

unter denselben Farbenerscheinungen die Ausscheidung des Nitrohomoveratrols statt, das aus siedendem Alkohol in Krystallen vom Schmp. 117° gewonnen wurde.

0.1760 g Sbst.: 0.3516 g CO₂, 0.0920 g H₂O.

C₉H₁₁NO₄. Ber. C 54.82, H 5.58.

Gef. » 54.48, » 5.78.

Aus dem wässrigen Filtrat lässt sich nach Versetzen mit Kochsalz vermittelt Aether auch das bekannte Dimethoxyl-methylisochinolon vom Schmp. 108° ausziehen.

Genf, Universitätslaboratorium.

224. Joh. Howitz und Wilhelm Schwenk: Ueber Derivate des *o*-Chinolin-aldehyds.

(Eingegangen am 14. März 1905.)

Vor längerer Zeit hat der Eine von uns¹⁾ den *o*-Chinolinaldehyd durch Kochen von ω -Brom-*o*-Toluchinolin mit starker Salpetersäure erhalten und die chemische Natur dieses Körpers durch einige Reactionen festgestellt. Wir haben inzwischen die Eigenschaften der neuen Verbindung eingehender studirt und verschiedene Derivate derselben dargestellt. Da wir zur Gewinnung des *o*-Chinolinaldehyds von dem ω -Brom-*o*-Toluchinolin ausgehen mussten, so benutzten wir die Gelegenheit, das beim Bromiren von *o*-Toluchinolin sich stets in geringer Menge bildende, höher gebromte Product zu untersuchen und dessen Constitution zu ermitteln. Es ist uns gelungen, den Nachweis zu führen, dass diese, bereits von W. Müller²⁾ und von W. Lang³⁾ kurz beschriebene, gut krystallisirende Verbindung ein Bromatom in der Seitenkette, das andere in der β -Stellung des Pyridinrings enthält und demnach als ω - β -Dibrom-*o*-Toluchinolin zu bezeichnen ist.

Wir konnten aus derselben den β -Brom-*o*-Chinolinaldehyd gewinnen und haben auch diesen in seinen Eigenschaften charakterisirt und einige Derivate von ihm dargestellt.

Zunächst beginnen wir mit der Beschreibung der von uns untersuchten Derivate des *o*-Chinolinaldehyds.

Das salzsaure Salz des *o*-Chinolinaldehyds, (C₉H₆N.CHO).HCl, bildet sich beim Auflösen von *o*-Chinolinaldehyd in verdünnter Salzsäure und

¹⁾ Diese Berichte 35, 1273 [1902].

²⁾ Wolf Müller, Inaug.-Dissert., Freiburg 1896.

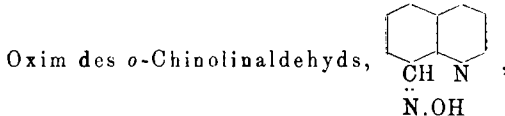
³⁾ W. Lang, Inaug.-Dissert., Freiburg 1898.

ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man es bei geeigneter Concentration in Form von schönen, fast weissen Kryställchen, die bei 213° schmelzen.

0.2540 g Sbst.: 0.1900 g AgCl (durch Fällen mit AgNO₃).
(C₁₀H₇NO).HCl. Ber. Cl 18.35. Gef. Cl 18.41.

Es ist bemerkenswerth, dass der *o*-Chinolinaldehyd sich unter den gewöhnlichen Umständen nicht mit Jodmethyl verbindet; in der Kälte findet überhaupt keine Einwirkung statt, und bei einstündigem Erhitzen der beiden Componenten in äquivalenten Mengen unter Druck auf 100°, erhält man statt des gesuchten Jodmethylats stets das jodwasserstoffsäure Salz des *o*-Chinolinaldehyds, (C₉H₆N.CHO).HJ. Das Rohproduct wird mit Aether ausgezogen und dann in wenig warmem Wasser gelöst. Beim Eindunsten der Flüssigkeit scheiden sich allmählich rothe, drusenförmige Kryställchen des Salzes ab. Versetzt man die wässrige Lösung desselben mit verdünntem Alkali, so wird der *o*-Chinolinaldehyd wieder abgeschieden. Das Salz enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 228° unter Zersetzung.

0.2344 g Sbst.: 0.1940 g AgJ (durch Fällen mit AgNO₃).
(C₁₀H₇NO).HJ. Ber. J 44.52. Gef. J 44.70.



bildet sich leicht, wenn man *o*-Chinolinaldehyd mit der nöthigen Menge Hydroxylaminchlorhydrat in wässrig-alkoholischer Lösung eine halbe Stunde am aufsteigenden Kühler kocht. Nach beendigtem Erhitzen kühlt man ab und versetzt die Flüssigkeit mit verdünnter Sodalösung bis zur alkalischen Reaction, wodurch das Oxim zuerst in Form einer milchigen Emulsion ausfällt, die nach längerem Stehen in eine krystallinische Masse übergeht. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gut mit kaltem Wasser ausgewaschen und in wenig heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten, besonders rasch auf Zusatz von etwas Wasser, scheidet sich die Verbindung in kleinen, glänzenden Blättchen aus, die ein halbes Molekül Krystallwasser enthalten. Schmp. 115°.

0.2089 g Sbst.: 0.0100 g H₂O (bei 105°).
(C₁₀H₈N₂O)₂ + H₂O. Ber. H₂O 4.97. Gef. H₂O 4.78.

0.1925 g Sbst.: 26.6 ccm N (18.5°, 745 mm).

0.1827 g Sbst.: 0.4423 g CO₂, 0.0836 g H₂O.
(C₁₀H₈N₂O)₂ + H₂O. Ber. C 66.25, H 4.97, N 15.50.
Gef. • 66.03. » 5.10, » 15.62.

0.1858 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 27.6 ccm N (24°, 748 mm).
C₁₀H₈N₂O. Ber. N 16.21. Gef. N 16.38.

Anil des *o*-Chinolinaldehyds, C₉H₆N.CH:N.C₆H₅. Zur Darstellung dieses Körpers löst man *o*-Chinolinaldehyd in der 20-fachen Menge Alkohol, setzt die theoretisch erforderliche Menge Anilin hinzu und erwärmt einige Minuten auf etwa 40°. Versetzt man nach dem Erkalten mit dem

gleichen Volumen Wasser, so scheidet sich das Anil in fester Form aus. Aus Alkohol bildet es grünlichgelbe Kryställchen, die bei 82° schmelzen. Da das Anil grosse Neigung zum Verharzen besitzt, so muss bei seiner Gewinnung sowohl zu langes Erwärmen, als auch ein Ueberschuss an Anilin sorgfältig vermieden werden.

0.1937 g Sbst.: 21.4 ccm N (24°, 746 mm).

$C_{16}H_{12}N_2$. Ber. N 12.07. Gef. N 12.15.

o-Tolil des *o*-Chinolinaldehyds, $C_9H_6N.CH:N.C_6H_4.CH_3$, entsteht auf ähnliche Weise wie das Anil, wenn man den Aldehyd in alkoholischer Lösung mit der nöthigen Menge *o*-Toluidin einige Zeit zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten, namentlich auf Wasserzusatz, scheidet sich das Tolil krystallinisch ab. Schöne, gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 105°.

0.1613 g Sbst.: 16.7 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{17}H_{14}N_2$. Ber. N 11.40. Gef. N 11.50.

Azin des *o*-Chinolinaldehyds, $C_9H_6N.CH:N.N:CH.NC_6H_5$. Zur Darstellung dieser Verbindung löst man den Aldehyd in 15–20 Theilen Alkohol, verdünnt mit etwas Wasser, setzt die in wenig Wasser gelöste theoretische Menge salzsaures Hydrazin hinzu und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade.

Fügt man zu der erkalteten Flüssigkeit Sodalösung bis zur alkalischen Reaction, so fällt das Azin als gelblicher, flockiger, sehr voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Abfiltriren und Auswaschen getrocknet und dann aus heissem Benzol, in welchem er sich nur schwierig löst, umkrystallisirt wird. Feine, gelbe Nadelchen. Schmp. 248–249°.

0.1816 g Sbst.: 29.3 ccm N (21.0°, 748 mm).

$C_{20}H_{14}N_4$. Ber. N 18.06. Gef. N 18.09.

Phenylhydrazon des *o*-Chinolinaldehyds, $C_9H_6N.CH:N.NH.C_6H_5$.

Zur Gewinnung dieses Condensationsproducts erwärmt man die Lösung des Aldehyds in dem 10–15-fachen Gewicht Eisessig mit etwas überschüssigem Phenylhydrazin einige Zeit auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten beginnt auf Zusatz von wenig Wasser die Abscheidung von Krystallen des gebildeten Phenylhydrazons. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp. 176°.

0.2148 g Sbst.: 33.1 ccm N (24°, 746 mm).

$C_{16}H_{13}N_3$. Ber. N 17.00. Gef. N 16.90.

Semicarbazon des *o*-Chinolinaldehyds, $C_9H_6N.CH:N.NH.CO.NH_2$. Dasselbe bildet sich leicht, wenn man molekulare Mengen von Aldehyd und Semicarbazidchlorhydrat in wässrig-alkoholischer Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Man versetzt nach beendeter Reaction die Flüssigkeit mit überschüssigem Kaliumacetat, wodurch das Semicarbazon als fast weisser, voluminöser Niederschlag gefällt wird. Er wird am besten aus heissem Benzol umkrystallisirt, aus dem er sich beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln abscheidet. Schmp. 238–239°.

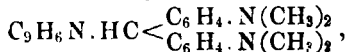
0.1150 g Sbst.: 0.2610 g CO_2 , 0.0505 g H_2O . — 0.1472 g Sbst.: 34.5 ccm N (21.0°, 748 mm).

$C_{11}H_{10}ON_4$. Ber. C 61.68, H 4.72, N 26.21.

Gef. » 61.89, » 4.88, » 26.25.

Die Thatsache, dass der *o*-Chinolinaldehyd in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Benzaldehyd zeigt, liess uns vermuthen, dass man durch Condensation desselben mit Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink eine Leukobase und aus dieser durch Oxydation einen Farbstoff der Malachitgrünreihe erhalten könne. In der That hat der Versuch unsere Annahme durchaus bestätigt, und es gelang uns das

Tetramethyldiamido-diphenyl-*o*-Chinolylmethan,



darzustellen. Man erwärmt gleiche Gewichtstheile Chinolinaldehyd, Dimethylanilin und Chlorzink auf dem Dampfbade so lange, bis die Masse ziemlich zähe geworden ist, wozu etwa 3–4 Stunden erforderlich sind. Hierauf wird das Rohproduct in einen Kolben gebracht und durch Einleiten von Wasserdampf das unveränderte Dimethylanilin, sowie der nicht in Reaction getretene Aldehyd übergetrieben. Die als bräunliches Pulver zurückbleibende Leukobase wird abfiltrirt, sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose Nadeln, die bei 179–180° schmelzen.

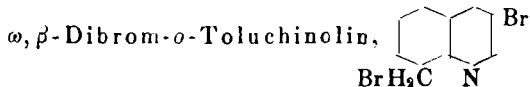
0.2012 g Sbst.: 0.6032 g CO₂, 0.1304 g H₂O.

C₂₆H₂₇N₃. Ber. C 81.89, H 7.09.

Gef. » 81.75, » 7.29.

Oxydirt man die erhaltene Leukobase nach dem gewöhnlichen Verfahren mittels Bleisuperoxyd, so erhält man einen intensiv grünen Farbstoff, der aus der Lösung, nachdem das Blei durch Glaubersalz ausgeschieden, auf Zugabe von Chlorzink durch concentrirte Kochsalzlösung als Chlorzinkdoppelsalz ausgefällt werden kann. Dunkelgrüne Kryställchen aus Alkohol.

Im Anschluss an die von uns dargestellten Derivate des *o*-Chinolinaldehyds haben wir das bei der Bromirung des *o*-Methylchinolins entstehende höher gebromte Product untersucht und aus diesem den β -Brom-*o*-Chinolinaldehyd gewonnen.



Dieser Körper wurde schon von W. Müller¹⁾ und auch von W. Lang²⁾ erhalten, aber nicht weiter studirt, da die Mengen, welche bei der Bromirung des *o*-Toluchinolins entstehen, sehr gering sind

¹⁾ W. Müller, Inaug.-Dissert. Freiburg 1896.

²⁾ W. Lang, Inaug.-Dissert. Freiburg 1898.

und nur wenige Procente des angewendeten Methylchinolins betragen. Wird nach beendigtem Erhitzen des *o*-Toluchinolin-Hydrobromat-Bibromids die feste Reactionsmasse in starker Salzsäure in der Wärme gelöst und diese Lösung in viel Wasser gegossen, so scheidet sich das Dibrom-*o*-Toluchinolin als schwache Base, fast vollständig in Form eines grauefärbten, oft durch Harz verunreinigten Niederschlages aus. Da wir zu unseren Versuchen eine grössere Menge dieser Substanz nöthig hatten, suchten wir zunächst nach einem Verfahren, das bessere Ausbeuten an diesem Körper lieferte. Nach manchen vergeblichen Versuchen gelang die Herstellung grösserer Menge in befriedigender Weise nach folgender Methode:

Man erhitzt das trockene Bibromid des bromwasserstoffsäuren *o*-Toluchinolins, das man nach den Angaben von W. Lang¹⁾ bereitet hat, im Oelbade auf 180°, bis die Bromwasserstoffentwicklung merklich nachlässt, was etwa nach 1½–2 Stunden der Fall ist. Hierauf lässt man langsam noch ein Mol. Brom zutropfen, wobei es zweckmässig ist, den Kolben etwas zu bewegen, um eine gleichmässige Mischung der Reactionsmasse zu ermöglichen. Die starke Entwicklung von Bromwasserstoff lässt erkennen, dass eine lebhaft Bromirung eintritt. Der Kolbeninhalt, der zuerst rothbraun und dünnflüssig ist, beginnt bald zähe zu werden und geht nach etwa einer halben Stunde in eine hellbraune feste Masse über. Das Erhitzen wird nun noch kurze Zeit fortgesetzt, bis am Hals des Kolbens ein gelber Anflug von Dibrom-*o*-Methylchinolin sich zeigt. Löst man nach dem Erkalten den festen Krystallkuchen in concentrirter Salzsäure unter Zugabe von wenig Wasser auf, so wird eine gelbliche ziemlich klare Flüssigkeit erhalten, die beim Eingiessen in das mehrfache Volumen Wasser eine reichliche Abscheidung des gebildeten Dibromproducts in Form von gelblichen Flocken bewirkt. Zur weiteren Reinigung kann die Verbindung nochmals in concentrirter Salzsäure gelöst und mit Wasser aus dieser Lösung ausgefällt werden.

In heissem Alkohol ist das ω,β -Dibrom-*o*-Toluchinolin leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden, silberweissen Blättchen, die bei 106° schmelzen. Die Ausbente beträgt etwa 30–35 pCt. des angewendeten *o*-Toluchinolins.

0.1359 g Sbst.: 0.1695 AgBr (nach Carius).

$C_{10}H_7NBr_2$. Ber. Br 53.12. Gef. Br 53.16.

Das Platinchloriddoppelsalz des ω,β -Dibrom-*o*-Toluchinolins, $[(C_{10}H_7NBr_2).HCl]_2.PtCl_4$, wird beim Versetzen einer Lösung von ω,β -Dibrom-*o*-Toluchinolin in concentrirter Salzsäure, mit Platinchlorid als gelber, feinkrystallinischer Niederschlag gewonnen. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

0.4188 g Sbst.: 0.0810 g Pt.

$(C_{10}H_7NBr_2.HCl)_2.PtCl_4$. Ber. Pt 19.20. Gef. Pt 19.30.

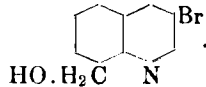
¹⁾ W. Lang, Inaug.-Dissert. Freiburg 1898.

Um nachzuweisen, ob in dem Dibrom-*o*-Toluchinolin nur ein Bromatom in der Seitenkette sich befindet, erhitzen wir eine abgewogene Menge der Substanz in alkoholischer Lösung mit der für 2 Bromatome nöthigen Menge chemisch reinen Kaliumhydroxyds 4–5 Stunden auf dem Dampfbade am Rückflusskühler. Nach beendeter Verseifung wurde der Alkohol zum grössten Theil verjagt, die Lösung mit Wasser verdünnt und das Brom mit Silbernitrat gefällt. Die Analyse ergab, dass nur ein Bromatom in die Seitenkette eingetreten war.

0.2723 g Sbst.: 0.1680 g AgBr.

$C_{10}H_7NBr_2$. Ber. Br (für 1 Atom) 26.56. Gef. Br 26.25.

β -Brom- ω -oxy-*o*-toluchinolin (β -Brom-*o*-chinobenzylalkohol),



Durch Verseifung des ω, β -Dibrom-*o*-toluchinolins mit alkoholischem Kali musste neben Bromkalium der β -Brom-*o*-chinobenzylalkohol gebildet werden, und wir konnten dieses Product auch in reinem Zustande isoliren. Kocht man eine grössere Menge des Dibrom-*o*-methylchinolins mit überschüssigem Kali in alkoholischer Lösung und destillirt nach beendeter Verseifung den Alkohol ab, so scheidet sich beim Versetzen des Rückstandes mit viel Wasser die gebildete neue Oxyverbindung als Oel aus, das beim Abkühlen erstarrt. In völlig reinem Zustande erhält man den Körper durch Destillation mit Wasserdampf. Aus Alkohol unkrystallisirt, bildet das β -Brom- ω -oxy-*o*-toluchinolin schöne, weisse Nadeln, die bei 51° schmelzen.

0.2080 g Sbst.: 0.3831 g CO₂, 0.0662 g H₂O.

$C_{10}H_8NBrO$. Ber. C 50.42, H 3.36.

Gef. » 50.13, » 3.57.

Da es a priori zu erwarten war, dass im Dibrom-*o*-toluchinolin das zweite Bromatom in der β -Stellung des Pyridinkerns sich befindet, versuchten wir durch Oxydation des durch Verseifung gewonnenen Alkohols zu der bekannten β -Brom-pyridin- α', β' -dicarbonsäure zu gelangen.

Die Oxydation des Brom-*o*-chinobenzylalkohols wurde in alkalischer Lösung mittels Kaliumpermanganat unter Erwärmen auf dem Dampfbade vorgenommen. Als die Farbe des Kaliumpermanganats längere Zeit bestehen blieb, wurde durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol vollständig entfärbt und dann vom gebildeten Braunstein abfiltrirt. Das klare, mit verdünnter Salpetersäure genau neutralisirte Filtrat wurde etwas eingedampft und dann mit einer Lösung von Bleinitrat gefällt. Es empfiehlt sich, das abgeschiedene, organische Bleisalz in einem hohen Cylinder öfters mit Wasser

zu decantiren, um alle anorganischen Salze zu entfernen. Nach dem Abfiltriren wurde der Niederschlag mit Wasser gut angerührt und unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelbrei abfiltrirte, fast farblose Flüssigkeit, welche die gebildete Säure enthielt, musste ziemlich weit eingeeengt werden.

Nach und nach schieden sich kleine, bräunlich gefärbte, warzenförmige Krystalle der β -Brom-pyridin- α,β -dicarbonsäure aus, welche, wie dies für diese Verbindung¹⁾ angegeben ist, bei 160—165° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung schmolzen. Durch Sublimiren konnten wir daraus die ebenfalls bekannte β -Brom-pyridin- β' -carbonsäure (β -Bromnicotinsäure) vom Schmp. 183° gewinnen.

Somit haben wir unzweifelhaft nachgewiesen, dass das zweite Bromatom im Dibrom *o*-toluchinolin sich in der β -Stellung des Pyridinrings befindet und die Verbindung demnach als ω,β -Dibrom-*o*-toluchinolin anzusprechen ist.

Phenyläther des β -Brom- ω -oxy-*o*-toluchinolins,
 $C_9H_5BrN.CH_2.O.C_6H_5$.

Man erhält diese Verbindung leicht, wenn man das Dibrom-*o*-toluchinolin in etwa der 20-fachen Menge Alkohol löst, dis berechnete Menge reines Phenolkalium zusetzt und zwei Stunden am Rückflusskühler kocht. Nach beendigter Reaction filtrirt man vom ausgeschiedenen Bromkalium ab und fällt durch Zusatz von viel Wasser aus dem Filtrat den gebildeten Phenyläther als weissen Niederschlag aus. Lange, weisse Nadeln aus Alkohol. Schmp. 102—103°.

0.2262 g Sbst.: 0.5062 g CO₂, 0.0794 g H₂O.

C₁₆H₁₂ONBr. Ber. C 61.14, H 3.82.

Gef. » 61.03. » 3.9.



Durch Oxydation des β -Brom-*o*-chinobenzylalkohols mit concentrirter Salpetersäure von spec. Gewicht 1.4 ist der β -Brom-*o*-chinolinaldehyd in guter Ausbeute zu gewinnen. Es ist nur nöthig, den genannten Alkohol mit Salpetersäure so lange zu kochen, bis keine rothen Dämpfe mehr auftreten. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und neutralisirt vorsichtig mit Natronlauge, wodurch der gebildete Aldehyd als weisser, krystallinischer Niederschlag ausfällt. Er ist mit Wasserdampf flüchtig, wenn auch schwerer als der einfache *o*-Chinolinaldehyd. Weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 168°.

¹⁾ Claus, diese Berichte 19, 2763 [1886].

0.1229 g Subst.: 0.2302 g CO₂, 0.0301 g H₂O.

C₁₀H₆NBrO. Ber. C 50.84, H 2.54.

Gef. » 51.09, » 2.75.

Oxim des β -Brom-*o*-chinolinaldehyds, C₉H₅BrN.CH:N.OH, bildet, auf die nämliche Weise gewonnen, wie beim *o*-Chinolinaldehyd beschrieben, und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, feine, weisse Nadeln, die bei 188° schmelzen.

0.2548 g Subst.: 25.3 ccm N (18°, 750 mm).

C₁₀H₇ON₂Br. Ber. N 11.16. Gef. N 11.31.

Azin des β -Brom-*o*-chinolinaldehyds, C₉H₅BrN.CH:N.N.CH. C₉H₅BrN, entsteht sehr leicht durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Aldehyds, die mit der nöthigen Menge in Wasser gelösten Hydrazinsulfats versetzt ist. Nach Zusatz von Natriumcarbonat scheidet sich das Azin als gelber Niederschlag ab, der aus Alkohol umkrystallisirt wird. Gelbe Nadeln vom Schmp. 268°.

0.1340 g Subst.: 14.6 ccm N (22°, 750 mm).

C₂₀H₁₂Br₂N₄. Ber. N 11.96. Gef. N 12.17.

Anil des β -Brom-*o*-chinolinaldehyds, C₉H₅BrN.CH:N.C₆H₅. Erhitzt man eine Lösung von β -Brom-*o*-chinolinaldehyd in etwa 20 Theilen Alkohol mit der nöthigen Menge reinen Anilins einige Minuten auf dem Wasserbade, so bildet sich das Anil in quantitativer Ausbeute. Nach dem Erkalten scheidet sich die Verbindung in festem Zustande aus. Lange, gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp. 142°. Neigung zum Verharzen zeigt dieses Anil nicht.

0.1452 g Subst.: 11.6 ccm N (14°, 752 mm).

C₁₆H₁₁BrN₂. Ber. N 9.00. Gef. N 9.29.

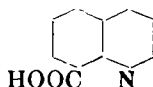
Semicarbazon des β -Brom-*o*-chinolinaldehyds, C₉H₅BrN.CH:N.NH.CO.NH₂. Diese Verbindung wird auf analoge Weise, wie beim *o*-Chinolinaldehyd beschrieben, durch halbstündiges Erwärmen der wässrig-alkoholischen Lösung des Aldehyds mit der molekularen Menge Semicarbazidchlorhydrat gewonnen. Weisse Nadeln aus Alkohol. Schmp. 250°.

0.1582 g Subst.: 0.2611 g CO₂, 0.0441 g H₂O.

C₁₁H₉OBrN₄. Ber. C 45.05, H 3.10.

Gef. » 45.01, » 3.11.

β -Bromchinolin-*o*-Carbonsäure,



Die Oxydation des β -Brom-*o*-Chinolinaldehyds zu der entsprechenden Säure wird am besten mittels Chromsäure in schwefelsaurer Lösung ausgeführt.

Man löst den β -Brom-*o*-Chinolinaldehyd in der 8–10-fachen Menge verdünnter Schwefelsäure auf, erhitzt zum Sieden und giebt allmählich so lange wässrige Chromsäurelösung in kleinen Portionen hinzu, bis die Flüssigkeit,

auch nach längerem Kochen, deutlich gelbroth gefärbt bleibt. Schon während des Erhitzens beginnt die Abscheidung eines hellgelben, pulvrigen Niederschlags, der aus dem Chromat der gebildeten Chinolin-carbonsäure besteht. Der Niederschlag, dessen Menge sich beim Abkühlen noch vermehrt, wird nach längerem Stehen filtrirt, gut ausgewaschen und dann durch Kochen mit Barythydrat zerlegt. Wird die klare, farblose, vom entstandenen chromsauren Baryum abfiltrirte Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, so scheidet sich die β -Brom-*o*-Chinolin-carbonsäure in Form von weissen Flocken aus, die, unter dem Mikroskop betrachtet, feine Nadelchen darstellen. Ein Ueberschuss von Salzsäure ist dabei zu vermeiden, da die gebildete Säure immer noch etwas basische Eigenschaften besitzt und sich in ziemlicher Menge in verdünnten Mineralsäuren löst.

Aus der vom Chromat der Chinolin-carbonsäure abfiltrirten, ursprünglichen Oxydationsflüssigkeit kann noch eine weitere Menge der neuen Säure gewonnen werden, wenn man mit Barytlösung die Schwefelsäure, das gebildete Chromoxyd und die überschüssige Chromsäure ausfällt und die vom entstandenen Niederschlag abfiltrirte Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt.

Die β -Brom-Chinolin-*o*-Carbonsäure wird in getrocknetem Zustand von wässrigen Flüssigkeiten nur schwer benetzt und löst sich in Folge dessen in verdünnten Alkalien oder kohlen-sauren Alkalien sehr langsam auf, während beim Erwärmen die Lösung unter Salz-bildung rasch erfolgt.

Wir glaubten deshalb zuerst, dass wir garnicht die Säure selbst, sondern eventuell deren Anhydrid in Händen hätten, doch haben die Analysen ergeben, dass in der That die Säure vorliegt.

Die β -Brom-Chinolin-*o*-Carbonsäure ist in kochendem Wasser etwas löslich und wird daraus in feinen, glänzenden Nadelchen erhalten. Am besten krystallisirt man sie aus heissem, verdünntem Alkohol um, aus dem sie ebenfalls in weissen, verfilzten Nadeln sich ausscheidet. Sie lässt sich auch unzersetzt sublimiren. Sowohl das krystallisirte, als auch das sublimirte Präparat schmilzt bei 206—207°.

0.1770 g Sbst.: 0.3081 g CO_2 , 0.0427 g H_2O . — 0.1252 g Sbst.: 0.2186 g CO_2 , 0.0296 g H_2O . — 0.1058 g Sbst.: 0.0789 g AgBr (nach Carius).

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NBrO}_2$. Ber. C 47.61, H 2.42, Br 31.74.

Gef. » 47.47, 47.56, » 2.61, 2.60, » 31.71.

Baryumsalz der β -Brom-Chinolin-*o*-carbonsäure ($\text{C}_9\text{H}_5\text{BrN}(\text{COO})_2$)₂Ba. Man erhält das Salz durch Auflösen der Säure in einem geringen Ueberschuss von Barythydrat. In die heisse Lösung leitet man so lange Kohlensäure ein, bis sie neutral reagirt und filtrirt dann vom ausgeschiedenen Baryumcarbonat ab. Aus der klaren Flüssigkeit erhält man bei geeigneter Concentration beim Erkalten weisse, feine, silberglänzende Nadelchen, die kein Wasser enthalten.

0.2288 g Sbst.: 0.0841 g BaSO_4 .

($\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NBrO}_2$)₂Ba. Ber. Ba 21.43. Gef. Ba 21.63.

Bezüglich der Darstellung des einfachen *o*-Chinolinaldehyds sei uns zum Schlusse noch die Bemerkung gestattet, dass derselbe nicht nur aus dem *o*-Jod-*o*-Toluchinolin, sondern auch aus dem durch Verseifen des *o*-Brom-*o*-Toluchinolins mit alkoholischem Kali gewonnenen *o*-Oxy-*o*-Toluchinolin (*o*-Chinobenzylalkohol) durch Kochen mit Salpetersäure erhalten werden kann. Dagegen ist es nicht möglich, das *o*-Brom-*o*-Methylchinolin selbst mittels concentrirter Salpetersäure in den Chinolinaldehyd zu verwandeln, da dieses Product sich gegen Salpetersäure äusserst beständig zeigt.

Gegenwärtig ist der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Philipp damit beschäftigt, den *p*-Chinolinaldehyd, den wir aus den Bromproducten des *p*-Toluchinolins gewinnen konnten, in seinen Eigenschaften und seinen Derivaten zu studiren.

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

225. M. Scholtz und P. Pawlicki: Ueber die stereoisomeren Conhydriniumjodide.

[Mittheilung aus der pharmaceutischen Abtheilung des chem. Instituts zu Greifswald.]

(Eingegangen am 24. März 1905.)

Nachdem es sich gezeigt hatte, dass bei dem am Stickstoff alkylierten Coniin durch Addition eines Halogenalkyls stets dann zwei verschiedene Ammoniumjodide entstehen, wenn die fünf an Stickstoff gebundenen Radicale verschieden sind¹⁾, war die Frage zu beantworten, ob in ähnlichen Fällen ähnliche Isomerien auftreten. Bei der Addition hochmolekularer Halogenalkyle an optisch-active, tertiäre Alkaloide war stets nur die Entstehung einer einzigen Ammoniumverbindung zu beobachten²⁾, hingegen fanden wir in den Derivaten des dem Coniin so nahe stehenden Conhydrins eine völlige Analogie mit den entsprechenden Coninderivaten. Wir führten die folgenden Combinationen aus:

N-Aethylconhydrin + Benzyljodid;
N-Propylconhydrin + Benzyljodid;
N-Isoamylconhydrin + Benzyljodid;
N-Aethylconhydrin + Aethyljodid.

In den drei ersten Fällen, also bei Verschiedenheit der fünf Substituenten, entstanden zwei durch Schmelzpunkt, Löslichkeit, opti-

¹⁾ M. Scholtz, diese Berichte 37, 3627 [1904] und 38, 595 [1905].

²⁾ M. Scholtz und K. Bode, Archiv d. Pharm. 242, 568 [1904].