N*-Methylchinolons statt mit Bromwasserstoff mit concentrirter Salzsäure unter Druck bei 170° vor, so erhält man auch in diesem Falle durch Umtausch des Broms gegen Chlor das

ana-Chlor-*o*-Oxy-*N*-Methylchinolon.

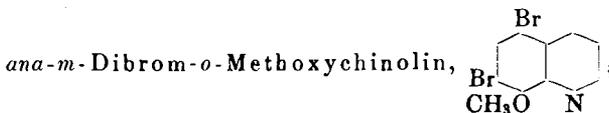
Das fast weisse Rohproduct wird entweder aus verdünntem Alkohol oder wässrigem Eisessig umkrystallisirt. Farblose Nadeln. Schmp. 251°.

0.1500 g Sbst.: 0.3140 g CO₂, 0.0533 g H₂O. — 0.1428 g Sbst.: 0.0977 g AgCl.

C₁₀H₈NO₂Cl. Ber. C 57.28, H 3.82, Cl 16.94.

Gef. » 57.09, » 3.94, » 16.92.

Das *ana*-*m*-Dibrom-*o*-Oxychinolin, welches wir zu den folgenden Versuchen benutzten, haben wir nach der Vorschrift von Claus und Howitz¹⁾ als Nebenproduct bei der Darstellung des *ana*-Brom-*o*-Oxychinolins gewonnen.



bildet, nach der üblichen Methode dargestellt und gereinigt, aus verdünntem Alkohol feine Nadeln, die sich allmählich hellviolett färben. Sie enthalten kein Wasser. Schmp. 99°.

0.1696 g Sbst.: 0.2344 g CO₂, 0.0357 g H₂O.

C₁₀H₇NOBr₂. Ber. C 37.86, H 2.22.

Gef. » 37.70, » 2.34.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 44, 444 ff.

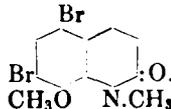
ana-m-Dibrom-*o*-Methoxychinolin-Jodmethylat, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{J}$. Diese Verbindung kann nicht durch Erhitzen der beiden Componenten im Rohr erhalten werden, da schon bei einer Temperatur von 40° Verharzung und Bildung von Polyjodiden stattfindet. Am besten erhält man das Jodmethylat durch mehrtägiges Kochen des *ana-m*-Dibrom-*o*-Methoxychinolins mit überschüssigem Jodmethyl am Rückflusskühler. Die Ausbeute ist selbst nach 4-tägigem Erhitzen gering und beträgt 20 pCt. der Theorie. Auch bei wochenlangem Stehen von Dibrom-*o*-Methoxychinolin mit Jodmethyl im verschlossenen Gefäß bilden sich geringe Mengen des Jodmethylats.

Gelbbraune Nadelchen, die in Wasser schwer löslich sind. Schmp. 174° . Kein Krystallwasser.

0.1852 g Sbst.: 0.0944 g AgJ (durch Fällen mit AgNO_3).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NOBr}_2\text{J}$. Ber. J 27.66. Gef. J 27.54.

Durch Oxydation dieses Jodmethylats mit Ferricyankalium entsteht in guter Ausbeute das

ana-m-Dibrom-*o*-Methoxy-*N*-Methylchinolon, 

Wird unter guter Kühlung gearbeitet, so scheidet sich der Körper gleich in fester Form als hellgelber Niederschlag ab, der aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Feine, gelbliche Nadeln. Schmp. 166° .

0.1489 g Sbst.: 0.2074 g CO_2 , 0.0362 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2\text{Br}_2$. Ber. C 38.04, H 2.59.

Gef. » 37.98, » 2.70.

Bei der Verseifung mit concentrirter Bromwasserstoffsäure lieferte die genannte Verbindung das *ana-m*-Dibrom-*o*-Oxy-*N*-Methylchinolon, welches ein in Wasser sehr schwer lösliches Natriumsalz bildet. Aus Eisessig krystallisirt das Chinolon in durchsichtigen, gelben Nadeln, die Krystalleisessig enthalten. Sie verwittern aber an der Luft sehr schnell, indem sie zu einem lockeren Pulver zerfallen. Schmp. 209° .

0.1504 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.1977 g CO_2 , 0.0310 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2\text{Br}_2$. Ber. C 36.04, H 2.10.

Gef. » 35.84, » 2.29.

ana-m-Dichlor-*o*-Oxy-*N*-Methylchinolon wird aus dem *ana-m*-Dibrom-*o*-Methoxy-*N*-Methylchinolon durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck auf 160 – 170° erhalten und bildet aus Eisessig glänzende, helle Nadelchen, die bei 258° schmelzen.

0.1472 g Sbst.: 0.2644 g CO_2 , 0.0400 g H_2O . — 0.1722 g Sbst.: 0.2024 g AgCl.

$C_{10}H_7NO_2Cl_2$. Ber. C 49.18, H 2.86, Cl 29.10.
Gef. » 48.98, » 3.02, » 29.08.

Um zu zeigen, dass auch in den Brom-Oxychinolinen selbst durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck bei 160—170° der Austausch von Brom gegen Chlor erfolgt, haben wir diese leicht zugänglichen Bromverbindungen der genannten Reaction unterworfen und erhielten auf diese Weise die folgenden, bereits bekannten Chlor-derivate:

1. *ana*-Chlor-*p*-Oxychinolin¹⁾ vom Schmp. 198° aus *ana*-Brom-*p*-Oxychinolin.

0.2000 g Sbst.: 0.1596 g AgCl.

C_9H_6NOCl . Ber. Cl 19.78. Gef. Cl 19.74.

2. *ana*-Chlor-*o*-Oxychinolin²⁾ vom Schmp. 129—130° aus *ana*-Brom-*o*-Oxychinolin.

0.2113 g Sbst.: 0.1683 g AgCl.

C_9H_6NOCl . Ber. Cl 19.78. Gef. Cl 19.70.

3. *m*-Chlor-*o*-Oxychinolin³⁾ vom Schmp. 146° aus *m*-Brom-*o*-Oxychinolin.

0.2125 g Sbst.: 0.1635 g AgCl.

C_9H_6NOCl . Ber. Cl 19.78. Gef. Cl 19.60.

4. *ana-m*-Dichlor-*o*-Oxychinolin⁴⁾. Schmp. 179—180° aus *ana-m*-Dibrom-*o*-Oxychinolin.

0.2222 g Sbst.: 0.2965 g AgCl.

$C_9H_5NOCl_2$. Ber. Cl 33.18. Gef. Cl 33.01.

Bei allen von uns ausgeführten Chlorbestimmungen wurde das Halogensilber im Asbeströhrchen gewogen und festgestellt, dass durch Erhitzen im Chlorstrom keine Gewichtsabnahme stattfand.

Es soll schliesslich noch erwähnt werden, dass in jüngster Zeit der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Schweissthal die merkwürdige Beobachtung gemacht hat, dass in solchen Brom-Amidochinolinen, welche Brom- und Amido-Gruppe zu einander in *o*-Stellung enthalten, beim Diazotiren und Behandeln mit Kupferchlorür nach Sandmeyer neben dem Ersatz der Diazogruppe auch Austausch des Bromatoms gegen Chlor erfolgt.

Näheres über diese Arbeiten soll baldigst mitgetheilt werden.

¹⁾ Zincke und Müller, Ann. d. Chem. 264, 211.

²⁾ Zincke und Hebebrand, diese Berichte 21, 2979 [1888].

³⁾ Spanjaard, Dissert. Freiburg i. B. 1898.

⁴⁾ Zincke, diese Berichte 21, 2980 [1888].

Wir werden diese Reactionen weiter studiren und sind gegenwärtig auch damit beschäftigt, die Bromderivate des *ana*-Oxychinolins und die sich davon ableitenden Chinolone darzustellen und zu untersuchen.

Freiburg i. B., philosophische Abtheilung des Universitätslaboratoriums, März 1905.

221. **W. Scharwin:** Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natrium auf Phenanthrenchinon.

(Eingegangen am 7. März 1905.)

Im Heft 2 dieser Berichte (38, 440 [1905]) haben Richard Meyer und Oscar Spengler einen gelben, sauren Körper von der Formel $C_{16}H_8O_3$ beschrieben, den die genannten Herren durch die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenanthrenchinon erhielten.

Ich habe denselben Körper schon seit einiger Zeit in Händen. Er wurde aber in anderer und zwar in folgender Weise dargestellt.

25 g Phenanthrenchinon erhitzt man mit 25 g essigsauerm Natrium und 100 g Essigsäureanhydrid 2 Stdn. auf dem Wasserbade. Nach einer halben Stunde geht das Chinon in Lösung, die sich zuerst grün, dann intensiv blau und schliesslich olivengrün färbt. Man lässt das Reaktionsgemisch bis zum nächsten Tage stehen, filtrirt dann den ausgeschiedenen Niederschlag von der dunklen, olivengrünen Flüssigkeit ab, wäscht ihn mit etwas Eisessig nach und kocht dann dreimal mit Wasser aus. Der resultirende, hellgraue, krystallinische Niederschlag enthält drei Substanzen. Die eine ist dunkelblau, die beiden anderen sind farblos.

Die erste krystallisirt in undurchsichtigen, bronceglänzenden Rhomboëdern, die sich in Benzol und Homologen, sowie in Chloroform und concentrirter Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe lösen. Die Lösungen entfärben sich allmählich am Lichte. Diese Substanz entsteht in sehr geringer Quantität und wurde von mir nicht analysirt.

Die zweite Substanz besitzt die Zusammensetzung $C_9H_7O_2$, die Molekularformel $C_{18}H_{14}O_4$, schmilzt bei 202° und ist ihren Eigenschaften nach Hydrophenanthrenchinon-diacetat. Sie löst sich in heissem Alkohol viel leichter als die erste und dritte Substanz und ist auf diese Weise zu isoliren und zu reinigen.

Die dritte Substanz bildet den Hauptbestandtheil des erwähnten hellgrauen Niederschlags. Sie ist farblos, löst sich in heissem Benzol, Toluol, Xylol, in kochendem Eisessig, sehr wenig in Alkohol, garnicht