CXXVIII. Zur Kenntniss des m-Nitrochinolins und seiner Derivate;

von

Ad. Claus und C. Massau.¹⁾

Das m-Nitrochinolin ist von Claus und Stiebel²⁾ zuerst dargestellt worden; und zwar wird es auf synthetischem Weg aus dem m-Nitranilin nur erhalten, wenn nicht Nitrobenzol, sondern Pikrinsäure als Oxydationsmittel zur Anwendung gebracht wird. Die von Claus und Stiebel (a. a. O.) gegebene Vorschrift, nach welcher nicht mehr als 8⁰/₀—10⁰/₀ von dem zur Reaction gebrachten Nitranilin in m-Nitrochinolin übergeführt werden können, haben wir in keiner Weise zu verbessern vermocht, namentlich sind alle unsere verschiedenen Versuche, durch Abänderung des Verfahrens eine reichlichere Ausbeute zu erreichen, ohne das gewünschte Resultat geblieben. Einerseits wird stets in mindestens gleicher Menge, wie Nitrochinolin, Phenanthrolin gebildet, sodann ist unter keinen Umständen das Eintreten einer ziemlich bedeutenden Verharzung zu vermeiden und endlich muss, wenn dieser Verharzung nicht die ganze Reaktionsmasse anheimfallen soll, der Process so geleitet werden, dass noch ein guter Theil des Nitranilins unverändert bleibt. — Mehr wie 30 Grm. Nitranilin auf einmal für eine Operation anzuwenden, ist nicht vortheilhaft. Man erhitzt diese Menge mit 42 Grm. Glycerin, 42 Grm. Schwefelsäurehydrat und 8 Grm. Pikrinsäure in einem geräumigen Kolben über freier Flamme, entfernt diese, sobald sich durch starkes Aufschäumen das Eintreten der lebhaften Reaction ankündigt, und setzt, nachdem sich die stürmische Einwirkung nach einiger Zeit von selbst gelegt hat, das Erhitzen der Reaktionsmasse noch 4—5 Stunden lang fort. Dann wird mit viel — dem 6—8fachen Volum — Wasser verdünnt, von dem dadurch ausgeschiedenen Harz abfiltrirt und das Filtrat mit starker Natronlauge übersättigt. Die hierdurch entstehende Fällung

¹⁾ Carl Massau, Inaug.-Dissertation. Freiburg i. B. 1891.

²⁾ Ber. 20, 3096. — Vergl. auch das. S. 1381.

erstarrt bei kräftigem Schütteln nach kurzer Zeit zu einer harzigen, von Krystallen durchsetzten Masse und, da dieselbe nur schwierig in dieser Form trocken erhalten werden kann, so behandelt man nach gutem Auswaschen mit Wasser und nach dem Filtriren das noch feuchte Harzgemisch direct weiter, indem man es mit etwa 60procent. Alkohol und Thierkohle kocht. Dabei bleibt das Harz ziemlich vollständig ungelöst zurück und aus dem klaren Filtrat erhält man beim Eindampfen ein durchaus krystallinisches Gemisch von Phenanthrolin, m-Nitranilin und m-Nitrochinolin. Von diesen drei Produkten sind die beiden letzteren in kaltem Petroläther nahezu unlöslich, so dass, wenn man das Gemisch in vielem heissen Petroläther löst, beim Erkalten dieser Lösung nur das m-Nitroanilin in feinen, goldgelben Nadelchen und das m-Nitrochinolin in zarten, silberglänzenden Blättchen auskrystallisirt, während das in Petroläther leicht lösliche Phenanthrolin¹⁾ vollständig in der Lösung verbleibt. — Zur Trennung des m-Nitranilins vom m-Nitrochinolin benutzt man am bequemsten die geringe Löslichkeit des letzteren in kaltem Alkohol. Man schüttelt das Krystallgemisch mehrmals mit wenig kaltem Alkohol und saugt die entstandene, vom Nitroanilin intensiv gelb gefärbte Lösung ab; krystallisirt man dann den Rückstand aus heissem, verdünntem Alkohol um, so erhält man das reine

m-Nitrochinolin in Form von farblosen, silberglänzenden Plättchen oder Nadelchen vom Schmelzp. 132°—133°. Sie sind, wie gesagt, in kaltem Alkohol nur sehr wenig löslich, bedeutend leichter lösen sie sich in kochendem Alkohol, aus dem sie bei langsamem Erkalten in Form schön ausgebildeter platter Nadeln wieder erhalten werden. In Aether ist das m-Nitrochinolin leicht löslich und scheint aus den verschiedenen Lösungsmitteln in verschiedenen Krystallmodificationen, die auch im Schmelzpunkt nicht ganz übereinstimmen, auftreten zu

¹⁾ Beim Eindampfen dieser Lösung hinterbleibt das rohe Phenanthrolin in Form braungelber Nadel, die sich zu Büscheln zusammengelagert haben. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und absolutem Alkohol liefert es schwachgelbliche Nadeln, welche bei 74° schmelzen, und durch Sublimation dieses Produktes erhält man lange Nadeln vom Schmelzp. 76°.

können. Während es aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff in glimmerähnlichen Plättchen krystallisirt, die, wie die Nadelchen aus Alkohol allein, bei 132° — 133° schmelzen, erhält man aus der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff allein, von dem es übrigens erst beim Erhitzen gelöst wird, derbe prismatische Krystallisationen, die allerdings Aggregate von plattenförmigen Einzelkrystallen sind, aber scharf bei 134° schmelzen. — In Chloroform löst sich das m-Nitrochinolin schon in der Kälte und scheidet sich beim Concentriren dieser Lösung in prachtvoll glasglänzenden, dünneren Platten und Säulchen ab, die bei 133° schmelzen. Beim Sublimiren endlich entstehen federfahnenähnliche, blättrige, aus glasglänzenden Nadelchen gebildete Krystallaggregate, deren Schmelzp. $132,5^{\circ}$ — 133° ist.

Betreffs der Analyse und der Salze des m-Nitrochinolins sei auf die frühere Mittheilung von Claus und Stiebel¹⁾ verwiesen. Wir haben uns zunächst mit der Darstellung einiger Halogenalkylate beschäftigt.

Die Vereinigung der beiden Componenten erfolgt leicht und quantitativ schon durch kurzes Erhitzen derselben (geringer Ueberschuss von Jodmethyl) im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 80° — 100° . Nach dem Erkalten bildet der Röhreninhalt eine dunkelrothe, durchaus krystallinisch erstarrte Masse; diese wird zunächst mehrmals mit Aether abgerieben und nach dem Absaugen der zuerst gelben, später nahezu farblosen ätherischen Auszüge wird der Rückstand in heissem Wasser aufgenommen und diese Lösung zur Krystallisation gebracht. — Das Jodmethylat schießt in prachtvollen, dunkelrothen, rubinglänzenden, durchsichtigen Krystallen von beträchtlicher Länge an in Form platter Säulen, oder langgestreckter Tafeln und Bänder, welche bei 231° — 233° unter Aufschäumen und Schwärzung schmelzen. Die Krystalle sind wasserfrei und ergaben bei der Analyse:

	Berechnet:	Gefunden:
J	40,1	39,8%—39,9%.

¹⁾ Ber. 20, 3096. — Vergl. Ausführl.: Albert Stiebel, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1888.

— Durch Umsetzung der wässrigen Lösung mit Chlorsilber aus dem Jodmethylat dargestellt, krystallisirt in hellgelben, leicht löslichen, glasglänzenden Kryställchen, die sich zu derben Aggregaten und Krusten aneinanderlagern. Sie schmelzen unter Bräunung und Aufschäumen bei 212°—213°.

— Werden die bei den Jodbestimmungen des Jodmethylates nach dem Abfiltriren des durch Silbersalpeter gefällten Jodsilbers erhaltenen Filtrate eingedampft, so krystallisirt das Methylnitrat in hellgelben, derben Prismen heraus, welche bei 170° unter Zersetzung schmelzen.

— Die Addition des m-Nitrochinolins mit Jodäthyl erfolgt auffallend schwerer, als die mit Jodmethyl; denn auch bei längerem Erhitzen eines Gemisches der beiden Componenten (Jodäthyl in kleinem Ueberschuss) auf 100° bleibt die Verbindung derselben so gut wie ganz aus und erst, wenn die Temperatur für einige Zeit auf 120° gesteigert wird, erfolgt die Addition glatt und in quantitativer Ausbeute. — Wird das erhaltene Rohproduct in der beim Jodmethylat beschriebenen Weise gereinigt und umkrystallisirt, so erhält man das Aethylat in orangerothern, glasglänzenden Nadeln und Säulchen, die zu säulenförmigen grösseren, gestreift erscheinenden Aggregaten zusammengelagert sind, welche in ihrem Aeusseren, schon ihrer helleren Lachsfarbe wegen, von dem Jodmethylat ausserordentliche Verschiedenheit zeigen. — Beim Erhitzen im Röhrchen fangen sie gegen 205° an, sich zu bräunen und schmelzen bei 220° unter Zersetzung.

m-Amidochinolin:

Die Reduction des m-Nitrochinolins gelingt am besten in verdünnter alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure:

Die alkoholische Lösung versetzt man mit der berechneten Menge concentrirter reiner Salzsäure, erhitzt zum Sieden und fügt darauf die berechnete Menge Zinnchlorür portionenweise zu.

Die Reactionsmasse wird so lange gekocht, bis durch Schwefelwasserstoff bei einer Probe kein Zinnchlorür mehr nachgewiesen werden kann. Hierauf wird noch ein kleiner Ueberschuss Zinnchlorür hinzugefügt und noch kurze Zeit erhitzt.

Beim theilweisen Verdampfen des Alkohols krystallisirt das Zinndoppelsalz in kleinen, gelblich-rothen Nadeln aus.

Die vom Zinndoppelsalz durch Filtration getrennte Mutterlauge enthält aber noch eine bedeutende Menge des Amido-
produktes in Lösung.

Dampft man diese Lösung zur Trockne ein, nimmt sodann mit Wasser auf und versetzt endlich mit concentrirter Natronlauge, so fällt die Base in gelblich-weissen Flocken aus. Versucht man, dieses Produkt durch Abfiltriren und Umkrystallisiren aus Alkohol rein zu gewinnen, so geht dabei der grösste Theil in Folge der Bildung von rothbraunen Farbstoffen und Harzen verloren und daher ist es vortheilhafter, die Base durch Ausschütteln der alkalischen Reactionsflüssigkeit mit Aether der Gewinnung zugänglich zu machen. Die ätherische Lösung wird über Chlorcalcium getrocknet, abfiltrirt und in dieses Filtrat trocknes Salzsäuregas eingeleitet, wobei das salzsaure Salz in hellgelben, sehr hygroskopischen Blättchen ausfällt. Löst man das salzsaure Salz in wenig Wasser und versetzt vorsichtig mit concentrirter Kalilauge, so fällt die reine Base als flockiger Niederschlag aus.

Dieses Präparat liefert nach dem Abfiltriren und Auswaschen beim Umkrystallisiren aus verdünntem, heissen Alkohol

gelblich weisse Nadeln, welche an der Luft sich leicht färben und verwittern. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 188° — 190° .

Sublimirt erscheint die Base in langen, weissen oder gelblich-weissen, platten, glänzenden Nadeln, welche jedoch bald wieder eine röthliche Farbe annehmen und denselben Schmelzpunkt zeigen, wie das durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gewonnene Präparat.

Mit Wasserdampf ist das m-Amidochinolin ebenso wenig, wie das m-Nitro- und das m-Oxy-Chinolin flüchtig und es erleidet auch bei der Sublimation, wenn dieselbe nicht sehr vorsichtig ausgeführt wird, leicht bedeutende Verkohlung. — Bei den Analysen wurden folgende Resultate erhalten:

	Berechnet:	Gefunden:
C	75,0	74,7 %
H	5,6	5,8 „
N	19,4	18,6 %—18,65 %. ¹⁾

Zur weiteren Definition des m-Amidochinolins haben wir dargestellt:

das Platinchloriddoppelsalz: $(C_9H_6(NH_2)_3N.HCl)_2.PtCl_4$.

Man erhält dasselbe aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz einer wässrigen Platinchloridlösung (letztere im Ueberschuss) als goldgelben, feinkörnig krystallinischen Niederschlag. Beim Erhitzen schmilzt es gegen 225° unter Zersetzung.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	27,8	27,65 %.

Der wesentlichste Zweck, den wir mit unseren Untersuchungen über das m-Nitro- und m-Amido-Chinolin zu erreichen uns vorgesetzt hatten, war der, von diesen Verbindungen aus, durch Austausch der Amidogruppe in der letzteren gegen andere Substituenten, die verschiedenen m-Substitutionsprodukte des Chinolins darzustellen und damit für die bisher als Metaderivate bezeichneten, aber

¹⁾ Das Minus im Befund des Stickstoffgehaltes (bei volumetrischer Bestimmung) führt sich darauf zurück, dass, wenn nicht die Substanz mit sehr viel Kupferoxyd gemischt zur Verbrennung gebracht wird, leicht etwas stickstoffhaltige Kohle unverbrannt bleibt.

bald auf diese, bald auf jene Weise abgeleiteten Chinolin-abkömmlinge, insofern sie sich mit den jetzt von uns erhaltenen als identisch erwiesen, den einheitlichen Zusammenhang als Glieder derselben Substitutionsreihe ein für allemal zweifellos festzustellen.

Vom m-Oxychinolin wurde bereits bei einer anderen Gelegenheit¹⁾ hervorgehoben, dass sich für das früher von Skraup²⁾ als die m-Verbindung angesprochene, synthetisch aus m-Oxyanilin dargestellte Präparat und das von uns aus dem m-Amidochinolin erhaltene Umsetzungsprodukt die Identität sicher und zweifellos herausgestellt hat. Nur in Betreff der Gewinnung der Oxyverbindung aus dem m-Amidochinolin dürfte es angebracht sein, auf die von uns dabei gemachten Erfahrungen mit einigen Worten zurückzukommen, da die Ausführung der hierzu dienenden Operationen nur bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen ein günstiges Resultat erzielen lässt. — Da uns für diese Versuche das salzsaure Salz des m-Amidochinolins, so wie es nach dem im Vorstehenden beschriebenen Verfahren durch Fällen der ätherischen Lösung der Base mit Chlorwasserstoff-Gas in handlicher Form direct rein gewonnen wird, zur Verfügung stand, so haben wir es vermieden, aus diesem erst die freie Base abzuscheiden, haben vielmehr das Salz selbst in den Diazotirungsprocess eingeführt. — Zu diesem Zweck löst man 15 Grm. des trocknen salzsauren Salzes in 300 Grm. Wasser auf, fügt unter guter Kühlung dieser Lösung 6 Grm. Schwefelsäurehydrat hinzu und trägt dann, während die Temperatur der Reactionsflüssigkeit, event. durch Hineinwerfen von Eisstücken constant zwischen 0° und +3° erhalten wird, eine Lösung von 8,5 Grm. Natriumnitrit in wenig Wasser unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen ein. Man lässt dann noch kurze Zeit, um der Vollendung des Diazotirungsprocesses ganz sicher zu sein, in der Kälte stehen, trägt die Reactionsflüssigkeit in einzelnen Portionen in dazu bereitgestelltes kochendes Wasser ein und setzt das Kochen, nachdem alles eingetragen ist und nachdem die lebhaft Stickstoffgas-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 45, 238.

²⁾ Wien. Mon. 3, 559 u. 5, 533.

Entwicklung aufgehört hat, noch so lange fort, bis eine herausgenommene Probe durch Ausbleiben der sogenannten R-salz-Reaction die sichere Abwesenheit von Diazoverbindungen und damit in diesem Fall die vollständige Umsetzung der Diazoverbindung erkennen lässt. — Beim Uebersättigen der sauren Lösung mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction entsteht ein rothbrauner, flockiger Niederschlag, dessen Farbe beim vorsichtigen Neutralisiren der Reactionsmasse durch tropfenweise Zugabe verdünnter Essigsäure in Grün umschlägt. Dieser Niederschlag besteht im Wesentlichen aus einer harzigen Substanz, während so ziemlich die ganze Menge des m-Oxychinolins in der wässrigen Salzlösung enthalten ist und aus dieser durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether gewonnen wird. Der aus den ätherischen Lösungen beim Eindampfen zurückbleibende, aus rothen Nadelchen neben sehr wenig Harz bestehende Rückstand liefert bei der Sublimation in der früher beschriebenen Form feiner, farbloser Nadelchen das reine m-Oxychinolin vom Schmelzp. 238° — 240° .

Günstiger erschien uns die Ueberführung des m-Amidochinolins in die Oxyverbindung durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr. Ein Theil der Amidoverbindung wird mit dem 20--24fachen Gewicht reiner, rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 220° erhitzt: Erst bei dieser Temperatur gelingt es, die vollständige Umsetzung zu erzielen. Aus dem Röhreninhalt gewinnt man nach dem Erkalten das m-Oxychinolin in der oben beschriebenen Weise durch Uebersättigen der rothgefärbten salzsauren Lösung mit Alkali, Abfiltriren eines etwa entstandenen Niederschlags, Neutralisiren des Filtrates mit verdünnter Essigsäure und Ausschütteln mit Aether. — Durch Sublimation des aus den ätherischen Auszügen erhaltenen Rückstandes wurde auch dieses Präparat in Form von kleinen, farblosen Nadelchen erhalten, welche beim Erhitzen gegen 220° sich zu bräunen anfangen und bei 238° — 240° schmelzen.

Das m-Bromchinolin aus der Amidoverbindung zu gewinnen, gelingt in der gewöhnlichen Weise über das Diazobromid ohne erwähnenswerthe Schwierigkeit und mit befriedigender Ausbeute.¹⁾ Das nach beendigter Umsetzung

¹⁾ Das Nähere siehe: Massau, Inaug.-Dissert. Freib. i. B. 1891, S. 32.

aus der alkalisch gemachten Reactionsflüssigkeit durch Uebertreiben mit Wasserdampf gewonnene Produkt stimmt in jeder Beziehung genau mit den von Claus und Vis¹⁾ für das m-Bromchinolin angegebenen Eigenschaften überein. Mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig, scheidet es sich zunächst in Form von Oeltröpfchen ab, die jedoch bald krystallinisch erstarren. In heissem Wasser ist es nur verhältnissmässig wenig löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in feinen, farblosen, seideglänzenden Nadeln aus. In Alkohol, Aether, Chloroform etc. ist es leicht löslich und krystallisirt namentlich schön in langen, glänzenden Nadeln aus den heissen Lösungen in einer Mischung von Alkohol und Wasser. — Der Schmelzpunkt wurde, übereinstimmend mit den früheren Angaben, zu 34° gefunden. — Als besonders charakteristisch für das m-Bromchinolin erscheint aus der Untersuchung von Claus und Vis das salpetersaure Salz. Man erhält dasselbe leicht durch Auflösen der Base in einem kleinen Ueberschuss reiner verdünnter Salpetersäure und Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne. Beim Umkrystallisiren des Salzes, welches auf diese Weise mit dem aus der Amidoverbindung dargestellten m-Bromchinolin bereitet war, aus heissem Wasser erhielten wir unverkennbar die von Claus und Vis beschriebenen feinen, glänzenden Nadeln des m-Bromchinolin-Nitrates, charakterisirt durch ihren scharfen Schmelzp. 199°.

Auch das m-Chlorchinolin wird aus der beschriebenen m-Amidoverbindung in analoger Weise leicht gewonnen und das von uns auf diesem Wege erhaltene Präparat stimmt in seinen Eigenschaften durchaus überein mit denjenigen Eigenschaften, welche von Claus und Kayser in neuerer Zeit für das durch directe Synthese aus dem m-Chloranilin dargestellte m-Chlorchinolin festgestellt sind und sich in der zweitnächst folgenden Mittheilung näher beschrieben finden. — Wir erhielten auf diesem Wege farblose, mit Wasserdampf leicht überzutreibende Nadeln, deren Schmelz-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 388 ff. — Vergl. G. N. Vis, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889, S. 10.

punkt wir nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol direct zu 44° bestimmten, während der Schmelzpunkt des aus m-Chloranilin isolirten m-Chlorchinolins von Claus und Kayser zu 45° angegeben ist. — Das uns zunächst zu Gebote stehende Material haben wir, ohne es der Gefahr von Verlusten durch wiederholte Umkrystallisationen oder andere Reinigungsversuche auszusetzen, direct in das Bichromat übergeführt und dieses in Form leicht löslicher, gelber Krystalle mit dem Schmelzp. 120°—121° erhalten. (Nach Claus und Kayser 121°).

Für das m-Jodchinolin, das bisher nur aus dem m-Amidochinolin mittelst der Sandmeyer'schen Umsetzung dargestellt worden ist, ist der Schmelzp. zu 103° gefunden worden.

Freiburg i. Br., im Juli 1893.

CXXIX. Ueber Nitrohydrochinon;

von

K. Elbs.

Bis jetzt ist das Mononitrohydrochinon nur in Gestalt einiger seiner Derivate bekannt. Nun ist es gelungen, Nitrohydrochinon zu gewinnen durch directe Oxydation von o-Nitrophenol mit überschwefelsaurem Ammonium.¹⁾

Eine Lösung von 35 Grm. o-Nitrophenol, 50 Grm. Aetznatron und 50 Grm. überschwefelsaurem Ammonium in 1500 Grm. Wasser bleibt unter gelegentlichem Umschütteln 1½—2 Tage stehen. Dann wird mit Schwefelsäure angesäuert, mit Dampf das unveränderte Nitrophenol abgetrieben, der erkaltete Rückstand von geringen Mengen ausgeschiedenen Harzes abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten Krystallkrusten von Nitrohydro-

¹⁾ Ueber die Darstellung von überschwefelsaurem Ammonium siehe die folgende Mittheilung.