

alkoholischem Kali. 2 g Bromdiphenylanthracenhydrür werden in einer Lösung von 2 g Kali in 40—50 ccm absoluten Alkohols  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht. Dann wird mit Salzsäure angesäuert, mit Wasser gefällt und die ausgewaschene bromfreie Substanz aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt. Farblose, derbe, zu Rosetten vereinigte Nadeln. Schmp. 158—159°. Unlöslich in Alkali. Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe.

0.1756 g Subst.: 0.5723 g CO<sub>2</sub>, 0.1054 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O. Ber. C 89.32, H 6.43.

Gef. • 88.90, » 6.72.

Tetraphenyl-heptacyclen, C<sub>52</sub>H<sub>36</sub> (Formel s. S. 1800).

In 40 g siedendes, reines Naphtalin wurden 2 g Bromdiphenylanthracenhydrür eingetragen und die hellbraune Lösung 20 Minuten gekocht. Schon während des Kochens scheiden sich glitzernde Kryställchen des neuen Kohlenwasserstoffs ab. Nach dem Erkalten wird das Naphtalin durch Auskochen mit Alkohol entfernt.

0.1733 g Subst.: 0.6000 g CO<sub>2</sub>, 0.0933 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>52</sub>H<sub>36</sub>. Ber. C 94.50, H 5.50.

Gef. » 94.44, » 6.03.

Gelblich weisse Kryställchen, die noch nicht bei 360° schmelzen und in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich sind. Selbst von siedender, concentrirter Schwefelsäure werden sie kaum angegriffen.

Organ. Labor. der Techn. Hochschule zu Berlin.

### 310. C. Willgerodt: Ueber Abkömmlinge von Jodchinolinen mit mehrwerthigem Jod.

(Eingegangen am 19. April 1905.)

Bis zum Jahre 1901<sup>1)</sup> verarbeitete ich folgende Jodchinoline auf Verbindungen mit mehrwerthigem Jod: 1. Mit dem Hrn. Dr. Scholvien das *ana*-Jodchinolin, 2. mit dem Hrn. Dr. Möckel das *p*-Jodchinolin, 3. mit dem Hrn. Dr. Beck das *o*-Methyl-*ana*-jodchinolin, 4. mit dem Hrn. Dr. Alberti das *p*-Methyl-*ana*-jodchinolin.

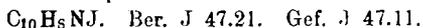
Im Jahre 1902 beendete ich im Verein mit dem Hrn. Dr. Paul Frischmuth die in dieser Abhandlung niedergelegten Untersuchungen über das *o*-Jod *p*-methylchinolin.

<sup>1)</sup> Freiburger Dissertationen vom Jahre 1900 und 1901.

## I. Darstellung des *o*-Jod-*p*-methylchinolins und einiger Salze desselben.

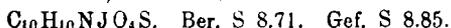
### 1. Unser Ausgangsmaterial für das *o*-Jod-*p*-methylchinolin.

$C_9H_5NJ(CH_3)$ , <sup>(1) (5) (6)</sup> war das *p*-Toluidin, das acetylirt, nitriert, entacetylirt und nach der Vorschrift von Noelting und Trautmann<sup>1)</sup> der Skraup'schen Chinolinsynthese unterworfen und dadurch in das *o*-Nitro-*p*-methylchinolin übergeführt wurde. Nach den Angaben derselben Autoren erfolgte die Amidirung des erhaltenen Nitroproductes, indem dasselbe in wenig Alkohol suspendirt, mit Ammoniak versetzt und in das erwärmte Gemisch so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde, bis völlige Lösung eingetreten war. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde das Reaktionsgemisch so lange in einem offenen Kolben erhitzt, bis Alkohol und Schwefelwasserstoff vertrieben waren, darauf wurde vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und durch einen Ueberschuss von Alkali das *o*-Amido-*p*-methylchinolin abgeschieden. Gereinigt, stellt dasselbe, wie bereits bekannt, weisse, verfilzte, fadenförmige Krystalle vom Schmp. 62–64° dar. Zur Ueberführung dieses Aminomethylchinolins in die entsprechende Jodverbindung ist dasselbe in etwa der 10-fachen Menge verdünnter Salzsäure zu lösen und unter guter Kühlung und fortwährendem Umrühren mit etwas mehr als der berechneten Menge des im Wasser gelösten Natriumnitrites zu versetzen. In die filtrirte Lösung des Diazoniumchlorides wird die wässrige Jodkaliumlösung eingetröpfelt, die etwas mehr als die berechnete Menge des Agens enthält. Nach einiger Zeit wird das Reaktionsgemisch zur Vollendung der Reaction auf einem Dampfbade erwärmt, wobei sich das *o*-Jod-*p*-methylchinolin unter lebhafter Stickstoffentwicklung als schweres, schwarzes Oel am Boden des Kolbens ansammelt. Um es rein zu gewinnen, wurde es zunächst durch Schütteln mit Lauge vom Jod befreit und dann mit Wasserdampf überdestillirt, wobei es in kleinen, silberweissen Schüppchen erhalten wurde, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol durchsichtige, sechsseitige Säulen vom Schmp. 66° bildeten.



Zur Gewinnung der Salze wurde vollständig reines *o*-Jod-*p*-methylchinolin verwendet, das zu diesem Zwecke in den meisten Fällen in den verdünnten Säuren aufgelöst wurde.

2. Saures schwefelsaures Salz,  $C_{10}H_5NJ.H_2SO_4$ . Dieses saure Salz scheidet sich erst dann aus, wenn seine schwefelsaure Lösung in einem Exsiccator durch langes Stehen eine sehr starke Concentration erlangt hat. Es bildet gelbliche Nadeln, die bei 180° schmelzen.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3660–3670 [1890].

3. Nitrat,  $C_{10}H_8NJ.HNO_3$ . Beim langsamen Verdunsten einer Lösung von *o*-Jod-*p*-methylchinolin in verdünnter Salpetersäure entsteht das Nitrat in schönen, gelben Krystallen vom Schmp.  $151^{\circ}$ .

$C_{10}H_8N_2JO_3$ . Ber. N 8.43. Gef. N 8.34.

4. Chlorhydrat,  $C_{10}H_8NJ.HCl$ . Löst man das Jodmethylchinolin in der Wärme in verdünnter Salzsäure, so erstarrt nach dem Erkalten das Ganze zu einem Krystallbrei von farblosen, seidenweichen Nadeln, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei  $216^{\circ}$  schmelzen.

$C_{10}H_8NJCl$ . Ber. Cl 11.62. Gef. Cl 11.51.

5. Das Platinchloriddoppelsalz,  $(C_{10}H_8NJ)_2.H_2PtCl_6$ , fällt aus der salzsauren Lösung der Base beim Versetzen mit einer salzsauren Platinchloridlösung aus. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure stellt es ein orangegelbes, fein krystallinisches Pulver dar, das bei  $226^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt.

$C_{20}H_{16}N_2Cl_6J_2Pt$ . Ber. Pt 20.56. Gef. Pt 20.27.

6. Pyrochromat,  $(C_{10}H_8NJ)_2.H_2Cr_2O_7$ . Bei der Vereinigung einer schwefelsauren Lösung der Base mit Kaliumbichromatlösung fällt das Pyrochromat als dunkelgelber Niederschlag aus. Die durch Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure erhaltenen kleinen, dunkelgelben Krystalle schmelzen bei  $112^{\circ}$ .

$C_{20}H_{16}N_2J_2O_7Cr_2$ . Ber. Cr 13.75. Gef. Cr 13.88.

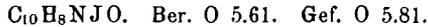
## II. *o*-Jodoso-*p*-methylchinolin und einige Salze desselben.

1. *p*-Methyl-*o*-chinolyljodiniumchlorid,  $C_{10}H_8N.JCl_2$ . Die Jodchinoline, bei denen das Jodatome am Benzolkern steht, addiren, wie die meisten aromatischen Jodverbindungen, zwei Atome Chlor, die sich an das Jodatome anlagern. Leitet man in eine gekühlte Lösung von *o*-Jod-*p* methylchinolin in Eisessig getrocknetes Chlorgas ein, so scheidet sich nach einiger Zeit eine reichliche Menge kleiner, gelber Krystalle von *p*-Methyl-*o*-chinolyljodidchlorid aus. Das zwischen Filtrirpapier getrocknete Präparat schmilzt unter Aufschäumen bei  $138^{\circ}$ . Bei der jodometrischen Chlorbestimmung der Verbindung wurde immer zu wenig Chlor gefunden. Die beifolgende Analyse wurde nach Carius ausgeführt.

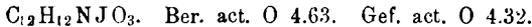
$C_{10}H_8NJCl_2$ . Ber. Cl + J 58.23. Gef. Cl + J 58.09.

2. *o*-Jodoso-*p* methylchinolin,  $C_{11}H_8N.JO$ . Die Umsetzung des Jodidchlorids in die Jodosoverbindung erfolgt in 4–5 Stunden, wenn es fein zerrieben und mit dem 20-fachen Gewicht 10-procentiger Natronlauge mit der Turbine gerührt wird. Mit Wasser ausgewaschen, in einem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und mit Aether extrahirt, bildet das *o*-Jodoso-*p*-methylchinolin ein gelblichweisses, amorphes Pulver, das bei  $175^{\circ}$  unter Verpuffung schmilzt; schon bei  $125^{\circ}$  schrumpft es unter Bräunung zusammen. Bleibt diese

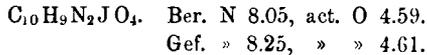
Jodosoverbindung mit Wasser in Berührung, so geht sie leicht unter theilweiser Rückbildung von Jodmethylchinolin in den Jodkörper über.



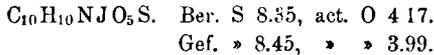
3. Basisch essigsäures *o*-Jodoso-*p*-methylchinolin,  $(C_{10}H_8N)J(OH)(O_2C.CH_3)$ . Zur Gewinnung dieses Salzes ist das *o*-Jodoso-*p*-methylchinolin in kaltem Eisessig zu lösen. Nach längerem Stehen in einem Exsiccator scheiden sich aus der filtrirten Lösung feine, farblose Nadeln des basischen Acetats aus. Dasselbe reagirt sauer, bräunt sich bei  $165^\circ$  und schmilzt unter völliger Zersetzung bei  $186^\circ$ .



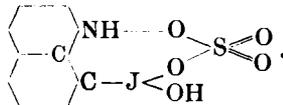
4. Basisch salpetersaures *o*-Jodoso-*p*-methylchinolin,  $(C_{10}H_8N)J(OH)(O_3N)$ , entsteht beim Verreiben der Jodosoverbindung mit verdünnter Salpetersäure in Form eines gelben Pulvers, das nach dem Trocknen mit Aether auszuziehen ist. Es verpufft bei  $130^\circ$ .



5. Basisch schwefelsaures *o*-Jodoso-*p*-methylchinolin,  $(C_{10}H_8N)J(OH)(SO_4H)$ , wird beim Verreiben des Jodosokörpers mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Das getrocknete und mit Aether extrahirte Salz stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, das bei  $102^\circ$  unter Aufschäumen schmilzt.



Da das Jodatome die Orthostellung in diesem Salz einnimmt, so dürfte dasselbe wohl als eine heterocyclische Jodverbindung der folgenden Structurformel aufzufassen sein:



6. Pyrochromat des *o*-Jodoso-*p*-methylchinolins. Bei Zusatz von Kaliumbichromatlösung zu einer Lösung der Jodosobase in Eisessig erhält man einen Niederschlag, der sich sehr schnell unter Freiwerden von Jod wieder auflöst. Das Pyrochromat kann also nicht genauer untersucht werden.

### III. *o*-Jodo-*p*-methylchinolin, $C_{10}H_8N.JO_2$ .

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde nach drei von Willgerodt angegebenen Methoden gearbeitet. In allen Fällen wurde jedoch nur eine geringe Ausbeute erzielt. Als brauchbarste Darstellungsweise erkannten wir die folgende: Das *o*-Jodoso-*p*-methylchinolin wird in wenig Wasser suspendirt, erhitzt und so lange Wasserdampf in das Gemenge geleitet, bis das zurückgebildete *o*-Jod-*p*-methylchinolin vollständig überdestillirt und das *o*-Jodo-*p*-methylchinolin in

Wasser aufgelöst ist. Bei einer bestimmten Concentration der Lösung scheidet sich dasselbe in farblosen, harten, vollständig reinen Krystallen aus, die bei 187° heftig explodiren. In Eiseessig und kaltem Wasser ist diese Jodoverbindung schwer löslich.

$C_{10}H_8NJO_2$ . Ber. O 10.63. Gef. O 10.35.

#### IV. Jodiniumverbindungen.

##### A. Di-*p*-methyl-*o*-chinolyljodiniumverbindungen.

1. Di-*p*-methyl-*o*-chinolyljodiniumhydroxyd,  $(C_{10}H_8N)_2J.OH$ . Auf Grund des Verfahrens von V. Meyer und Hartmann<sup>1)</sup> verrieben wir berechnete Mengen von *o*-Jodo- und *o*-Jodoso-*p*-Methylchinolin mit Silberoxyd und Wasser. Das erhaltene Gemisch wurde dann längere Zeit, schliesslich unter Erwärmung, gerührt und die festen Massen abfiltrirt. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand wurde noch mehrere Male in gleicher Weise behandelt. Die vereinigten Filtrate enthielten die Base und ihr Jodat; dieselben werden, um eine reine, wässrige Lösung des Jodiniumhydroxyds zu erhalten, mit schwefliger Säure und Jodkalium versetzt und das ausfallende Jodid mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser umgesetzt. Die so erhaltene wässrige Lösung der Base reagirt alkalisch. Beim Eindampfen der Lösung zersetzt sich die Base.

Bei der Darstellung der einfachen Salze wurde immer die Lösung der Base, bei der Darstellung der Doppelsalze die Lösung des Chlorids verwendet.

2. Di-*p*-methyl-*o*-chinolyljodiniumchlorid,  $(C_{10}H_8N)_2J.Cl$ . Verdünnte Salzsäure verwandelt die Lösung der Base in eine gallertartige Masse, aus der sich nach einigen Stunden feine, weisse Nadeln abscheiden, die sich bei 182° bräunen und bei 186° schmelzen.

$C_{20}H_{16}N_2JCl$ . Ber. Cl + J 36.39. Gef. Cl + Br 36.44.

3. Di-*p*-methyl-*o*-chinolyljodiniumbromid,  $(C_{10}H_8N)_2J.Br$ , fällt bei der Darstellung in Form eines krystallinischen Niederschlags aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in kleinen, farblosen, bei 174° schmelzenden Nadeln.

$C_{20}H_{16}N_2BrJ$ . Ber. Br + J 42.15. Gef. Br + J 41.94.

4. Di-*p*-methyl-*o*-chinolyljodiniumbromid,  $C_{10}H_8N)_2J.J$ , wird aus einem Gemisch der Lösung der Base und ihres jodsauren Salzes mit Jodkalium in Form eines gelblichen Niederschlages erhalten. Es schmilzt bei 162°.

$C_{20}H_{16}N_2J_2$ . Ber. J 47.21. Gef. J 46.90.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1592 [1894].

5. Di-*p*-methyl-*o*-chinolyljodiniumpyrochromat,  
 $[(C_{10}H_8N)_2J]_2O_7Cr_2$ ,  
 ist eine gelbe, fein krystallinische, bei 190° sich zersetzende Verbindung.  
 $C_{40}H_{32}N_4J_2O_7Cr_2$ . Ber. Cr 10.01. Gef. Cr 10.38.

6. Di-*p*-methyl-*o*-chinolyljodiniumchlorid-Platinchlorid,  
 $[(C_{10}H_8N)_2JCl]_2.PtCl_4$ .  
 Zur Darstellung dieses Doppelsalzes wurde eine alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit einer salzsauren Platinchloridlösung versetzt; es fallen dabei kleine, gelbe, bei 190° sich zersetzende Nadeln aus.

$C_{40}H_{32}N_4J_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 15.85. Gef. Pt 15.70.

7. Di-*p*-methyl-*o*-chinolyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid,  $(C_{10}H_8N)_2JCl.HgCl_2$ . Dieses nur aus einem Molekül Jodiniumchlorid und einem Molekül Quecksilberchlorid bestehende Doppelsalz wird in Form eines weissen, schweren Niederschlages erhalten, wenn man die alkoholischen Lösungen beider Salze vereinigt. Es schmilzt unter Zersetzung bei 144°.

$C_{20}H_{16}N_2Cl_3JHg$ . Ber. Hg 27.87. Gef. Hg 26.63.

#### B. *p*-Tolyl-*p*-methyl-*o*-chinolyljodiniumverbindungen.

1. *p*-Tolyl-*p*-methyl-*o*-chinolyljodiniumhydroxyd,  
 $(C_7H_7)(C_{10}H_8N)J.OH$ ,

ist nur in alkalisch reagierender Lösung bekannt, die durch Behandeln äquimolekularer Mengen von *p*-Jodotoluol und *o*-Jodoso-*p*-methylchinolin mit Silberoxyd und Wasser erhalten wird.

Die Salze dieser Base, die analog denen der Reihe A erhalten werden, zersetzen sich leicht; überdies ist die Ausbeute an denselben gering.

2. *p*-Tolyl-*p*-methyl-*o*-chinolyljodiniumchlorid,  
 $(C_7H_7)(C_{10}H_8N)J.Cl$ ,

bildet bei der Darstellung eine gallertartige Masse, aus der sich nach einiger Zeit kleine, weisse, leicht zersetzliche Nadeln ausscheiden, die sich bei 174° zu zersetzen beginnen, aber erst bei 194° schmelzen.

$C_{17}H_{15}NClJ$ . Ber. Cl + J 41.08. Gef. Cl + J 40.43.

3. *p*-Tolyl-*p*-methyl-*o*-chinolyljodiniumbromid,  
 $(C_7H_7)(C_{10}H_8N)J.Br$ ,

fällt als ein weisses, krystallinisches Pulver, das sich leicht in Wasser löst und aus demselben in feinen Nadeln krystallisirt. Sein Schmp. liegt bei 164°.

$C_{17}H_{15}NBrJ$ . Ber. Br + J 47.01. Gef. Br + J 46.82.

4. *p*-Tolyl-*p*-methyl-*o*-chinolyljodiniumjodid,  
 $(C_7H_7)(C_{10}H_8N)J.J$ ,

wird als weisser Niederschlag erhalten. Sein Schmelz- und Zersetzungs-Punkt liegt bei ca. 157°.

$C_{17}H_{15}NJ_2$ . Ber. J 52.15. Gef. J 51.75.

