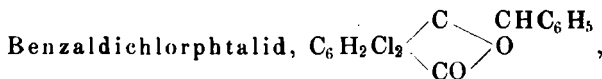


danken, giebt unter den nämlichen Bedingungen, wie sie oben bei dem Tetrachlorphtalsäureanhydrid angegeben worden sind,



welches aus Eisessig in kleinen, braungelben Nadeln anschießt, bei  $210^\circ$  schmilzt und sich in Benzol sehr leicht löst.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2$	Gefunden
Chlor 24.40	24.70 pCt.

Der Körper geht durch Behandlung mit Alkali (wie oben) in  $\alpha$ -Dichlordesoxybenzoïn- $\alpha$ -carbonsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_3$ , über, welche aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln anschießt, bei  $100^\circ$  ihr Krystallwasser verliert und bei  $117^\circ$  schmilzt.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_3$	Gefunden
C 58.25	58.25 pCt.
H 3.24	3.50 „

## 592. Ad. Claus und V. Tornier: Zur Kenntniss der gebromten Chinoline.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 26. October.)

### I. $\gamma$ -Bromchinolin.

Ueber das von Claus und Collischonn<sup>1)</sup> aufgefundene  $\gamma$ -Bromchinolin — wir bezeichnen es so, wenn wir bisher den Stellungsnachweis auch nur soweit sicher führen konnten, dass das Brom an ein Kohlenstoffatom der Benzidinseite angelagert ist, — theile ich zunächst noch das folgende mit:

Das  $\gamma$ -Bromchinolin siedet bei  $274\text{—}276^\circ$ <sup>2)</sup> (uncorr.) und erstarrt beim Abkühlen unter  $0^\circ\text{ C.}$  zu einer krystallinischen Masse, welche nach dem Abpressen zwischen kaltem Fliesspapier wieder bei  $12\text{—}13^\circ\text{ C.}$  zerfliesst.

Das oxalsäure Salz krystallisirt aus Wasser in kleinen, meist sternförmig gruppirten Prismen, die bei  $107^\circ\text{ C.}$  (uncorr.) schmelzen.

Das pikrinsäure Salz bildet einen lockern, hellgelben, aus feinen Nadelchen bestehenden Niederschlag, der sich beim Vermischen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2763.

<sup>2)</sup> Wir hatten in der ersten Mittheilung (l. c. 2763)  $273\text{—}274^\circ\text{ C.}$  als Siedepunkt angegeben.

der Lösungen von  $\gamma$ -Bromchinolin und Pikrinsäure in Alkohol ausscheidet; das Salz schmilzt bei  $190^{\circ}$  C. (uncorr.) und entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel:



	Berechnet	Gefunden
C	41.19	41.16 pCt.
H	2.06	2.1 »

$\gamma$ -Bromchinolinäthylbromid,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{BrN} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ . Dieses Additionsproduct entsteht leicht, wenn man die Base und Aethylbromid mit absolutem Alkohol im geschlossenen Gefäß einige Stunden auf  $100^{\circ}$  C. erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres erhält man prismatische Krystalle von citronengelber Farbe, welche 2 Moleküle Krystallalkohol enthalten und an der Luft schnell verwittern. — Beim Trocknen auf  $100^{\circ}$  C. wurde ein Gewichtsverlust von 21.43 pCt. erhalten, während ein Gehalt von 2 Molekülen Alkohol 22.49 pCt. entsprechen würde.

Die getrocknete Verbindung schmilzt bei  $216^{\circ}$  C. (uncorr.); eine Brombestimmung liess finden:

	Berechnet	Gefunden
Br	50.45	51.02 pCt.

Bromwasserstoffsäures  $\gamma$ -Bromchinolindibromid: Setzt man zu einer Lösung von bromwasserstoffsäurem  $\gamma$ -Bromchinolin in Chloroform die moleculare Menge Brom, so theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, deren untere syropdicke wesentlich aus dem Bromadditionsproduct besteht; dieselbe erstarrt nach dem Abheben der oberen Schicht, wenn nach einigem Stehen an der Luft das in ihr gelöste Chloroform verdunstet ist, zu einem Krystallbrei von zinnoberrother Farbe, und diese Krystalle schmelzen — sie waren nur rasch zwischen Fliesspapier abgepresst — unter Zersetzung bei  $76^{\circ}$  C. (uncorr.). — Uebrigens erleiden sie — ebenso wie die analogen Bromadditionsproducte des Chinolins<sup>1)</sup> und seiner Derivate<sup>2)</sup> — schon beim Aufbewahren unter fortwährender Abgabe von Brom Zersetzung, und darum wurde von einer eingehenden analytischen Untersuchung Abstand genommen und nur das Zersetzungsproduct studirt.

Wird das  $\gamma$ -Bromchinolindibromidhydrobromat auf etwa  $200^{\circ}$  C. erhitzt, so entweicht Bromwasserstoff und es hinterbleibt nach beendeter Reaction in dem Destillirgefäß theils als brauner geschmolzener Kuchen, theils im Hals ansublimirt in Form von farblosen Krystallnadeln ein Gemenge eines neuen Dibromchinolins mit dem bromwasserstoffsäuren Salz dieser Base. Durch Aufnehmen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2765.

<sup>2)</sup> Siehe weiter unten.

des ganzen Productes in salzsaurem Wasser, Fällen mit Ammoniak, Aufnehmen der Fällung in Aether, Umkrystallisiren aus Alkohol und durch Sublimiren erhält man dann das

Dibromchinolin rein in farblosen, glänzenden Nadeln, welche den Schmelzpunkt  $166^{\circ}$  C. (uncorr.) haben. Eine Brombestimmung führte zu folgendem Resultat:

Ber. für $C_9H_5Br_2N$	Gefunden
Br 55.75	55.68 pCt.

Dieses Dibromchinolin ist mit dem von La Coste<sup>1)</sup> durch directe Bromirung des Chinolins erhaltenen Dibromchinolin (Schmp.  $124-126^{\circ}$ ) nicht identisch und ebenso von allen den weiter unten beschriebenen verschieden; seine Untersuchung wird fortgesetzt.

## II. Parabromchinolin.

Diese Base haben wir in grösserer Menge nach der synthetischen Methode dargestellt; gereinigt wird sie am besten durch Kochen mit Chromsäure, bis der entstandene Niederschlag rein hellgelb ist. So gereinigt ist sie eine fast farblose Flüssigkeit, welche bei  $178^{\circ}$  C. (uncorr.) constant siedet und beim Abkühlen unter  $0^{\circ}$  C. zu einer krystallinischen Masse erstarrt, deren Schmelzpunkt nach dem Abpressen zwischen kaltem Papier bei  $18-19^{\circ}$  C. (uncorr.) gefunden wurde.

Um die Verschiedenheit dieses *p*-Bromchinolins von dem oben beschriebenen Isomeren zweifellos zu constatiren, haben wir auch diese Base der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der üblichen Weise unterworfen und in der That keine Spur der von mir und Collischonn nachgewiesenen Oxydationsproducte des  $\gamma$ -Bromchinolins, vielmehr nur die durch ihre bei  $179^{\circ}$  C. erfolgende Zersetzung in Nicotinsäure und Kohlensäure charakterisirte Chinolinsäure erhalten.

Von noch nicht bekannten Derivaten des *p*-Bromchinolins haben wir die folgenden dargestellt und untersucht:

Bromwasserstoffsäures *p*-Bromchinolin, durch Lösen der Base in verdünnter Bromwasserstoffsäure dargestellt, krystallisirt aus Wasser, in dem es unter geringer Dissociation leicht löslich ist, in schönen, farblosen Nadeln, die sich am Licht bald röthen. — Dieselben enthalten kein Krystallwasser; doch kann, wie bei allen diesen Salzen, die Prüfung auf Wassergehalt und die eventuelle Bestimmung eines solchen nicht direct durch Erhitzen geschehen, da diese Salze sämmtlich beim Erhitzen im Luftbad schon unterhalb  $100^{\circ}$  C.

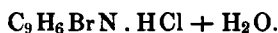
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 915.

in Folge von Dissociation fortwährend am Gewicht verlieren. — Die Verbrennung der nach dem Trocknen im Exsiccator unverwittert gebliebenen Krystalle führte zu der Formel:  $C_9H_6BrN \cdot HBr$ .

	Berechnet	Gefunden
C	37.37	37.35 pCt.
H	2.42	3.06 »

Das Salz schmilzt beim raschen Erhitzen bei etwa  $256^{\circ}C$ . (uncorr.)

Das salzsaure *p*-Bromchinolin ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt erst bei vollständigem Eindunsten in undeutlichen, dendritenartigen Gebilden. Beim raschen Erhitzen schmilzt es, nachdem es Wasser abgegeben und theilweise Dissociation — an dem schon unter  $100^{\circ}C$ . auftretenden Geruch erkennbar — erlitten hat, bei  $213^{\circ}C$ . (uncorr.) — die Verbrennung wies einen Gehalt von 1 Mol. Krystallwasser nach:



	Berechnet	Gefunden
C	41.14	41.06 pCt.
H	3.43	3.69 »

Mit Platinchlorid giebt das salzsaure Salz einen flockig krystallinischen, aus feinen Nadelchen bestehenden Niederschlag, der im Gegensatz zum analogen Doppelsalz des  $\gamma$ -Bromchinolins<sup>1)</sup>, das wasserfrei ist, 2 Moleküle Wasser enthält, wie übrigens schon La Coste<sup>2)</sup> angegeben hat:

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	4.16	3.92 pCt.
Pt	23.82 *)	23.78 » *)

Salpetersaures *p*-Bromchinolin ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen, meist concentrisch angeordneten Nadeln. Schmilzt bei  $182^{\circ}C$ . und enthält kein Krystallwasser. Erleidet beim langsamen Erhitzen unter  $100^{\circ}C$ . Dissociation. Die Analyse der lufttrocknen Krystalle führte zur Formel:  $C_9H_6BrN \cdot HNO_3$ .

	Berechnet	Gefunden
C	39.88	39.83 pCt.
H	2.57	3.03 »

Schwefelsaures *p*-Bromchinolin krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in kleinen Täfelchen, die ein Mol. Wasser enthalten. Beim Trocknen geben die Krystalle Wasser aber auch stets Base ab, so dass kein constantes Gewicht erhalten wird. Die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2764.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 559.

\*) Für das entwässerte Salz.

Wasserbestimmung musste daher indirect durch die Bestimmung der Schwefelsäure abgeleitet werden. Das lufttrockne Salz, das beim raschen Erhitzen nach Abgabe des Wassers und partieller Dissociation bei  $176^{\circ}\text{C}$ . schmilzt, hat nach der Analyse die Zusammensetzung:  $\text{C}_9\text{H}_6\text{BrN} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet	Gefunden
$\text{H}_2\text{SO}_4$	30.25	30.25 pCt.

Chromsaures *p*-Bromchinolin,  $(\text{C}_9\text{H}_6\text{BrN})_2 \cdot \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , bildet kleine, gelbe Nadelchen, die in heissem Wasser schwer löslich sind, kein Krystallwasser enthalten und unter Zersetzung bei  $179^{\circ}\text{C}$ . (uncorr.) schmelzen. Auch bei niederer Temperatur — um  $100^{\circ}\text{C}$ . — erleiden sie schon allmählig Zersetzung unter Gewichtsverlust. Die lufttrocknen, unverwitterten Krystalle führten bei der Analyse zu der oben gegebenen wasserfreien Formel:

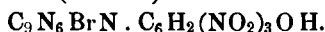
	Berechnet	Gefunden
Cr	16.66	16.67 pCt.

Das oxalsaure Salz krystallisirt aus Wasser in schönen farblosen Nadeln, die bei  $62^{\circ}\text{C}$ . schmelzen und mit einem Mol. Krystallwasser entsprechend der folgenden Formel zusammengesetzt sind:



	Berechnet	Gefunden
C	41.77	41.68 pCt.
H	3.16	3.44 »

Das pikrinsaure *p*-Bromchinolin bildet einen gelben, aus feinen Nadelchen bestehenden Niederschlag, der kein Wasser enthält und bei  $216\text{--}217^{\circ}\text{C}$ . (uncorr.) schmilzt. Seine Zusammensetzung ist:



	Berechnet	Gefunden
C	41.19	40.89 pCt.
H	2.06	2.24 »

*p*-Bromchinolinäthylbromid,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{BrN} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , entsteht ebenfalls leicht, wenn die Base mit Bromäthyl und Alkohol einige Zeit im geschlossenen Rohr auf  $100^{\circ}\text{C}$ . erhitzt wird; krystallisirt in schwach röthlich gefärbten Nadeln, die nach dem Trocknen bei  $230^{\circ}\text{C}$ . (uncorr.) schmelzen und bei der Analyse folgendes Resultat ergaben:

	Berechnet	Gefunden
Br	50.47	50.03 pCt.

Bromwasserstoffsäures *p*-Bromchinolindibromid wird genau, wie oben für die Darstellung der entsprechenden Verbindung des  $\gamma$ -Bromchinolins beschrieben, erhalten; bildet eine orangerothe krystallinische Masse, die sehr wenig beständig ist und beim Erhitzen unter Zersetzung bei  $70^{\circ}\text{C}$ . flüssig wird. Eine Brombestimmung der

auf einem Thonteller möglichst schnell getrockneten aber doch schon merklich zersetzten Substanz liess finden:

	Berechnet	Gefunden
Br	48.58	43.58 pCt.

Durch Erhitzen auf 200° C. erleidet dieses Bromadditionsproduct genau die nämliche Zersetzung, wie sie für das analoge Derivat des  $\gamma$ -Bromchinolins oben beschrieben ist. Das dabei entstehende Dibromchinolin aber schmilzt bei 125—126° C. (uncorr.) und ist offenbar identisch mit dem von La Coste<sup>1)</sup> durch directes Bromiren des Chinolins, von Claus und Küttner<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Brom auf die Chinolin-*p*-sulfonsäure erhaltenen Dibromchinolin — doch lasse ich, um die Identität dieser 3 Präparate zweifellos nachzuweisen, die Untersuchung — Darstellung der Salze und Sulfonsäuren, die Oxydation etc. — fortsetzen. Bis jetzt haben wir nur das bromwasserstoffsäure Salz dargestellt, dessen Schmelzpunkt wir zu 213° C. (uncorr.) bestimmt haben. Eine Brombestimmung des reinen, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden Dibromchinolins hat folgendes Resultat ergeben:

	Berechnet	Gefunden
Br	55,75	55,65 pCt.

### III. Orthobromchinolin.

Diese bis jetzt noch unbekannte Verbindung haben wir synthetisch aus Orthobromanilin<sup>3)</sup> dargestellt. — Das rohe *o*-Bromchinolin wird ebenfalls am besten durch Chromsäure gereinigt und bildet dann nach wiederholter fractionirter Destillation ein fast farbloses Oel, welches von 300—304° C. (uncorr.) siedet und bis jetzt nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. — Die analytischen Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
C	51.94	51.29 pCt.
H	2.89	3.36 „
Br	38.46	38.45 „

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 925.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2885.

<sup>3)</sup> Bekanntlich ist die Darstellung grösserer Mengen *o*-Bromnitrobenzol, das die Grundlage für die Gewinnung des *o*-Bromanilins bildet, im reinen Zustande recht umständlicher Natur. Mir schien es daher practischer, nicht das beim Nitriren von Brombenzol entstehende Gemisch von *o*- und *p*-Bromnitrobenzol zu trennen, sondern dies Gemenge direct zu reduciren und dann erst aus dem Gemenge der beiden Bromaniline das reine *o*-Bromanilin zu trennen; und das scheint nach vorläufigen Versuchen, die gegenwärtig in der Richter'schen Fabrik hier in grösserem Maassstab fortgesetzt werden, auf Grund der geringeren basischen Eigenschaften des *o*-Bromanilins leidlich gut zu gelingen.

Salzsaures *o*-Bromchinolin ist in Wasser ausserordentlich löslich und bleibt beim allmäligen Eindunsten der Lösung als undeutlich krystallinische Masse farblos zurück. Es enthält 1 Molekül Wasser und schmilzt, nachdem schon bei 100° C. durch den Geruch Zersetzung sich wahrnehmbar gemacht hat, bei 166° C. (uncorr.) — Das Krystallwasser musste wegen der beim Erwärmen schon unter 100° C. eintretenden Dissociation indirect aus der Chlorbestimmung abgeleitet werden. Für die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Cl	13.52	13.25 pCt.

Das Platindoppelsalz, aus der alkoholischen Lösung des Hydrochlorates gefällt, bildet ganz kleine, hellgelbe Nadelchen, die kein Krystallwasser enthalten.

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.82	23.80 pCt.

Das salpetersaure *o*-Bromchinolin ist ebenfalls durch seine grosse Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet; es bleibt nach dem Eindunsten der wässrigen Lösung als gelblichgraue, halbweiche Krystallmasse, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt von 90° C. (uncorr.) ergab, zurück.

Das *o*-Bromchinolindichromat fällt beim Versetzen der Lösung eines Salzes der Base mit Kaliumdichromatlösung als schön orangerother, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser merklich löslicher als die entsprechende *p*-Bromchinolinverbindung ist. Er schmilzt unter Zersetzung, die schon unter 100° C. beginnt, bei 168° C. (uncorr.). Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



	Berechnet	Gefunden
Cr	16.66	16.7 pCt.

Bromwasserstoffsäures *o*-Bromchinolindibromid entsteht ebenfalls leicht auf die erwähnte Weise; es bildet orangerothe Kryställchen, die unter Zersetzung bei 90° C. anfangen zu schmelzen. Aus dem nach dem Erhitzen auf 200° C. erhaltenen Product wird ein Dibromchinolin gewonnen, welches beim Sublimiren farblose, glänzende Nadeln liefert, deren Schmelzpunkt 90° C. (uncorr.) ist.

	Berechnet	Gefunden
Br	55.75	55.60 pCt.

Auch dieses neue Dibromchinolin lasse ich eben zur eingehenderen Untersuchung in grösseren Mengen darstellen.

## IV. Metabromchinoline.

*m*-Bromanilin liefert bei der Skraup'schen Synthese die beiden isomeren *m*-Bromchinoline, die sich wohl durch fractionirte Destillation, jedoch nur schwierig von einander trennen lassen, da ihre Siedepunkte nur um 10° C. aneinander liegen. Da das höher siedende Isomere beim Abkühlen erstarrt, während das die niedriger siedende Base nicht thut, so kann man die erstere wenigstens theilweise durch Ausfrierenlassen rein erhalten. Am besten aber wird die Trennung der beiden Basen leicht und vollständig durch die salpetersauren Salze erzielt, deren Löslichkeit in Wasser eine sehr verschiedene ist. Wir haben diestellungsfrage, welches der beiden *m*-Bromchinoline die Ana- und welches die eigentliche Meta-Verbindung ist, noch nicht direct durch den Versuch feststellen können. Da aber bei den beiden *m*-Chlorchinolinen nach den Untersuchungen La Coste's<sup>1)</sup> die Verhältnisse ganz ähnlich liegen, insofern das Eine derselben höher siedend und fest ist, das andere niedriger siedende dagegen flüssig bleibt, und da neuerdings von Freydl<sup>2)</sup> nachgewiesen ist, dass dem erstern die Anastellung zukommt, so wird man wohl ohne Bedenken, auch ohne directen Stellungsnachweis, auch von den Bromchinolinen das feste höhersiedende als die Ana- und das andere als die Meta-Verbindung ansprechen dürfen; doch behalte ich mir vor, diesen Nachweis nächstens durch Ueberführung des Ana-amidochinolins in die Bromverbindung durch die Sandmeyer'sche Reaction zu liefern.

Metabromchinolin. Die durch Chromsäure gereinigte Base ist ein fast farbloses Oel, das bei 280° C. (uncorr.) constant siedet und beim Abkühlen auf — 4° C. nicht erstarrt. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
C	51.94	51.57 pCt.
H	2.89	3.21 „
Br	38.46	38.36 „

Auch die Salze dieser Base lassen sich nicht durch Trocknen im Luftbad auf einen Gehalt von Krystallwasser prüfen, da sie schon unter 100° C. dissociirend den Geruch der Base entwickeln.

Das salzsaure *m*-Bromchinolin ist in Wasser sehr leicht löslich und bleibt beim vollkommenen Eindunsten der Lösung als weisse, körnig krystallinische Masse zurück, die 1 Molekül Wasser enthält. Beim Erhitzen tritt, nachdem bei 100° C. Wasser abgegeben ist und die Zersetzung begonnen hat, Schmelzen bei 225° C. ein. —

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2940.

<sup>2)</sup> Wien. Monatsh. VIII, 583.



Die Chlorbestimmung des lufttrockenen Salzes führte zu der Zusammensetzung:  $C_9H_6BrN \cdot HCl + H_2O$ .

	Berechnet	Gefunden
Cl	13.52	13.49 pCt.

Das Platindoppelsalz fällt als gelber, in Wasser und Alkohol nur sehr wenig löslicher Niederschlag, der kein Krystallwasser enthält.

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.7	23.9 pCt.

Das salpetersaure *m*-Bromchinolin ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich erst beim fast vollständigen Eindunsten der Lösung in Form von Krystallkrusten aus, die kein Krystallwasser enthalten und unter Zersetzung bei 165° C. (uncorr.) schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	39.88	39.88 pCt.
H	2.57	3.03 »

*m*-Bromchinolindichromat bildet kleine, röthlich gelbe Nadelchen, die in Wasser ebenfalls leichter löslich sind, als die Krystalle des Dichromates des Anabromchinolins. Indem es schon bei 100° C. anfängt, sich zu zersetzen, schmilzt es bei 190° C. (uncorr.). — Das Salz enthält kein Krystallwasser. Die Analyse des lufttrocknen Präparates liess finden:

	Berechnet	Gefunden
Cr	16.66	16.7 pCt.

*m*-Bromchinolinäthylbromid bildet sich unter den wiederholt angegebenen Versuchsbedingungen leicht und scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in kleinen, farblosen, sich schnell röthlich färbenden Nadeln aus, die bei 290° C. (uncorr.) schmelzen. Eine Brombestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Br	50.47	50.75 pCt.

Bromwasserstoffsäures *m*-Bromchinolindibromid entsteht leicht auf die bei seinen Isomeren beschriebene Methode und bildet orangerothe Krystalle, die mit Chloroform leicht zu einer syrupdicken Flüssigkeit zerfliessen. Die Krystalle zersetzen sich an der Luft und schmelzen unter Zersetzung bei 107° C. (uncorr.). Das beim Erhitzen dieser Verbindung auf 200° C. entstehende

Dibromchinolin bildet, aus Aether krystallisirt oder sublimirt, farblose prismatische Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 119° C. (uncorr.) liegt.

	Ber. für $C_9H_5Br_2N$	Gefunden
Br	55.75	55.53 pCt.

Das Anabromchinolin ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloser, in Nadeln krystallisirender, fester Körper, der bei  $32^{\circ}$  C. zu einem fast farblosen Oel schmilzt, welches bei  $290^{\circ}$  C. (uncorr.) constant siedet. — Das Oel erstarrt zu einer eisähnlichen, undeutlich krystallinischen Masse.

	Berechnet	Gefunden
C	51.94	51.57 pCt.
H	2.89	3.21 „
Br	38.46	38.36 „

Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und bleibt erst beim vollständigen Eindunsten seiner Lösung in undeutlichen, aus kleinen, baumartig verzweigten Kryställchen bestehenden Massen zurück. Das lufttrockene Salz enthält der Chlorbestimmung nach 1 Molekül Wasser und schmilzt, nachdem schon bei  $100^{\circ}$  C. Dissociation begonnen hat, bei  $213^{\circ}$  C. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab:

Ber. für $C_9H_6BrN \cdot HCl + H_2O$	Gefunden
Cl 13.52	13.24 pCt.

Das Platindoppelsalz ist ein röthlich gelber, krystallinischer Niederschlag, der kein Krystallwasser enthält.

Berechnet	Gefunden
Pt 23.82	23.92 pCt.

Das salpetersaure ana-Bromchinolin ist in Wasser bedeutend schwerer löslich als die entsprechende *m*-Verbindung und krystallisirt namentlich aus schwach salpetersaurer Flüssigkeit in Nadeln, die meist concentrisch an einander gelagert sind, aus. Dieselben enthalten kein Krystallwasser und schmelzen, indem schon bei  $100^{\circ}$  C. Dissociation einzutreten beginnt, bei  $199^{\circ}$  C. (uncorr.). Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

Ber. für $C_9H_6BrN \cdot HNO_3$	Gefunden
C 39.88	39.82 pCt.
H 2.57	2.79 „
N 10.33	10.56 „

ana-Bromchinolinäthylbromid krystallisirt aus Alkohol in farblosen, seideglänzenden Nadeln, welche bei  $214^{\circ}$  C. (uncorr.) schmelzen.

Aus dem bromwasserstoffsauren ana-Bromchinolindi-bromid, welches, auf die gleiche Weise wie die Isomeren dargestellt, in weingelben Kryställchen erhalten wird, welche unter Zersetzung bei  $106-107^{\circ}$  C. (uncorr.) schmelzen, entsteht beim Erhitzen auf  $200^{\circ}$  C. — im Gemisch mit seinem Hydrobromat — ein

Dibromchinolin vom Schmelzpunkt  $108^{\circ}$  C. (uncorr.), welches in kleinen farblosen Nadeln krystallisirt.

	Berechnet	Gefunden
Br	55.75	55.75 pCt.

Auch die eingehendere Untersuchung dieser aus den beiden *m*-Bromchinolinen sich ableitenden neuen Dibromchinoline habe ich soeben wieder aufnehmen lassen.

Freiburg i. B., im November 1887.

### 593. Ad. Claus und Th. Steinkauler: Ueber Bibromsebacin-säure und einige Derivate derselben.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 26. October.)

Brom wirkt auf Sebacinsäure beim Erhitzen im offenen Gefäss nicht ein. Wird Sebacinsäure mit Brom und Wasser im geschlossenen Gefäss erhitzt, so muss die Temperatur über  $180^{\circ}$  C. gesteigert werden, um eine Einwirkung zu erzielen; nach längerem Erhitzen auf  $190^{\circ}$  C. ist ein Theil Sebacinsäure verkohlt, der grösste Theil ist unverändert geblieben, und nur sehr wenig neues Oel ist gebildet, aus dem sich geringe Mengen von Bibromsebacinsäure gewinnen lassen. Um Bibromsebacinsäure darzustellen, muss man die Sebacinsäure mit Brom ohne Wasser erhitzen, und zwar fanden wir es auf Grund vielfacher Versuche am besten, 1 Molekül Säure mit  $2\frac{1}{2}$  Molekülen Brom im geschlossenen Rohr etwa 3 Stunden lang auf  $160$ — $170^{\circ}$  C. zu erhitzen. Die erkalteten Röhren entwickeln beim Oeffnen einen sehr beträchtlichen Druck, so dass meist ein Theil des aus einem zähen, rothen Oel bestehenden Inhaltes herausgetrieben wird. Wie es scheint, bildet sich stets etwas Bromoform bei der Reaction, und deshalb ist wohl auch der Ueberschuss von  $\frac{1}{2}$  Molekül Brom zur Gewinnung einer guten Ausbeute nöthig. Wendet man weniger als die angegebene Menge Brom an, so bleibt ein Theil Sebacinsäure unverändert. Eine Monobromsebacinsäure haben wir nie erhalten, und ebenso wenig entsteht ein höher bromirtes Derivat, wenn man mehr, etwa 4 bis  $4\frac{1}{2}$  Moleküle Brom, zur Anwendung bringt. Es bleibt dann das mehr zugesetzte Brom unverändert, oder wenn man längere Zeit erhitzt, so wird eine grössere Menge Bromoform gebildet.