

Ein Verfahren zur Darstellung der Chlorhydrate der Chlorojodide des Chinolins und des Pyridins

von

Moritz Kohn und Artur Klein.

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1912.)

Gelegentlich einer anderen Untersuchung haben wir festgestellt, daß salpeter-salzsäure Lösungen von Chinolin in der Wärme beträchtliche Mengen von Jod aufzunehmen imstande sind. Beim Erkalten solcher Gemische scheidet sich eine gelbe, schön krystallisierte Substanz aus. Die Analyse und die Eigenschaften dieser gelben Substanz haben gezeigt, daß das Chlorhydrat des Chinolinchlorojodids vorliegt, welches bereits früher bei der Einwirkung von Chlorjod auf Chinolin von Dittmar¹, sowie durch Einwirkung von Trichlorjod auf Chinolin von Pictet und Krafft² erhalten worden ist. Immerhin erscheint uns die von uns beobachtete Bildungsweise des Chinolinchlorojodidchlorhydrats als eine sehr geeignete Methode zur Darstellung dieser Verbindung.

Man verfährt zu diesem Zwecke folgendermaßen: 14 g Chinolin werden mit 40 g Wasser, 20 g Salpetersäure und 13 g Jod versetzt. Die Flüssigkeit wird auf die Siedetemperatur erwärmt und gleichzeitig konzentrierte Salzsäure in kleinen Anteilen unter häufigem Umschütteln hinzugefügt, bis die braune Farbe des freien Jods verschwunden ist, schließlich noch Salzsäure im Überschuß unter beständigem Erwärmen hinzugegeben.

¹ Berl. Ber., 16, 1613 u. f.

² Bull. soc. chim, (3) 7, 72 u. f.

Während der ganzen Operation entweicht kein freies Jod. Zum großen Teil hat sich das Rohprodukt bereits in der Wärme als schweres gelbes Öl abgeschieden. Dasselbe erstarrt beim Erkalten zu einem gelben Kuchen und gleichzeitig erfüllt sich die darüber stehende Flüssigkeit mit gelben Krystallen. Die Substanz wird abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und aus Salzsäure (1 : 1) bei Siedehitze umkrystallisiert, woraus sie beim Erkalten in prächtigen glänzenden Krystallen anschießt. Man saugt neuerlich ab, wäscht mit kalter Salzsäure (1 : 1) nach und trocknet schließlich im Vakuum über Ätzkalk und konzentrierter Schwefelsäure. Der Schmelzpunkt ist 118 bis 120°. Pictet und Krafft¹ geben 118° an.

Die Jodbestimmung ergab:²

0·3539 g Substanz gaben 0·2532 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₇ N·ClJ·HCl
J.	38·67	38·70

Wir müssen besonders betonen, daß sich dieses Chlorhydrat wohl beim Kochen mit reinem Wasser sehr rasch unter Jodabscheidung zersetzt, während es aus heißer Salzsäure (1 : 1) ohne eine Spur einer Zersetzung umkrystallisiert werden kann. Die Tendenz des Chlorhydrats zur Hydrolyse ist eine außerordentlich große; denn beim Zusammenbringen mit einem Überschuß an Wasser beobachtet man bald den Übergang der gelben Krystalle in eine weiße Substanz. Dieselbe ist das Chlorojodid des Chinolins. Als wir bei unseren ersten Versuchen das nach unserem Verfahren gewonnene Rohprodukt mit viel Wasser auf dem Saugfilter nachwuschen und hierauf aus Weingeist umkrystallisierten, erhielten wir kaum gelb gefärbte Krystalle vom Schmelzpunkt 156 bis 157°. Die Analyse bewies, daß das Chinolinchlorojodid vorlag.

¹ A. a. O.

² Sämtliche in der Arbeit mitgeteilten Halogenbestimmungen und Trennungen sind nach der Methode von Baubigny und Chavanne ausgeführt worden. (Erdc, Chem. Zeitung 1911 (35) p. 450 u. f.)

- I. 0·2500 *g* Substanz gaben 0·2020 *g* AgJ.
 II. 0·2745 *g* » » 0·2204 *g* AgJ.
 III. 0·2942 *g* » » 0·2359 *g* AgJ.
 IV. 0·3034 *g* » » 0·1560 *g* AgCl und 0·2459 *g* AgJ.
 V. 0·3349 *g* » » 0·1668 *g* AgCl » 0·2690 *g* AgJ.
 VI. 0·4084 *g* » lieferten nach Dumas verbrannt, 18·4 *cm*³ N bei 21° C.
 und 745 *mm* Barometerstand.
 VII. 0·4208 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 18·8 *cm*³ N bei
 19° C. und 745 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden							Berechnet für $C_9H_7N \cdot ClJ$
	I	II	III	IV	V	VI	VII	
Cl..	—	—	—	12·72	12·32	—	—	12·17
J...	43·68	43·40	43·35	43·81	43·42	—	—	43·61
N..	—	—	—	—	—	5·13	5·12	4·82

Pictet¹ gibt den Schmelzpunkt des Chlorojodids des Chinolins mit 159·5° an.

In derselben Weise wie das Chlorhydrat des Chinolinchlorojodids läßt sich das Chlorhydrat des Pyridinchlorojodids darstellen. Man nimmt auf 8 *g* Pyridin 40 *g* Wasser, 20 *g* Salpetersäure und 13 *g* Jod. Hier beobachtet man bei der Darstellung des Rohproduktes keine ölige Abscheidung; beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt zu einem gelben Krystallbrei. Nach dem Absaugen wird aus heißer Salzsäure (1 : 1) umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der im Vakuum über Ätzkalk und konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Substanz ist 183°. Pictet² gibt denselben zu 180° an.

- I. 0·2759 *g* Substanz gaben 0·2315 *g* AgJ.
 II. 0·3516 *g* » » 0·2978 *g* AgJ.
 III. 0·3380 *g* » » 0·3554 *g* AgCl und 0·2855 *g* AgJ.
 IV. 0·3862 *g* » lieferten, nach Dumas verbrannt, 18 *cm*³ N bei 23° C.
 und 742 *mm* Barometerstand.
 V. 0·4064 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 18·6 *cm*³ N bei
 24° C. und 741 *mm* Barometerstand.

¹ A. a. O.

² A. o. O.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_5H_5NClIJ.HCl$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Cl.....	—	—	26·00	—	—	25·52
J.....	45·36	45·78	45·66	—	—	45·67
N.....	—	—	—	5·24	5·13	5·04

In seinen Eigenschaften stimmt der Pyridinkörper völlig mit dem Chlorhydrat des Chinolinchlorojodids überein.