Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXIX. Zur Kenntniss des γ -Amidochinolins;

von

Ad. Claus und W. Frobenius.¹⁾

Im Anschluss an die frühere vorläufige Notiz²⁾ von Claus und Howitz über β - und γ -Bromchinolin geben wir im Folgenden eingehender Bericht von den Untersuchungen über γ -Amidochinolin und seine Derivate, welche wir zur näheren Charakterisirung dieser interessanten Verbindung ausgeführt haben.

Was die Darstellung des γ -Amidochinolins von der Cinchoninsäure aus anbetrifft, so haben wir den früheren Angaben als eine wesentliche Verbesserung nur das eine hinzuzufügen, dass man, nachdem in der empfohlenen Weise die Oxydation des Cinchoninsäureamids mit der Bromkalilösung beendet und von den ausgeschiedenen Nadeln des β -Brom- γ -amidochinolins abfiltrirt ist, nicht durch Ausziehen mit Aether das γ -Amidochinolin aus der Reactionsflüssigkeit gewinnt, sondern die letztere zunächst durch einfaches Abkühlen im Eisschrank und nachher durch 2—3maliges Concentriren und Abkühlen wiederholt zur Krystallisation bringt. Das den letzten Krystallisationen event. beigemengte Bromkalium wird leicht durch Auswaschen mit kaltem Wasser entfernt und die Methode ist eine so vollkommene, dass man bis zu 95% Ausbeute erhält, während beim Ausäthern kaum 85%—90% gewonnen wurden.

Dieses so gewonnene lufttrockne γ -Amidochinolin:

¹⁾ Walther Frobenius, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1896.

²⁾ Dies. Journ. [2] 50, 237.

schmilzt, wie Claus und Howitz bereits angegeben haben, bei 69° , aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt bei 70° . Dieser Schmelzp. 70° ändert sich auch nicht, wenn man das γ -Amidochinolin aus absolutem Alkohol, Aether, Chloroform oder wasserfreiem Benzol umkrystallisirt. Erst nach dem Trocknen bei 100° zeigt es den von Wenzel angegebenen Schmelzp. 154° . Daraus folgt, dass das wasserhaltige γ -Amidochinolin beim Umkrystallisiren aus wasserfreien Lösungsmitteln immer wieder mit seinem Krystallwassergehalt krystallisirt, was auch durch die ausgeführten Krystallwasserbestimmungen bestätigt wird.

Krystallwasserbestimmung des aus Wasser krystallisirten γ -Amidochinolins:

Berechnet für $C_9H_8N_2 + H_2O$:	Gefunden:
11,11	11,28 %.

Krystallwasserbestimmung des wasserhaltigen, aus absolutem Aether umkrystallisirten γ -Amidochinolins:

Berechnet:	Gefunden:
H_2O 11,11	11,25 %.

In Alkohol ist das γ -Amidochinolin sehr leicht löslich, schwerer löst es sich in Aether und Benzol, auffallender Weise besonders, wenn es wasserfrei ist.

Bei der Darstellung der Salze¹⁾ wurde constatirt, dass auch dieses Amidochinolin stets nur als einsäurige Base functionirt. Und zwar geht aus den Eigenschaften der Halogenalkylate unzweideutig hervor, dass diese basische Function vom Chinolinstickstoff ausgeübt wird und die Amidogruppe ausser Reaction bleibt.

Salzsaures γ -Amidochinolin: $NH_2^{\gamma} \cdot C_9H_6N < \begin{smallmatrix} H \\ Cl \end{smallmatrix}$, kry-

stallisirt auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base nach kurzer Zeit in ganz kleinen, farblosen Blättchen aus, die so leicht löslich in Wasser sind, dass es nicht gelingt, sie daraus wieder krystallinisch zur

¹⁾ Die Salze wurden theils durch directe Einwirkung verdünnter Säuren auf die Base unter Eindunsten bis zur beginnenden Krystallisation, theils durch Einwirkung concentrirter und verdünnter Säuren auf die alkoholische Lösung des γ -Amidochinolins dargestellt.

Abscheidung zu bringen. — Beim Erhitzen bis auf 300° bleibt das Salz unverändert. Die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten und bei 100° getrockneten Krystalle ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_9H_9N_2Cl$:	Gefunden:
Cl	19,67	19,72 %.

Das Platindoppelsalz: $\left(\overset{\gamma}{NH_2} \cdot C_9H_8N < \overset{H}{Cl} \right)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$,

fällt beim Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung in Form eines gelben, schweren Niederschlags, der in Wasser auch beim Kochen nur sehr wenig, aber unzersetzt, löslich ist.

Von kochender concentrirter Salzsäure wird die Verbindung reichlicher aufgenommen und beim Erkalten dieser Lösung scheidet sie sich in kleinen, orangegelben Krystallnadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten, wieder aus. Das entwässerte Salz erleidet beim Erhitzen im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen bis auf 300° noch nicht Zersetzung.

Die analytischen Bestimmungen hatten folgende Resultate:

	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_4Cl_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$:	Gefunden:
H ₂ O	4,91	4,87 %.
	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_4PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	27,83	27,74 %.

Das salpetersaure Salz: $\overset{\gamma}{NH_2} \cdot C_9H_8N < \overset{H}{O \cdot NO_2} + H_2O$,

scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure aus der alkoholischen Lösung der Base in Form farbloser Krystallblättchen ab. Ist auch in Wasser nicht so leicht löslich, wie das salzsaure Salz, und krystallisirt aus der wässrigen Lösung ebenso wie aus Alkohol. Löst man das γ -Amidochinolin in heisser Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3, so krystallisirt das Salz beim Erkalten in kleinen, zarten Nadelchen aus. — Nach Verlust des Krystallwassers schmilzt das Salz in der Capillare bei 214° .

	Berechnet für $C_9H_9N_2O_3 + H_2O$:	Gefunden:
H ₂ O	8,00	8,16 %
N	18,67	18,89 „.

Das γ -Amidochinolin-Bichromat:

fällt aus der Auflösung der Base in verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von kaliumbichromatischer Lösung als gelber, pulveriger Niederschlag. In kaltem Wasser ist derselbe nahezu unlöslich, löst sich aber bei Siedehitze in vielem Wasser auf und krystallisirt daraus beim langsamen Erkalten in langen, feinen, orangerothern Nadelchen, die meistens büschelförmig vereinigt sind. Am Licht färbt sich das Salz unter allmählicher Zersetzung braun, in der Capillare erhitzt, färbt es sich bei 207° unter bedeutender Volumzunahme. — Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$:	Gefunden:
Cr_2O_3	30,15	29,84 %.

bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach 24 stündigem Stehen der beiden Componenten, rascher erfolgt seine Bildung beim Erwärmen, und zwar genügt zweistündiges Erwärmen auf etwa 50° — 60° , um die vollständige Addition des Jodmethyls herbeizuführen. In beiden Fällen bildet das Additionsprodukt eine hellgelb gefärbte Masse. Nach dem Extrahiren mit absolutem Aether, solange von diesem noch etwas aufgenommen wird, wird der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung durch Kochen mit Thierkohle gereinigt.

Aus der filtrirten Lösung krystallisirt das Additionsprodukt in farblosen, wohl ausgebildeten Nadeln aus. Es ist dieses Jodmethylat das einzige farblose unter sämmtlichen bisher dargestellten Chinolinjodmethylaten.

In Wasser ist es sehr leicht löslich, jedoch gelingt es auch aus wässriger Lösung beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure farblose, säulenförmige Krystalle zu erhalten, welche gleich jenen Nadelchen aus Alkohol bei 224° schmelzen. Das Jodmethylat krystallisirt wasserfrei und bleibt beim Erhitzen bis auf 300° unzersetzt.

	Berechnet:	Gefunden:
J	44,4	44,31 %.

Das Chlormethylat: $\overset{\gamma}{\text{NH}_2} \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, entsteht aus

dem Jodmethylat durch directe Umsetzung mit frisch gefälltem Chlorsilber. Verreibt man das Jodmethylat mit frisch bereitetem Chlorsilber in einer Schale und erwärmt dann nach Zusatz von Wasser kurze Zeit auf dem Wasserbade, so tritt Chlor an Stelle von Jod und Jodsilber scheidet sich aus. Die vom Jodsilber befreite Lösung dampft man zur Trockne und löst den Rückstand in Alkohol auf. Beim Erkalten scheidet sich das Chlormethylat in farblosen Nadelchen aus, welche erst bei 310° schmelzen. Die alkoholische, wie auch die wässrige Lösung des Chlormethylates zeigt deutliche Fluorescenz, im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden roth.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	18,25	18,13 %.

Ein salzsaures Salz des Chlormethylats ist nicht zu erhalten.

Bei einem ersten Versuche wurde das Chlormethylat mit Salzsäure bis zur beginnenden Krystallisation auf dem Wasserbade eingeeengt, und die ausgeschiedenen Krystalle über Kalk im Exsiccator getrocknet. Beim zweiten Versuche wurde eine alkoholische Lösung des Chlormethylates mit Salzsäure versetzt, und die ausgeschiedenen Krystalle über Aetzkalk getrocknet. In beiden Fällen war unverändertes Chlormethylat auskrystallisirt, wie durch die Analysen nachgewiesen wurde.

Das γ -Amidochinolin-Methylbichromat:

fällt beim Versetzen einer wässrigen Lösung des Jodmethylates mit Kaliumbichromat als gelber, amorpher Niederschlag aus. Derselbe ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, erst beim Kochen findet Lösung statt. Beim Erkalten scheidet sich das γ -Amidochinolinmethylbichromat in Form kleiner, orangerother Nadeln aus, die sich am Licht intensiv bräunen und beim Erhitzen bei 225° unter Zersetzung schmelzen.

Die Krystalle sind wasserfrei.

	Berechnet:	Gefunden:
Cr_2O_3	28,57	28,45 %.

Das Jodäthylat des γ -Amidochinolins:

bildet sich nicht so leicht, wie das Jodmethylat; bei gewöhnlicher Temperatur ist auch nach mehrtägigem Stehen die Vereinigung der beiden Componenten nur eine sehr unvollkommene.

Eine schnelle und vollständige Addition wird erzielt, wenn man etwas mehr als die molekulare Menge Jodäthyl mit γ -Amidochinolin in ein Rohr einschliesst und 3 Stunden lang im Dampfströme erwärmt.

Der Röhreninhalt erscheint auch hier schwach gelb gefärbt; behandelt man ihn in der beim Jodmethylat angegebenen Weise weiter, so erhält man aus Alkohol, wie auch aus Wasser, kleine, farblose Nadeln, welche bei 226° erweichen und bei 232° schmelzen.

Verseifung des γ -Amidochinolin-Jodmethyلاتes mit feuchtem Silberoxyd.

Verreibt man das Jodmethylat mit frisch bereitetem, feuchtem Silberoxyd in einer Schale und erwärmt nach Zusatz von etwas Wasser sodann auf dem Wasserbad, so findet der Austausch von Jod gegen Hydroxyl statt, wie an dem gebildeten Jodsilber wahrzunehmen ist. Die vom Jodsilber abfiltrirte wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, ist gelb gefärbt und giebt beim Durchschütteln mit Aether an diesen so gut wie nichts ab: Der Aether hinterlässt beim Eindampfen keinen nennenswerthen Rückstand.

Wird die wässrige alkalische Lösung, event. nach Kochen mit Thierkohle und Filtriren, auf dem Wasserbade zu einem kleinen Volum eingedampft, so erstarrt dieses beim Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator zu einer aus feinen, farblosen Nadelchen bestehenden Krystallmasse, die in compacterer Masse gelblich gefärbt erscheint, bei 130° unter Gasentwicklung sich zersetzt und das kohlensaure Salz der Base repräsentirt.

Uebergiesst man diese Krystalle mit verdünnter Salzsäure, so lösen sie sich unter reichlicher Kohlensäure-Entwicklung mit der dem γ -Amidochinolinchlormethylat eigenen Fluorescenzerscheinung — im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden

Lichte roth — auf, und diese salzsaure Lösung liefert nach dem genügenden Concentriren die farblosen Nadelchen des Chlormethylates, die sich durch ihren Schmelzpt. 310° charakterisiren.

Wendet man zu der Umsetzung verdünntere, wässrige Lösung des Jodmethylates an, überschichtet diese in einem Reagenrohr mit Aether und schüttelt nun nach Zugabe einer genügenden Menge Silberoxyd tüchtig durch, so hinterlässt die abgehobene abfiltrirte, ätherische Lösung beim Eindunsten sehr geringe Mengen, aber immer doch nicht zu übersehende Spuren von Base, die nach dem Neutralisiren mit Salzsäure ebenfalls das Chlormethylat unverkennbar nachzuweisen gestatten. — Schüttelt man die wässrige Reactionsflüssigkeit wiederholt mit immer neuen Mengen Aether aus, so liefert jede neue Aetherausschüttelung beim Eindunsten wieder einen solchen spurenweisen Rückstand von Base, während, sobald man der Silberoxydreactions-Lösung einen entsprechenden Zusatz von Alkali zusetzt, sofort die ätherische Schicht beim Durchschütteln intensiv gelbe Farbe zeigt und nun in so reichlicher Menge die Base gelöst enthält, dass sich durch noch ein- bis zweimaliges Ausschütteln mit Aether die Reactionsflüssigkeit an Base erschöpfen lässt. — Könnte es hiernach fast den Eindruck machen, als handele es sich bei der Reaction mit Silberoxyd nur um einen mechanischen Vorgang derart, dass der Aether Spuren der wässrigen Lösung des Ammoniumhydroxydes aufgenommen habe, — so möchte ich doch vor der Hand auf die eingehendere Besprechung dieser Frage hier noch nicht eingehen.

Verseifung des γ -Amidochinolin-Jodmethylates mit Aetzkali.

Löst man das Jodmethylat in Wasser auf und fügt conc. Kalilauge hinzu, so tritt eine Trübung ein, welche aber beim Schütteln sofort wieder verschwindet. Wendet man dagegen Stückchen festen Aetzkalis an, so tritt durch Ausscheidung von Oeltröpfchen eine Trübung ein, die beim Schütteln mit Aether verschwindet. Die ätherische Ausschüttelung ist gelb gefärbt und die gleiche Lösung erhält man auch, wenn man

die mit Lauge erhaltene Reactionsflüssigkeit mit Aether ausschüttelt.

Wird die abgehobene und filtrirte, event. durch ein Stückchen festes Aetzkali getrocknete, ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, so wird von letzterer die im Aether gelöste Base vollkommen aufgenommen und beim Eindampfen der charakteristisch fluorescirenden, salzsauren Lösung resultiren die bei 310° schmelzenden Kryställchen von γ -Amidochinolin-Chlormethylat.

Wird die bei der Verseifung mit Alkali erhaltene ätherische Lösung der Base nach dem Trocknen und nach allem möglichen Reinigen zum Eindunsten gebracht oder auch auf dem Wasserbade eingedampft, so hinterbleibt ein gelbliches Oel, das sich je nachdem, mehr oder weniger schnell, aber schliesslich immer in farblose Krystalle umwandelt, welche sich zweifellos durch ihre Zersetzung bei 130° , sowie durch ihre anderen Eigenschaften als das nämliche kohlensaure Salz kennzeichnen, welches auch aus der in Aether nicht gelösten Ammoniumhydroxyd-Base durch Kohlensäure-Aufnahme entsteht (vergl. S. 186).

Hiernach zeigen die Halogenalkylate des γ -Amidochinolins bei der Verseifung, einerseits durch Silberoxyd, andererseits durch Alkali, wenn auch nicht ganz vollkommen das gleiche, so doch ein im Princip durchaus ähnliches Verhalten, wie es von Claus und Howitz¹⁾ zuerst für die Alkylate der p-Alkoxychinoline nachgewiesen worden ist, wie es aber für die Alkylate der o-Alkoxychinoline²⁾ schon nicht mehr ganz zutrifft, so dass in Betreff der Leichtigkeit, mit welcher die durch Silberoxyd entstehenden Ammoniumhydroxyde auch ohne Hinzukommen von Alkali in die in Aether löslichen Alkyliden-Chinoliniumbasen übergehen, die quaternären γ -Amidochinolinverbindungen etwa eine mittlere Stellung zwischen den p-Alkoxy- und den o-Alkoxy-Chinolinderivaten einnehmen.

Dieses Auftreten der quaternären Basen aus den γ -Amidochinolinalkylaten in den zwei verschiedenen Modificationen erinnert, wenn auch in gewisser Beziehung in einer gegensätz-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 43, 517ff.

²⁾ Das. 54, 15ff. — Vergl. auch Claus u. Gutzeit, das. 52, 18ff.

lichen Tendenz, an die zwei Formen, in denen die quaternären Basen der Papaverinalkylate¹⁾, als erste beliebig in einander überführbar, erhalten werden. Nur dass bei diesen Papaverinderivaten die wahren Ammoniumhydroxyde die weniger beständigen Verbindungen repräsentiren, welche ebenso wohl beim Eindampfen wie beim Eindunsten ihrer wässrigen Lösungen unter Wasserabgabe in die ätherlöslichen, zumeist ölförmigen Alkylidenbasen übergehen und dem entsprechend auch nur in wässriger Lösung bestehende, in fester Form nicht erhältliche, Carbonate bilden, während umgekehrt von den beiden quaternären γ -Amidochinolinbasen allemal die durch Alkalien entstehenden, ätherlöslichen Alkylidenverbindungen die unbeständigeren Formen sind, an feuchter Luft Wasser aufnehmen und mit Vorliebe und Begierde in krystallisirte, beständige kohlen-saure Salze übergehen.

Im übrigen sind inzwischen auch für die benzolseitig amidirten Chinoline, und zwar nicht nur für die einfachen Verbindungen, sondern auch für eine ganze Anzahl, in verschiedener Hinsicht weiter substituirtter Amidochinoline die Untersuchungen über ihre Alkylatderivate und deren Umsetzungen fortgeführt worden. Hat sich dabei im Allgemeinen herausgestellt, dass die quaternären Basen fast aller dieser Amidochinoline in den zwei Modificationen als wasserlösliche Ammoniumhydroxyde und als ätherlösliche Alkylidenchinoliniumbasen existiren, so hat sich andererseits das interessante Resultat ergeben, dass in Betreff der Beständigkeit der beiden Formen und der Ueberführbarkeit der einen in die andere durch geringe Verschiedenheiten in der Zusammensetzung, oft in Folge von scheinbar ganz untergeordneten Substitutionsunterschieden, auch bei diesen Chinolinderivaten eine Mannigfaltigkeit in den Reactionsverschiebungen bedingt ist, wie wir sie wohl für keine andere Körperklasse in so ausgesprochener Weise kennen. Jedenfalls dürfte diesem Material gegenüber die immer wiederkehrende Behauptung, „auch diese in Aether löslichen Basen seien die Ammoniumhydroxyde“, endlich aus unserer Wissenschaft verschwinden.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 47, 527ff. — Eine ausführliche Untersuchung über neue Papaverinderivate werde ich mit Kassner in einer folgenden Mittheilung veröffentlichen. Cl.

Eingehendere Mittheilungen über diese Reactionen, wie namentlich auch über die Beziehungen dieser Alkyliden-Amidochinoliniumbasen zu chinolonartigen Derivaten sollen einer anderen Gelegenheit vorbehalten bleiben.

Wie sich im Verlauf unserer weiteren Untersuchungen ergeben hat, ist die in der früheren Notiz von Claus und Howitz¹⁾ beiläufig als das Acetylderivat mit dem Schmelzp. 90° angeführte Verbindung nicht dieses Derivat, sondern das essigsäure Salz des γ -Amidochinolins, und überhaupt entsteht die Acetverbindung gar nicht durch einfaches Kochen der Base mit Eisessig, vielmehr ist dazu die Mitwirkung von Essigsäureanhydrid unerlässlich.

Am besten erhält man die Acetverbindung, wenn man das γ -Amidochinolin in Eisessig löst, Essigsäureanhydrid im Ueberschuss zufügt und ungefähr eine halbe Stunde lang auf dem Sandbade am Luftkühler kocht. Der Kolbeninhalt färbt sich hierbei dunkel — bräunlich —; giesst man ihn nach beendeter Reaction in Wasser oder auf Eis, so findet keinerlei Ausscheidung statt, erst beim Neutralisiren mit Soda scheidet sich die Acetverbindung in Form eines schmutzig weissen, flockigen Niederschlages aus. In kaltem Wasser ist derselbe fast unlöslich.

Löst man ihn in heissem Wasser auf und kocht noch einige Minuten lang mit Thierkohle, so scheiden sich aus der filtrirten Lösung beim Erkalten längere, farblose, glänzende Nadeln aus, welche getrocknet bei 172° schmelzen.

Durch Alkalien wird die Acetverbindung schon in der Kälte verseift, ebenfalls theilweise durch conc. Schwefelsäure. Conc. Salzsäure verseift sie erst in der Wärme. Die Acetverbindung krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser, sublimirt unzersetzt und schmilzt alsdann bei 176°.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$:	Gefunden:
H ₂ O	8,82	8,84 %.
	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$:	Gefunden:
C	70,97	70,55 %
H	5,38	5,59 „ .

¹⁾ Dies. Journ. [2] 50, 238 Anm.

γ -Acetamidochinolin-Jodmethylat:

Im Gegensatz zum γ -Amidochinolin, das sich, wie erwähnt, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl verbindet, findet bei der Acetylverbindung weder bei gewöhnlicher Temperatur noch überhaupt unter 100° Addition statt.

Zur Darstellung des Jodmethylates der Acetylverbindung muss man dieselbe mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl in ein Rohr einschliessen und 6—8 Stunden lang im Schiessoßen auf 120° erhitzen. Bei dieser Temperatur findet vollständige Addition von Jodmethyl statt. Der Röhreninhalt ist zusammengeschmolzen und gelb gefärbt. Nach dem Reinigen mit Aether, löst man das Jodmethylat in Alkohol in der Wärme auf und kocht kurze Zeit mit Thierkohle.

Aus der filtrirten Lösung scheidet sich sehr bald das Jodmethylat in gelbgefärbten Krystallblättchen aus, welche getrocknet, bei 250° sich schwärzen und bei 291° unter Zersetzung schmelzen.

In kaltem Wasser ist dieses Jodmethylat nur wenig löslich.

Aus Wasser krystallisirt es in der gleichen Krystallform und Farbe wie aus Alkohol.

Nach der Analyse sind die Krystalle wasserfrei.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{J}$:	Gefunden:
J	38,67	38,55 %.

Ueber das charakteristische Verhalten, welches das γ -Amidochinolin beim Versuch, es in Salzsäure- oder Bromwasserstoffsäurelösung zu diazotiren, ist schon in der Notiz von Claus und Howitz das Wesentliche¹⁾ angegeben. Während in der Lösung von Salzsäure — vorausgesetzt, dass diese genügend concentrirt ist, um überhaupt zu reagiren — ohne Weiteres²⁾ unter Entwicklung von Stickstoff die Ersetzung des Amidorestes durch Chlor erfolgt und das bei 30° schmelzende, auch

¹⁾ A. a. O. S. 237 ff.

²⁾ Das heisst so, dass in keinem Augenblick der Umsetzung das Vorhandensein auch nur einer Spur von einem Diazoprodukt durch die so empfindliche Kupplungsreaction mit R-Salz nachgewiesen werden kann.

aus Kynuren durch Phosphorpentachlorid dargestellte γ -Chlorchinolin in guter Ausbeute gebildet wird, tritt in der Bromwasserstoffsäurelösung, man mag die Bedingungen der Reaction sonst abändern, wie man will, auf Zugabe von jeder Spur Natriumnitrit Entwicklung von rothen Dämpfen (neben Salpetrigsäure auch Stickoxyd) ein und als wesentliches Produkt wird das auch beim directen Bromiren des γ -Amidochinolins so leicht entstehende β -Brom- γ -amidochinolin vom Schmelzp. 202° — 203° erhalten. Der Nachweis des Vorhandenseins eines Diazosalzes (durch Erzeugung eines Azofarbstoffes) kann auch hier in keinem Stadium des Reactionsverlaufes beobachtet werden. Indess sind die früheren Angaben dahin zu vervollständigen, dass dieses β -Brom- γ -amidochinolin, wenn auch bei weitem das Hauptprodukt, doch nicht das einzige Produkt der Nitritreaction in Bromwasserstoffsäure-Lösung ist, sondern dass es, wenn man nicht mit zu geringen Quantitäten gearbeitet hat, stets gelingt, nach dem Abfiltriren der ausgeschiedenen Bromamidoverbindung, aus dem alkalisch gemachten Filtrat durch Destillation mit Wasserdampf wenigstens definirbare Mengen des γ -Bromchinolins zu isoliren, welches zuerst von Claus und Howitz¹⁾ aus Kynuren durch Bromphosphor dargestellt worden ist, und dessen damals unter Vorbehalt zu 25° angegebenen Schmelzpunkt Dr. Frobenius jetzt zu 29° — 30° constatirt hat. In untergeordnetem Grade tritt demnach auch für Bromwasserstoff diejenige Art der Umsetzung zwischen γ -Amidochinolin und Salpetrigsäure ein, welche für die Chlorwasserstoffsäure die Hauptreaction ausmacht.

Nimmt man die Salpetrigsäure-Reaction in Jodwasserstoffsäure vor, so ist der Verlauf der nämliche wie für Bromwasserstoff.

¹⁾ A. a. O. S. 234.

Beim Lösen des γ -Amidochinolins in concentrirter Jodwasserstoffsäure bildet sich zunächst das jodwasserstoffsäure Salz, welches sich in rothgefärbten Krystallnadelchen ausscheidet und erst nach grösserem Säurezusatz in Lösung geht.

Trägt man in diese eiskühlte Lösung tropfenweise die berechnete Menge Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, ein, so erzeugt jeder einfallende Tropfen eine starke Entwicklung von salpetriger Säure und Jodausscheidung: Eine Diazoreaction mit R-Salz ist auch hier nicht zu erhalten.

Neutralisirt man nach beendeter Einwirkung des Natriumnitrits mit conc. Kalilauge, so fällt ein flockig weisser Niederschlag unter Verschwinden des Jodes aus. Derselbe ist in heissem Wasser reichlich löslich und scheidet sich beim Erkalten in feinen, farblosen Nadelchen aus, welche bei 197° schmelzen. Dieser hohe Schmelzpunkt spricht offenbar dagegen, dass ein Jodchinolin entstanden sei, er giebt vielmehr der Annahme Raum, dass analog wie beim Diazotiren in Bromwasserstoffsäure, ein Jodamidochinolin entstanden ist, wofür auch das Analysenresultat spricht.

Aus 1 Grm. γ -Amidochinolin wurden 1,65 Grm. reines Jodamidochinolin, entsprechend einer Ausbeute von 88% , gewonnen.

Beim Destilliren des alkalischen Filtrates mit Wasserdampf ging nichts über, folglich ist auch kein Jodchinolin entstanden.

Die lufttrocknen, aus kochendem Wasser erhaltenen Krystalle enthalten 1 Mol. Wasser, das sie beim Erhitzen auf 110° — 120° abgeben:

	Berechnet für $C_9H_7N_2J + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	6,25	6,26 %.
	Berechnet für $C_9H_7N_2J$:	Gefunden:
J	47,04	46,81 %.

Nach den mit Jodwasserstoffsäure gemachten Erfahrungen blieb für die Darstellung dieser Verbindung kein anderer Weg,

als der, die Diazotirung in conc. Schwefelsäure vorzunehmen und dann zu versuchen, das γ -Diazosulfat in irgend einer Weise mit Kupferjodür zur Umsetzung zu bringen.

Dieser Operation treten aber grosse Schwierigkeiten entgegen, da das γ -Amidochinolin nur in conc. Schwefelsäure vollkommen diazotirbar ist, während in verdünnter Schwefelsäure nur in geringer Menge die Diazoverbindung entsteht und sich sogleich zersetzt. Ebenso wenig lässt sich das γ -Amidochinolin in mässig verdünnter Schwefelsäure, wie sie Grau¹⁾ bei Herstellung der benzolseitig substituirten Jodchinoline aus den betreffenden Amidochinolinen benutzte, zu einer beständigen Diazoverbindung diazotiren. Die Diazotirung muss unter gänzlichem Wasserausschluss vollzogen werden, und fügt man dann die Jodkaliumlösung hinzu, so wird durch die Schwefelsäure das meiste Jod ausgeschieden, aber kaum Jodchinolin gebildet.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen ist es uns endlich gelungen, auf die folgende Weise wenigstens die zur Untersuchung nöthige Menge des Präparates, freilich immer noch mit recht ungünstiger Ausbeute, zu beschaffen. Dabei ist besonders zu betonen, dass alle Operationen in der Kälte bei einer Temperatur unter 0° auszuführen sind.

2 Grm. γ -Amidochinolin werden in 20 Grm. conc. Schwefelsäure gelöst, und dazu etwas mehr als die molekulare Menge fein gepulvertes Natriumnitrit unter beständigem Umrühren und Eiskühlung gefügt. Nach beendeter Diazotirung trägt man den Diazobrei in eine conc. Lösung von 6—8 Grm. Jodkalium, welche Kupferpulver suspendirt enthält, unter beständigem Umrühren langsam ein. Trägt man umgekehrt die Jodkaliumlösung in die Diazoverbindung, so ist die Ausbeute noch weit geringer. Es folgt eine starke Jodausscheidung und Gasentwicklung, welche nach erneutem Zusatz von Kupferpulver wieder lebhafter wird und nach ungefähr zwei Stunden völlig beendet ist.

Darauf macht man stark alkalisch und unterwirft das Ganze der Destillation mit Wasserdampf, wobei die Base in kleinen, weissen Flocken von krystallinischem Gefüge übergeht.

¹⁾ Claus u. Grau, dies. Journ. [2] 48, 161ff.

Dieselbe ist in Wasser in der Kälte unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt in kleinen, farblosen Nadelchen oder auch in Prismen, welche längere Zeit der Luft ausgesetzt, sich an der Oberfläche bräunen.

Beim Erhitzen schmelzen sie bei 97° , sublimiren unzer setzt und schmelzen dann bei 100° . In Salzsäure ist das Jod chinolin in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich.

Aus den angewendeten 2 Grm. γ -Amidochinolin gewinnt man in der angegebenen Weise nur 0,3 Grm. Jodchinolin.

Eine bessere, ungefähr 4—5 Mal grössere Ausbeute wird erzielt, wenn man statt in Schwefelsäure in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 diazotirt. Dieses Verfahren leidet aber an dem Uebelstande, dass keine vollständige Diazotirung zu erreichen und die gebildete Diazoverbindung kolossal unbeständig ist. Man muss sehr schnell arbeiten und sofort, nachdem alles Natriumnitrit eingetragen ist, in die Jodkaliumlösung giessen und in der oben angegebenen Weise fortfahren. Es nimmt ungefähr nur $\frac{1}{3}$ des angewandten γ -Amidochinolins an der Umsetzung theil und es ist daher rathsam, aus der vom Jod chinolin befreiten Lösung das unveränderte γ -Amidochinolin durch Ausschütteln mit Aether zurückzugewinnen.

Um alles entstandene Jodchinolin durch Destillation mit Wasserdampf zu entfernen, ist es Hauptbedingung, den Kolbeninhalt vor der Destillation stark alkalisch zu machen.

Die Krystalle des γ -Jodchinolins sind wasserfrei. — Bei der Jodbestimmung wurde erhalten:

	Berechnet für C_9H_8N J:	Gefunden:
J	49,80	49,43 %.

Das Platindoppelsalz des γ -Jodchinolins:

fällt aus der salzsauren Lösung des γ -Jodchinolins auf Zusatz von Platinchloridlösung als orangefarbener, krystallinischer Niederschlag, der bei anhaltendem Kochen mit Wasser, in dem sich nur wenig löst, Zersetzung erleidet, aus kochender Salzsäure aber umkrystallisirt werden kann. Die dabei erhaltenen kurzen, orangerothen Nadeln sind wasserfrei, beginnen

beim Erhitzen in der Capillare sich gegen 160° — 170° zu schwärzen und erleiden bei 185° Zersetzung unter Jodabscheidung.

Berechnet für $C_{18}H_{12}J_2N_2 \cdot 2HCl + PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 21,11	21,16 %.

γ -Jodchinolin-Jodmethylat: $J \cdot C_9H_8N \begin{matrix} \swarrow CH_3 \\ \searrow J \end{matrix}$ Die

Addition der beiden Componenten erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur und ist bei Anwendung eines Ueberschusses von Jodmethyl nach 12stündigem Stehen in gut verschlossenem Gefäss eine vollständige. — Das entstandene Jodmethylat ist in kaltem Wasser kaum löslich, wird aber von kochendem Wasser reichlich gelöst und krystallisirt aus dieser Lösung in zarten, röthlichgelben, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 155° anfangen, sich dunkel zu färben, und bei 251° unter bedeutender Volumzunahme Zersetzung erleiden.

Es ist damit das siebente, nach der Theorie zu erhaltende Monojodchinolin dargestellt. Nach den früheren Angaben von Claus und Grau stellen sich die 7 Isomeren betreffs ihrer Schmelzpunkte folgendermaassen:

1. α -Jodchinolin (aus α -Chlorchinolin) Schmelzp. 52° — 53° .
2. β -Jodchinolin (directe Jodirung) Schmelzp. 62° — 63° .
3. γ -Jodchinolin (aus γ -Amidochinolin) Schmelzp. 100° .
4. ana-Jodchinolin (aus ana-Amidochinolin) Schmelzp. 100° .
5. p-Jodchinolin (aus p-Amidochinolin) Schmelzp. 88° .
6. m-Jodchinolin (aus m-Amidochinolin) Schmelzp. 103° .
7. o-Jodchinolin (aus o-Amidochinolin) Schmelzp. 136° .

Die γ -Jod- und die ana-Jod-Verbindung stimmen hiernach im Schmelzpunkt genau überein, sie unterscheiden sich aber wesentlich in den Eigenschaften ihrer Platinsalze, sowie in ihrer Fähigkeit, Jodmethyl, resp. andere Halogenalkyle, zu addiren.

Das β -Jodchinolin, als welches das durch directe Jodirung des Chinolins erhaltene Produkt anzusprechen ist, endlich auch aus dem oben beschriebenen β -Jod- γ -amidochinolin durch Diazotirung der Amidogruppe und Einführung von Wasserstoff an Stelle der Diazobindung darzustellen, ist uns bis jetzt wenigstens nicht in so weit gelungen, dass wir die

Verbindung in zur Definition genügender Menge rein erhalten hätten; doch sollen die Versuche nochmals wieder aufgenommen werden.

Nitrirung des γ -Amidochinolins.

Löst man das γ -Amidochinolin in Eisessig und fügt dazu Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3, so erfolgt weder in der Kälte noch in der Wärme eine Nitrirung, in beiden Fällen bildet sich nur das salpetersaure Salz des γ -Amidochinolins. Verwendet man statt dieser Salpetersäure rothe, rauchende Säure, so findet in der Kälte ebenfalls Nitrirung nicht statt, erwärmt man aber 2—4 Stunden lang auf dem Wasserbade dann ist unter diesen Umständen Einwirkung erfolgt, und wenn man nun die Reactionsmasse in Wasser giesst, dann erfolgt die Abscheidung eines gelben Produktes, das nach dem Trocknen und Filtriren eine bei 300° noch nicht schmelzende Substanz repräsentirt.

In Wasser und Alkohol ist diese Verbindung schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in kleinen gelben Nadelchen, welche sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse, wie durch ihre Krystallform und durch ihr Verhalten beim Erhitzen als identisch mit dem aus Kynuren entstehenden Nitroderivat erweisen; so dass unter diesen Versuchsbedingungen die Ersetzung der Amidogruppe durch Hydroxyl neben der Nitrirung erfolgt sein dürfte.

Zu dem gleichen Resultat gelangt man bei derselben Behandlung der Acetylverbindung mit rauchender Salpetersäure, insofern dabei zunächst die Verseifung des Acetylrestes stattfindet und dann die Reaction den nämlichen Verlauf nimmt.

Zu einem wesentlich anderen Resultat gelangt man, wenn man die Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure in Schwefelsäure-Lösung ausführt. Zu der Auflösung von 5 Grm. γ -Amidochinolin in Schwefelsäurehydrat trägt man unter guter Kühlung ein kaltes Gemisch von 8 Grm. rauchender Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) und 25 Grm. Schwefelsäurehydrat tropfenweise unter beständigem Umrühren ein, — die anfangs bräunliche

schwefelsaure Lösung färbt sich dabei zusehends intensiver roth und hat man nicht von vorne herein zu viel Schwefelsäure zum Lösen des γ -Amidochinolins genommen, so erstarrt schliesslich das Ganze zu einer butterartigen Consistenz. Man lässt die Nitrirung so lange in der Kältemischung stehen, bis eine Probe, in Wasser gegossen, eine Ausscheidung bewirkt, was meist nach dem Eintragen aller Salpeterschwefelsäure der Fall ist. Am besten giesst man dann das ganze Nitrirungsgemisch unter Umrühren in, durch einige Eisstücke gekühltes, Wasser: Der gelbe, flockige Niederschlag wird abgesaugt und ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt.

Die so gereinigte und getrocknete Substanz zersetzt sich beim Erhitzen in der Capillare plötzlich bei einer Temperatur von etwa 195° unter Entwicklung rothbrauner Dämpfe. Sie ist im getrockneten Zustand selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich, etwas leichter löst sie sich in Alkohol, ist aber aus beiden Lösungsmitteln nicht krystallinisch zu erhalten. Erst durch Auflösen in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 und Versetzen mit Wasser bis zur Trübung und Abfiltriren dieser nach 24stündigem Stehen erfolgten Ausscheidung und durch Wiederholen dieses Verfahrens mit dem Filtrate erhält man schliesslich einen ganz reingelben, flockigen Niederschlag. Derselbe krystallisirt aus Wasser und Alkohol zu gleichen Theilen in kleinen, goldgelben Nadelchen, die beim Erhitzen bei 203° Zersetzung erleiden.

Nach den Analysen hat diese Verbindung die oben angeführte Zusammensetzung eines Dinitroderivats des γ -Amidochinolins.

	Berechnet für $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2$:	Gefunden:
C	46,15	46,77 %
H	2,56	2,81 „
N	23,93	23,51 „

Offenbar sind in dieser interessanten Dinitroamidoverbindung durch den Eintritt der Nitrogruppen nicht nur die basischen Eigenschaften des Amidorestes vollständig aufgehoben, sondern es ist auch die Basicität des Chinolinstickstoffs so gut wie gänzlich zurückgedrängt, denn von verdünnten Säuren wird die nitrirte Verbindung erst in der Siedehitze aufgelöst

und scheidet sich aus diesen Lösungen beim Erkalten wieder säurefrei aus. — Mit Platinchlorid lässt sich allerdings, wie unten gezeigt wird, ein Doppelsalz herstellen, allein, abgesehen davon, dass die Darstellung desselben nur in stark salzsaurer Lösung bei einem grossen Ueberschuss von conc. Säure möglich ist, erleidet dieses Salz auch sehr leicht, schon beim Auswaschen mit verdünnter Salzsäure Dissociation.

In gleicher Weise ist das Dinitro- γ -amidochinolin auch nicht im Stande, mit Jodmethyl sich zu einem Additionsprodukt zu vereinigen, und ebenso endlich sind alle unsere Versuche vergeblich gewesen, die nach der Analyse zweifellos noch vorhandene Amidogruppe der Diazotirungsreaction zugänglich zu machen.

Dagegen wird das Dinitro- γ -amidochinolin von verdünnten Alkalilaugen spielend leicht und zwar mit rother Farbe aufgelöst, und wenn man in der Wärme eine etwas concentrirtere Lösung z. B. in Natronlauge herstellt, so krystallisiren beim Erkalten einer solchen Lösung goldgelbe, flache Nadeln des Natriumsalzes heraus, welche sich in Wasser unzersetzt auflösen und auf Zusatz von Säuren wieder die ursprüngliche Nitroverbindung vom Zersetzungspunkt 203° abscheiden.

Nach allen diesen Reactionen wird man kaum im Zweifel darüber sein können, dass wenigstens eine der beiden Nitrogruppen an den Pyridinrest für Wasserstoff in unmittelbare Beziehung zu der γ -ständigen Amidogruppe getreten ist und durch diese Beziehung diese, für eine Amidoverbindung immerhin bemerkenswerthen Reactionen hervorgerufen hat. Indessen, wenn sich auch wohl noch mancherlei andere Gesichtspunkte anführen liessen, um die Auffassung, dass die Nitrirung des γ -Amidochinolins in der erwähnten Weise vor sich gegangen ist, plausibel zu machen, — auf den directen, experimentellen Nachweis derjenigen Stellen, welche die Nitrogruppen eingenommen haben, möchten wir gerade in diesem Falle am allerwenigsten verzichten, und es wird sich daher noch später reichlich Gelegenheit finden, auf diesen Gegenstand zurückzukommen, wenn erst nach Beschaffung des dazu nöthigen Materials auch directe Ortsbestimmungen mit in Betracht gezogen werden können.

Löst man das Dinitro- γ -amidochinolin in der Wärme in überschüssiger conc. Salzsäure auf und versetzt diese Lösung mit einer Platinchloridlösung, gleichfalls in Salzsäure, so erfolgt keine Fällung. Erst bei längerem Stehen im Exsiccator krystallisirt das Salz in orangegelben, derben Plättchen und Säulchen allmählich aus, die nach dem Trocknen beim Erhitzen in der Capillare gegen 218° sich zersetzen und, wie gesagt, beim Zusammenkommen mit Wasser leicht dissociiren.

	Berechnet für $(\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$:	Gefunden:
Pt	22,12	22,04 %.

Ausser dem im Vorstehenden beschriebenen Dinitroderivat des γ -Amidochinolins entsteht bei der angegebenen Methode der Nitrirung immer noch ein zweites Produkt, das sich allerdings nur in sehr untergeordneter Menge bildet, aber doch stets in nicht zu übersehender Menge erhalten werden kann.

Neutralisirt man nämlich die, nach dem Ausfällen der Dinitroverbindung mit Wasser abfiltrirte, saure Flüssigkeit mit Alkali, so weist schon die während des Abstumpfens der sauren Reaction sich einstellende rothe Färbung der ganzen Lösung darauf hin, dass sich in der letzteren noch Substanz befindet, ohne dass indessen eine Ausscheidung unter diesen Umständen einträte. — Verwendet man aber statt eines fixen Alkalis zu dieser Neutralisation Ammoniak, dann entsteht unter nur geringer Färbung der Flüssigkeit die Abscheidung eines hellgelben Niederschlags.

Von dem durch Wasser ausgeschiedenen ersten Produkt, ist diese, erst bei der Neutralisation mit Ammoniak ausfallende Substanz einmal durch ihre relativ grössere Löslichkeit in Wasser und in Alkohol wesentlich verschieden, dann aber unterscheidet sie sich von demselben auch durch ihren Zersetzungspunkt, der sich für das rohe Präparat bei 275° , für das aus wässrigem Alkohol umkrystallisirte Präparat zu 285° bestimmt.

In verdünnter Salzsäure scheint auch diese Verbindung in der Kälte nur wenig löslich zu sein, von den fixen Alkalien, namentlich von ganz verdünnten, dagegen wird sie mit rother

Farbe sehr leicht aufgenommen, und aus einigermaassen concentrirteren, in der Wärme hergestellten Lösungen der letzteren Art krystallisirt nach einigem Stehen das Alkalisalz in kleinen, dunkelgelben Krystallnadelchen aus. Beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure wird dann aus solchem Salz wieder ein hellgelber Niederschlag ausgeschieden, der in seinem Zersetzungspunkt (gegen 280°) wieder mit der Ausgangssubstanz übereinstimmt, dessen weitere, eingehendere Untersuchung aber aus Mangel an Material vor der Hand noch verschoben werden musste, um bei dem so kärglich bemessenen Material wenigstens zunächst die empirische Zusammensetzung dieser zweiten Verbindung möglichst sicher feststellen zu können.

In dieser Beziehung haben denn die verschiedenen, von Dr. Frobenius ausgeführten Analysen allerdings auch gut übereinstimmende Resultate ergeben, so dass die Zusammensetzung wohl nur noch zwischen den beiden Formeln:

schwankend erscheinen kann, denn:

	Berechnet für		Gefunden:	
	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_7\text{O}_7$:	$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_7\text{O}_7$:	1.	2.
C	49,3	49,5	50,10	50,05 %
H	2,7	2,29	2,71	2,83 „
N	22,38	22,47	22,45	22,46 „.

Danach erschien von 2 Mol. γ -Amidochinolin unter Abgabe von 4, resp. 6 Atomen Wasserstoff die Atomsumme: N_3O_7 , ($=3\text{NO}_2 + \text{O}?$) aufgenommen. Für eine eingehendere Interpretation des Vorganges wird es erst noch eines weiteren Studiums bedürfen, zu dem vor der Hand das erforderliche Material zu beschaffen ist.

Nachdem die bisher beschriebenen Untersuchungen über die Nitrirung des γ -Amidochinolins bereits nahezu abgeschlossen waren, ist es uns zuletzt noch gelungen, ein Verfahren aufzufinden, mittelst dessen in ziemlich glatter Weise die Mononitrirung des γ -Amidochinolins zu erreichen ist. — Das Verfahren besteht darin, dass man das feste, feinzerriebene schwefelsaure

Salz¹⁾ des γ -Amidochinolins in das 7—8fache Gewicht rother, rauchender Salpetersäure unter guter Kühlung einträgt. In dem Grade, als sich das Salz löst, färbt sich die Salpetersäure intensiver roth, nach vollständiger Lösung des Salzes lässt man die Reaktionsmasse noch etwa 1 Stunde lang in der Kältemischung stehen und tropft sie dann erst unter Umrühren auf fein gestossenes Eis. — Dabei scheidet sich in guter Ausbeute ein schwach gelb gefärbter Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen und Trocknen als Rohprodukt beim Erhitzen in der Capillare bei 203° Zersetzung erleidet.

Von den vorherbeschriebenen Nitrirungsprodukten unterscheidet sich diese Verbindung dadurch, dass sie in heissem Wasser und in Alkohol bedeutend leichter löslich ist. Aus verdünnter, wässriger Lösung krystallisirt sie in (über 2 Cm.) langen, gelben, stark lichtbrechenden Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten und, in der Capillare erhitzt, bei 207° Zersetzung erleiden.

Die Krystallwasserbestimmung führt bei 120° zu constantem Gewicht.

	Berechnet für $C_9H_7N_3O_2 + H_2O$:	Gefunden:
H ₂ O	8,70	8,77 %.

Die Elementarbestimmungen des entwässerten Präparates ergaben:

	Berechnet für $C_9H_7N_3O_2$:	Gefunden:
C	57,14	56,96 %
H	3,70	3,97 „
N	22,22	22,33 „.

Danach ist dieses Präparat zweifellos das gesuchte Mononitroderivat und, wie seine Eigenschaften schliessen lassen, aller Wahrscheinlichkeit nach dasjenige Nitroderivat des γ -Amidochinolins, welches die Nitrogruppe in der β -Stellung des Pyridinringes enthält. — Denn auch diese Verbindung wird von den fixen Alkalien, selbst in ganz verdünnten wässrigen

¹⁾ Das schwefelsaure Salz wird am schnellsten und bequemsten in der passenden Form erhalten, wenn man in einer Schale die Base mit der berechneten Menge Schwefelsäurehydrat zusammenreibt, indem man die letztere tropfenweise unter guter äusserer Kühlung der Schale zugiebt.

Lösungen, leicht gelöst; und beim Eindunsten solcher Lösungen im Vacuumexsiccator erhält man z. B.:

die Natriumverbindung: $\text{Na} \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2$,
in kleinen, nahezu farblosen Kryställchen, die in Wasser leicht löslich sind, durch verdünnte Salzsäure unter Abscheidung des (bei 207° sich zersetzenden) Nitroamidochinolins zerlegt werden und bei der Natriumbestimmung folgendes Resultat finden liessen.

Berechnet für $\text{Na} \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2$:		Gefunden:
Na	10,9	10,48 %.

Verdünnten Säuren gegenüber besitzt dieses Mononitro- γ -amidochinolin fast gar nicht mehr die Eigenschaften einer Base, und wenn es auch gelingt, durch Versetzen der alkoholischen Lösung unserer Verbindung mit der entsprechenden Menge conc. Salzsäure

krystallisirt in Form farbloser Nadelchen zu erhalten, so besteht dieses Salz nur bei Abwesenheit von Wasser und erleidet beim Zusammenkommen mit Wasser sofort Dissociation.

Auch das Platindoppelsalz:

entsteht nur aus stark saurer Lösung in conc. Salzsäure und scheidet sich nach Zusatz einer salzsauren Platinchloridlösung aus einer solchen Lösung nach einiger Zeit Stehen in wohl ausgebildeten, orangerothern Krystallen ab. Dieselben geben beim Trocknen nichts ab und erleiden bei 210° Zersetzung. Beim Zusammenkommen mit Wasser wird sofort Dissociation bewirkt.

Berechnet für $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$:		Gefunden:
Pt	24,65	24,59 %.

Gegen Jodmethyl, und damit gegen Halogenalkyle überhaupt, zeigt sich dieses Nitro- γ -amidochinolin indifferent: unfähig, eine additionelle Verbindung einzugehen. Auch in denjenigen Versuchen, in denen das Erhitzen der Ingredientien im geschlossenen Rohr Stunden lang auf 150° getrieben war,

konnte nicht die geringste Spur eines gebildeten Jodmethylats aufgefunden werden.

Endlich auch in dem Verhalten unserer Verbindung gegen salpetrige Säure giebt es sich deutlich zu erkennen, welch eine wesentliche Beeinflussung in ihrer Reactionsfähigkeit die Amidogruppe durch den Eintritt des Nitrorestes erfahren. Denn auch in diesem Mononitroderivat des γ -Amidochinolins erscheint nach unseren bisherigen Erfahrungen eine Diazotirung in keiner Weise mehr möglich, und selbst für den einfachsten derartigen Vorgang, nämlich die Einführung von Wasserstoff an Stelle des Amidorestes durch Salpetrigsäure-Ester in statu nascendi (in complexer Reaction) haben uns bisher alle, uns sonst zur Erleichterung dieser Umsetzung zur Verfügung stehenden Hilfsmittel vollkommen im Stich gelassen.

In jedem Fall werden die weiteren Studien zur definitiven Ortsbestimmung dieser Nitroprodukte des γ -Amidochinolins auch in anderer Richtung fortgesetzt.

Freiburg i. B., Anfang August 1897.

CLXXX. Zur Kenntniss des α -Amidochinolins;

von

Ad. Claus und S. Schaller.

(Vorläufige Mittheilung.)

Im Anschluss an die in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Untersuchungen über das γ -Amidochinolin und seine Derivate musste es ein ganz besonderes Interesse bieten, auch das α -Amidochinolin dem analogen Studium der entsprechenden Reactionen zu unterziehen, insofern sich ja wohl aus der vergleichenden Bearbeitung der beiden Reihen von Amidoverbindungen am sichersten und besten ein directer Einblick in die wesentlichsten Verschiedenheiten des Functionswerthes für die α - und γ -Beziehung am Chinolinkern erwarten liesse. — So wenig verlockend freilich sich das bis jetzt in ähnlicher Richtung vorliegende, noch äusserst lückenhafte