Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXVII. Meta-ana-Dinitro-ortho-oxychinolin;

von

Ad. Claus und E. Dewitz.¹⁾

Wie in unserer Literatur schon wiederholt von verschiedenen Autoren hervorgehoben ist, bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf o-Oxychinolin (wie auf substituirte Abkömmlinge desselben) unter den verschiedensten Umständen mit Vorliebe sogleich das Dinitroderivat, und nur unter Anwendung ganz besonderer Vorsichtsmassregeln gelingt es nach den Untersuchungen Matteoschat's²⁾, daneben in geringen Mengen (viel schwieriger als beim Bromiren des o-Oxychinolins) auch ein Monosubstitutionsprodukt — nämlich das bei 173° schmelzende ana-Nitro-o-oxychinolin zu erhalten. Da dasselbe Dinitro-o-oxychinolin auch aus dem sogen. Loretin, der m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure, und anderen ana-m-Disubstitutionsderivaten³⁾ des o-Oxychinolins glatt und quantitativ durch Verdrängung der meta- und anaständigen Substituenten entsteht, — nach den neueren Untersuchungen von Dr. S. Baumann⁴⁾ aus dem Loretin sogar beim Kochen mit ganz verdünnter Salpetersäure quantitativ gebildet wird, so ist damit die meta-ana-Stellung für die beiden Nitrogruppen wohl schon überzeugend bewiesen. Der directe Beweis für diesestellungsbeziehung wird soeben von Hrn. Neugebauer durch Identificirung des durch Reduction aus der Dinitrooxyverbindung erhaltenen Diamidochinolins mit dem aus dem synthetischen m-ana-Dinitrochinolin⁵⁾ dargestellten Diamidoprodukt geführt.

¹⁾ Emil Dewitz, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1894.

²⁾ Vergl. Claus u. Howitz, dies. Journ. [2] 44, 448.

³⁾ Robert Giwartovsky, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1893. S. 69.

⁴⁾ Sigismund Baumann, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1895. S. 7.

⁵⁾ Claus u. Hartmann, dies. Journ. [2] 53, 208.

Das m-ana-Dinitro-o-oxychinolin wird am bequemsten nach der Vorschrift Neugebauer's durch Nitriren in Eisessiglösung aus dem Oxychinolin gewonnen. Beim Eingiessen der Reactionsflüssigkeit in die 10—15fache Menge kaltes Wasser erhält man dann das Dinitroprodukt direct rein in Form von gelben, krystallinischen Flocken. — Nach dem Trocknen bildet das so dargestellte Präparat ein feurig gelbes Krystallpulver, das beim Erhitzen auf dem Platinblech in der Flamme unter lebhafter Feuererscheinung verpufft, bei der Bestimmung des Schmelzpunktes in der Capillare dagegen etwa bei 276° beginnt sich braun zu färben und gegen 320° unter Aufschäumen vollständige Zersetzung erleidet. — In den gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln ist das Präparat unlöslich, von heissen Alkalien wird es zu den entsprechenden Salzen aufgelöst, die unter den geeigneten Umständen in fester Form ausgeschieden werden. Ebenso wird es von concentrirten Säuren gelöst, offenbar gleichfalls unter Bildung von Salzen; allein diese Salze, in denen das Dinitro-oxychinolin die Function der Base übernommen hat, können nicht in fester Form isolirt werden, beim Verdünnen mit Wasser scheiden sie die unveränderte Verbindung wieder ab, unter günstigen Umständen in glänzenden, dunkelgelben Krystallplättchen, so dass man diese Reaction namentlich mit Anwendung von concentrirter Salpetersäure am bequemsten benutzt, um nicht ganz reine Substanz durch Umkrystallisation zu reinigen.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_9H_5N_3O_6$:	1.	2.
N	17,88	18,1	17,7 %.

Das Kaliumsalz, $OK \cdot C_9H_4(NO_2)_2N + \frac{1}{2} H_2O$, fällt beim Erkalten der durch Kochen mit einem geringen Ueberschuss von Aetzkali erhaltenen gelben Lösung als Krystallpulver aus; durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser wird es in feinen Nadelchen von dunkelgelber Farbe erhalten. — Beim Erhitzen auf 150° im Trockenschrank erleidet die lufttrockne Substanz einen Gewichtsverlust, der $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser entspricht.

	Berechnet für $K \cdot C_9H_4N_3O_5 + \frac{1}{2} H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,19	3,09 %.
	Berechnet für $K \cdot C_9H_4N_3O_5$:	Gefunden:
K	14,28	14,06 %.

Das Natriumsalz, $\text{NaO} \cdot \text{C}_9\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{N} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, wird auf analoge Weise erhalten und liefert, aus vielem kochenden Wasser umkrystallisirt, ein orange- bis hellgelbes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, das gleichfalls $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthält.

Berechnet für $\text{NaC}_9\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
H_2O	3,39	3,48 %.

Das Ammoniumsalz entsteht schon direct beim Ueber-giessen des Dinitrooxychinolins mit conc. Ammoniak. Um die Salzbildung möglichst zu vervollständigen, thut man gut, einige Zeit mit überschüssigem Ammoniak zu erhitzen, man erhält dann ein grünlichgelbes Pulver, das unter dem Mikroskop deutlich krystallinische Structur erkennen lässt. — Beim Erhitzen im Trockenschrank beginnt es schon bei 120° zu sublimiren. Man kann es leicht vollständig sublimiren und erhält es dabei in Form eines gelbbraunen, kaum krystallinisch erscheinenden Pulvers.

Das Kupfersalz, $\text{Cu} \cdot (\text{O} \cdot \text{C}_9\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{N})_2 + \text{H}_2\text{O}$, entsteht glatt durch doppelte Umsetzung, wenn man die heisse, wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit heisser Kupfervitriollösung versetzt. Das Kupfersalz der oben gegebenen Zusammensetzung fällt dabei in hellgrünen Flocken aus, die nach dem Trocknen ein hellgrünes amorphes Pulver bilden, welches beim Erhitzen unter Zurücklassen einer voluminösen, verkohlten Masse heftig verpufft. Beim vorsichtigen Erwärmen auf 130° giebt es sein Molekül Wasser ab.

Berechnet für $(\text{C}_9\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_5)_2 \cdot \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
H_2O	3,28	3,19 %.
Berechnet für $(\text{C}_9\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_5)_2 \cdot \text{Cu}$:		Gefunden:
Cu	11,86	11,61 %.

Während hiernach Kupfersulfat in heisser, wässriger Lösung mit den Alkalisalzen des m-ana-Dinitro-o-oxychinolins unter normaler doppelter Umsetzung reagirt, konnte der entsprechende doppelte Austausch mit den folgenden anderen Metallsalzen in analoger Weise nicht erhalten werden, vielmehr ergeben diese Salze Ausscheidungen, welche einen Gehalt an beiden Metallen führen und ihrer Zusammensetzung nach als durch directe additionelle Verbindung gebildete Doppelsalze erscheinen.

Die Chlorbaryum-Verbindung:

fällt auf Zusatz einer verdünnten, wässrigen Chlorbaryum-Lösung zu der heissen Lösung des Dinitrooxychinolin-Kaliums in Wasser als eine zunächst gelatinöse, hellgelbe Masse aus, die bei anhaltendem Kochen allmählich in einen flockigen Niederschlag übergeht, der nach dem Filtriren und Auswaschen zu einer dünnen amorphen Schicht eintrocknet. — Beim Erhitzen im Trockenschrank auf 140° erleidet dieses Präparat durch Wasserabgabe einen Gewichtsverlust, der, mit dem in der entwässerten Substanz gefundenen Baryumgehalt in Relation gesetzt, zu der angegebenen Zusammensetzung führt.

Berechnet für $\text{KC}_9\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5 + 2\text{BaCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
$3\text{H}_2\text{O}$	7,27	7,69 %.
Berechnet für $\text{KC}_9\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5 + 2\text{BaCl}_2$:		Gefunden:
Ba	39,8	40,07 %.

Die Chlorcalcium-Verbindung:

wird unter den gleichen Umständen aus der Vermischung der beiden Salzlösungen als hellgelber, flockiger Niederschlag erhalten, der nach dem Trocknen ein gelbes Pulver bildet.

Berechnet für $\text{KC}_9\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5 + 2\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
$6\text{H}_2\text{O}$	17,91	18,11 %.
Berechnet für $\text{KC}_9\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5 + 2\text{CaCl}_2$:		Gefunden:
Ca	16,16	16,62 %.

Ähnliche Niederschläge werden mit Chlorstrontium und Chlormagnesium erhalten. Für beide wurde das Vorhandensein der beiden je entsprechenden Metalle constatirt, jedoch von der eingehenderen Untersuchung abgesehen.

Auch mit Quecksilberchloridlösungen erhält man beim Eingiessen derselben in die heisse Kaliumsalzlösung des Dinitrooxychinolins derartige Quecksilber und Kalium enthaltende, zunächst voluminöse, hellgelbe Niederschläge, die sich nach einigem Kochen zu etwas dunkler gefärbten Flocken zusammenballen. Allein diese Verbindung scheint nach einem ganz anderen Verhältniss zusammengesetzt zu sein und sich durch einen viel geringeren Gehalt an Quecksilberchlorid zu charakterisiren. Wenigstens fand Hr. Dewitz bei der Analyse in

einem solchen Präparat nur 13,7% Hg — einen Gehalt, der auf das Verhältniss:

hindeutet, insofern dem wasserfreien Doppelsalz dieser Zusammensetzung ein Gehalt von 14,6% Hg, unter Annahme von 4 Mol. H_2O aber ein Gehalt von 13,9% Hg entspricht.

Die Silbernitrat-Verbindung entspricht der einfachsten Zusammensetzung:

Sie scheidet sich beim Vermischen der heissen Lösungen zunächst als gelbe, gallertige Masse aus, die bei längerem Kochen flockig wird und im lufttrocknen Zustand ein gelbbraunes, amorphes Pulver bildet. — Beim Erhitzen im Trockenschrank auf 130° verlor das lufttrockne Präparat, offenbar mit eben beginnender Zersetzung, 2,09% an Gewicht — ein Verlust, der ziemlich genau $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O (= 1,99%) entspricht, in diesem Fall aber, da das Präparat nicht besonders getrocknet war, ebensogut etwas anhaftender Feuchtigkeit zuzuschreiben sein dürfte. — Die Metallbestimmung der bei 130° getrockneten Substanz liess finden:

Berechnet für $\text{KC}_9\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5 + \text{AgNO}_3$:		Gefunden:
Ag	24,3	24,4 %.

Die Bleinitratverbindung entsteht in entsprechender Weise auf Zusatz einer verdünnten Bleinitratlösung zu der kochenden Kalisalzlösung. Sie setzt sich ebenfalls aus gleichen Molekülen der beiden Salze zusammen, entsprechend der Formel:

Im lufttrocknen Zustand bildet sie einen gelben, pulverigen Niederschlag, der beim Trocknen im Luftbad bei 130° einen etwa $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser entsprechenden Gewichtsverlust ergab, ohne sonst Veränderung zu erleiden. — Das so getrocknete Präparat ergab bei der Metallbestimmung:

Berechnet für $\text{KC}_9\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:		Gefunden:
Pb	33,83	33,75 %.

Die Versuche, den Alkalisalzen des Dinitro-o-oxychinolins entsprechende Alkyllderivate, also Ester darzustellen, haben bis jetzt zu dem gewünschten Resultate nicht geführt. — Da die Untersuchungen noch nicht ganz aufgegeben sind, beschränken

wir uns zunächst auf eine kurze Zusammenstellung unserer bisherigen, wie gesagt, nur von negativem Erfolg begleiteten Erfahrungen.

Erhitzt man das freie Dinitrooxychinolin mit Kalihydrat, Methylalkohol und Jodmethyl im geschlossenen Gefäß, so scheint erst über 120° eine Umsetzung einzutreten. Nach einigem Erhitzen auf 130° ist dieselbe erfolgt, aber offenbar nicht in der gewünschten Weise, denn das erkaltete Rohr zeigt beim Öffnen starken Druck und entwickelt unverkennbar den Geruch von Methylaminen, so dass wohl die Nitrogruppen von dem alkoholischen Kali in Mitleidenschaft gezogen sind. — Vermeidet man einen jeden Ueberschuss von Alkali, indem man das reine Kaliumsalz mit Jodmethyl unter Zusatz von Benzol oder Methylalkohol zur Reaction bringt, so tritt auch beim Erhitzen über 150° im geschlossenen Rohr die Umsetzung nicht ein. Auch nach längerem Erhitzen wird das Kaliumsalz des Dinitrooxychinolins im Wesentlichen ganz unverändert wieder erhalten. Aehnlich ist es, wenn man die oben beschriebene Silbernitrat-Verbindung des Kalium-dinitrooxychinolates der gleichen Behandlung unterwirft. — Bei einem Versuch endlich, der unter Anwendung einer noch nicht näher untersuchten Verbindung des Kaliumsalzes mit Silbersulfat angestellt war, schien ein günstigeres Resultat gewonnen, allein bei näherer Untersuchung zeigten die beim Erwärmen sich entwickelnden Joddämpfe, dass auch hier andere Umsetzungen vor sich gegangen waren. Ein esterartiges Produkt konnte auch in diesem Fall nicht isolirt werden.

Salze des Dinitrooxychinolins mit Mineralsäuren existiren, wie schon oben erwähnt, nur solange die letzteren in grossem Ueberschuss und im concentrirten Zustand vorhanden sind, in fester Form lassen sich diese Salze also nicht isoliren. Dagegen hofften wir aus den Lösungen des Dinitrooxychinolins in concentrirten Säuren vielleicht additionelle Verbindungen solcher Salze mit Metallsalzen derselben Säuren als schwer lösliche Doppelsalze abscheiden zu können, und das scheint uns in der That mit Quecksilberchlorid gelungen zu sein. Versetzt man eine Auflösung des Dinitrooxychinolins in conc. Salzsäure mit einer ebensolchen salzsauren Quecksilberchloridlösung, beide so concentrirt, wie sie sich eben herstellen lassen, so tritt noch

keine Ausscheidung ein, erst wenn man die gemischte Lösung — so wie wir sie erhalten hatten — etwa auf $\frac{1}{3}$ ihres Volums eindampft, dann erhält man die Abscheidung eines gelbweissen Krystallbreies, in welchem ein solches salzsaures Dinitrooxychinolin-Quecksilberchlorid als Doppelsalz vorliegen dürfte — die genauere Untersuchung muss noch vorbehalten bleiben.

Uebrigens auch die Platinchlorid-Doppelverbindung, welche das Dinitrooxychinolin zu bilden vermag, ist, soweit unsere Untersuchungen übersehen lassen, nicht nach der gewöhnlichen Schablone der Chloroplatinate zusammengesetzt, sie scheint auch nur als saures Chloroplatinat, also wenn man so will, nur unter der Gegenwart von freier Platinchloridchlorwasserstoffsäure bestehen zu können. — Wendet man nicht Auflösungen des Dinitrooxychinolins sowohl, wie des Platinchlorids in rauchender Salzsäure an, so erhält man stets Ausscheidungen von wechselnder Zusammensetzung, in denen dissociirte Base in grösseren oder geringeren Mengen enthalten ist. Erst aus dem Gemisch der heissen Lösungen der beiden Componenten in rauchender Salzsäure konnte eine Ausscheidung in dunkelgelben, glänzenden Krystallblättchen erhalten werden, welche constante Zusammensetzung ergab. Natürlich kann nur mit kalter, rauchender Salzsäure ausgewaschen werden; das dann nach dem vorsichtigen Trocknen erhaltene Präparat verlor beim Erhitzen auf 180° nichts an Gewicht und liess bei der Platinbestimmung einen Platingehalt finden, der auf folgende Zusammensetzung hinweist:

Berechnet:
Pt 30,12

Gefunden:
30,47 %.

m-ana-Diamido-o-oxychinolin:

Die Reduction der beiden Nitrogruppen im Dinitrooxychinolin geht leicht und glatt mit der berechneten Menge Zinnchlorür am besten in concentrirter Salzsäure vor sich. Die

zur Reduction bestimmte Substanz wird mit der genügenden Menge Salzsäure, so dass sich ein Theil löst, auf dem Dampfbad erhitzt und dann die kochendheisse Salzsäurelösung des Zinnchlorürs allmählich zugegeben. Dabei tritt unter Annahme einer tiefrothen Färbung lebhafte Reaction und bedeutende Wärmeentwicklung ein, so dass, wenn man nun das Erhitzen unterbricht und die Reactionsmasse sich selbst überlässt, nach dem Erkalten die Reduction beendigt ist. — Einerlei, ob dabei die Ausscheidung von Zinndoppelsalz stattgefunden hat oder nicht, man verdünnt die ganze Reactionsmasse am besten recht stark mit Wasser und fällt durch Einleiten eines kräftigen Schwefelwasserstoffstromes bei Wasserbadtemperatur das Zinn als Schwefelzinn aus. Ein Versuch, das Zinndoppelsalz mit Alkali zu zersetzen und das in dieser Weise abgeschiedene Amidoprodukt durch Destillation mit Wasserdampf zu gewinnen, lehrte, dass auf diesem Wege nicht verfahren werden kann, da dabei ein lebhafter Ammoniakgeruch entwickelt wird, also offenbar tiefergehende Zersetzung erfolgt. Bei dieser Zerlegung der Zinnverbindung mit Schwefelwasserstoff ist nur dafür zu sorgen, dass nach dem Filtriren des Schwefelzinns die salzsaure Lösung des Amidoproduktes nicht mehr lange mit dem überschüssigen Schwefelwasserstoff, namentlich nicht in der Kälte in Berührung bleibt. Dampft man aber, indem man immer nur kleinere Rationen mit einem recht starken Gasstrom auf einmal bearbeitet, jedesmal das Filtrat vom Schwefelzinn ungesäumt und genügend ein, so erhält man aus diesen Lösungen das salzsaure Salz des gebildeten Reduktionsproduktes in guter Ausbeute und sofort rein in prachtvoll glänzenden, scharlachrothen Krystallnadeln. Allerdings machten wir die anfangs auffallende Beobachtung, dass unter Umständen neben, resp. an Stelle dieser feurigrothen Krystalle dunkelbraune Krystallausscheidungen mit schönem Metallglanz auftreten, welche noch des Trocknens und Umkrystallisiren aus Wasser bedürfen, um dann ebenfalls die rothen Krystalle im reinen Zustand zu liefern. Wie Hr. Neugebauer neuerdings festgestellt hat, sind diese dunkelbraunen, metallglänzenden Krystallnadeln nichts anderes, als ein salzsäurereicheres Salz des m-ana-Diamido-oxychinolins, nämlich das Salz mit 3 Mol. Salzsäure (Anal. 1), von denen eines sehr locker (vielleicht nur als Krystall-Salz-

säure?) gebunden ist und schon beim Erwärmen auf 80° entweicht. Und wie hierbei die braunen Krystalle in die feurig-rothen mit nur 2 Mol. Salzsäure übergehen, so lassen sich auch die letzteren einfach wieder in die dunkelbraunen (Anal. 2) überführen dadurch, dass man sie in nicht zu verdünnter Salzsäure auflöst und die dabei erhaltene dunkle Lösung krystallisiren lässt.

Bei der Analyse der braunen Krystalle, die nur lufttrocken und nicht unter Temperaturerhöhung getrocknet waren, erhielt Hr. Neugebauer folgende Resultate.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_9H_9N_3O \cdot 3HCl$:	1.	2.
Cl	37,43	37,30	36,66 %.

Nach dem Trocknen bei 120° , resp. bei 80° ergaben andere Proben des nämlichen Präparates bei der Chlorbestimmung:

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_9H_9N_3O \cdot 2HCl$:	1.	2.
Cl	28,64	28,79	28,77 % ,

während Dewitz bei der Analyse der direct aus der weiter eingedampften Reactionsflüssigkeit erhaltenen rothen Krystalle zu folgenden Zahlen gelangte:

	Berechnet für $C_9H_9N_3O \cdot 2HCl$:	Gefunden:
N	16,94	17,23 %
Cl'	28,64	28,87 „.

Wird das Salz zur Schmelzpunktsbestimmung in der Capillare erhitzt, so färbt es sich gegen 300° schwarz und zersetzt sich dann unter lebhaftem Aufschäumen.

Wie bei den zahlreichen, im hiesigen Laboratorium untersuchten monoamidirten Derivaten des Chinolins wiederholt hervorgehoben ist, functioniren diese Amidochinoline in ihren beständigen Verbindungen allgemein nur als einwerthige Basen und bilden z. B. sämmtlich, soweit bis jetzt untersucht, nur mit einem Mol. Salzsäure beständige Salze, wie denn auch von ihnen allen ohne Ausnahme allein solche Platindoppelsalze erhalten werden können, in denen auf 1 Mol. Platinchlorid 2 Mol. Amidochinolin enthalten sind. Sicher und auf analytischer Grundlage ist bis jetzt überhaupt nur für ein Monoamidoderivat des Chinolins ein derartiges Salz mit 2 Mol. Salzsäure constatirt worden. Das gilt bemerkenswerther Weise

für das von Claus und Schedler¹⁾ beschriebene p-Chlor-o-amidochinolin, während von dem einfachen (nicht halogenisirten) o-Amidochinolin ein solches (neutrales?) Salz nicht dargestellt werden konnte. Uebrigens geben die rothen Krystalle des zweifach salzsauren p-Chlor-o-amidochinolins beim Auswaschen mit Wasser sofort das zweite Molekül Säure unter Uebergang in die beständigen gelben Nadeln des gewöhnlichen Salzes ab und ebenso wird auch nur das Chloroplatinat des einfach salzsauren Salzes — also mit 2 Mol. Chloramidochinolin erhalten.

Da übrigens alle die untersuchten, eine Amidogruppe enthaltenden Derivate des Chinolins auch nur 1 Mol. Halogenalkyl addiren, und da diese Alkylate ihren Reactionen nach unverkennbar den Charakter von Chinolinalkylaten besitzen, d. h. also das Halogenalkyl-Molekül zweifellos an den Chinolinstickstoff addirt haben, so ist wohl weiter der Schluss gerechtfertigt, dass auch für die Bildung der einfachen Salze, z. B. mit einem Mol. Salzsäure, nur das Ringstickstoffatom der Amidochinoline als die basischen Eigenschaften der Verbindung repräsentirender Bestandtheil zur Geltung kommt, während die Amidogruppe in dieser Hinsicht keine Function ausübt, oder wenigstens zurücktritt.

In dem oben beschriebenen m-ana-Diamido-o-oxychinolin scheint das Letztere für eine der beiden Amidogruppen, wenigstens in ähnlicher Weise, zuzutreffen, während der zweite Amidorest seine basischen Eigenschaften wieder ganz zur Geltung bringt. Welcher der beiden Amidogruppen die erstere und welcher die letztere Function zuzuschreiben ist, das wird natürlich nicht so ohne Weiteres zu entscheiden sein, das ist jedoch auch zunächst von untergeordneterer Bedeutung und es genügt, hier hinzuzufügen, dass sich auch für andere einfache Diamidoderivate des Chinolins und für ein Triamidochinolin herausgestellt hat, dass die ersteren zur Bildung ihrer beständigen Salze als zweisäurige Basen functioniren, das letztere als dreisäurige Base seine Salze bildet; dass also immer eine Amidogruppe mehr oder weniger ihre Basicität einbüsst — in gewissem Sinn analog, wie auch im Harnstoff etc. nur einer der zwei Amidoreste seine basische Function zum Effect bringt.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 49, 369 ff.

Was die Halogenalkyl-Addition des m-ana-Diamido-o-oxychinolins, ebenso wie die der Diamido- und Triamido-Chinoline anbetrifft, so muss deren nähere Untersuchung noch vorbehalten bleiben.

Das Platindoppelsalz:

wird am besten erhalten, indem man die Auflösung des salzsauren Salzes in Alkohol mit einer Lösung von Platinchlorid in Salzsäure versetzt. Das Doppelsalz fällt dann als dunkelrothes, kaum krystallinisches Pulver aus, das im lufttrocknen Zustand eine mehr braunviolette Färbung zeigt.

In dieser Form zur Analyse gebracht, erleidet es nach und nach beim Trocknen bis zu 130° einen Gewichtsverlust von $3,02\%$, was ziemlich genau der Abgabe von 1 Mol. Wasser ($= 2,99\%$) entspricht. Das getrocknete Präparat ergab bei der Platinbestimmung Zahlen, die genau auf die oben gegebene Zusammensetzung stimmen, nach der die Base zweiwerthig functionirt und mit H_2PtCl_6 verbunden ist.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_4\text{N}_3\text{O} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$:	Gefunden:
Pt	33,23	33,42 %.

Ob das Chloroplatinat immer nach diesem Schema zusammengesetzt erhalten wird, oder ob es gelingt, auch Doppelsalze von anderer Zusammensetzung darzustellen, auch darüber sind von Hrn. Neugebauer die Untersuchungen wieder aufgenommen.

Die Abscheidung der freien m-ana-Diamido-o-oxychinolin-Base gelingt nicht durch einfache Fällung der Salzlösungen mit Natriumcarbonat, da die Base in Wasser ziemlich löslich ist und beim Concentriren solcher Lösungen Verharzung eintritt. Auch der Versuch, sie durch Extraction mit Aether aufzunehmen, führte zu keinem befriedigenden Ergebniss und noch die empfehlenswerthe von uns aufgefunden, allerdings auch nur recht geringe Ausbeute gebende Methode, die freie Base in isolirter Form rein zu erhalten, besteht darin, dass man die nicht zu verdünnte Lösung des salzsauren Salzes mit einem geringen Ueberschuss von Natriumcarbonat versetzt, mit Chloroform ausschüttelt und sodann die getrennte und entwässerte Chloroformlösung nach Zusatz von Petroläther durch langsame Verdunstung zur Krystallisation bringt. Man erhält

so das Diamidooxychinolin in Form eines eigenthümlich matt-hellroth gefärbten Krystallpulvers, das unter Aufschäumen schmilzt und Zersetzung erleidet. Die Base ist, wie gesagt, in Wasser und in den meisten üblichen Lösungsmitteln löslich. — Die Stickstoffbestimmung führte zu folgendem Resultat.

	Berechnet für $C_9H_9N_3O$:	Gefunden:
N	24,00	24,42 $\frac{0}{10}$.

Die Acetylverbindung:

welche, entsprechend der vorstehenden Formel, die beiden Acetylreste zweifellos in die beiden Amidogruppen aufgenommen hat, wird durch Kochen der freien Base mit Essigsäureanhydrid erhalten. Beim Eingiesen der erkalteten Reaktionsmasse in Wasser scheidet sich die neue Verbindung in gelben Krystallmassen ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schön hellgelbe, seideglänzende Nadeln verwandelt werden. — Dieselben schmelzen bei 240° unter Zersetzung und Aufschäumen. Ihre Verbrennung ergab folgendes Resultat.

	Berechnet für $C_9H_7N_3O \cdot (C_2H_3O)_2$:	Gefunden:
C	60,23	60,19 %
H	5,02	5,46 „.

Nach einer neueren Angabe des Hrn. Neugebauer erhält man die Verbindung bequemer und in besserer Ausbeute direct aus dem salzsauren Salz der Diamidooxybase, wenn man dieses nach dem Zusammenreiben mit entwässertem Natriumacetat der Einwirkung von Essigsäureanhydrid unterwirft. Man vermeidet hierbei die Verluste durch Verharzung, welche immer mit der Abscheidung der freien Base verbunden sind.

Die Benzoylverbindung, $C_9H_7N_3O \cdot (CO \cdot C_6H_5)_2$, entsteht, wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes nach Zugabe der nöthigen Menge Alkali mit Benzoylchlorid schüttelt. Die in hellgelben Klümpchen abgeschiedene, nach

544 Claus u. Dewitz: Meta-ana-Dinitro-ortho-oxychinolin.

dem Trocknen ein gelbgraues Pulver bildende Verbindung krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in zarten, gelben Nadelchen, die bei 263°—264° schmelzen und unzersetzt sublimirbar sind. — Die Verbrennung führte zu folgenden Zahlen.

	Berechnet für $C_9H_7N_3O \cdot (C_7H_5O)_2$:	Gefunden:
C	72,06	71,82 %
H	4,5	5,06 „

Reduction des m-ana-Diamido-o-oxychinolins durch Jodwasserstoff.

Wird das salzsaure Salz des Diamidooxychinolins mit verdünnter Jodwasserstoffsäure übergossen und nach Zusatz von etwas Jod und amorphem Phosphor die Lösung 3—4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, so vollzieht sich die Reduction der Hydroxylgruppe glatt und vollkommen und beim Krystallisiren der abfiltrirten sauren, braunen Reaktionsflüssigkeiten scheidet sich das jodwasserstoffsäure Salz des gebildeten m-ana-Diamidochinolins in bald mehr dunkelbraunen, bald mehr rothen Krystallen aus. — Offenbar hängt es auch hier von der Concentration und der sauren Reaction der Flüssigkeit ab, ob das eine oder das andere vorwiegt, und auch hier sind wohl unzweifelhaft die dunkleren, unter Umständen geradezu schwarz erscheinenden Krystallaggregate das Salz mit 3 Mol. Jodwasserstoff, während die schön hochrothen Krystalle das Salz mit 2 Mol. Säure sind. Die genauere Untersuchung hat Neugebauer noch nicht beendigt. Wir haben früher nur soviel constatirt, dass die ersteren nach dem Trocknen und bei wiederholtem Umkrystallisiren in die letzteren übergehen, und dass man schliesslich immer dieselben rothen, in Alkohol wie in Wasser löslichen Krystallnadeln vom Schmelzp. 215°—216° erhält, deren Analyse die folgende Zusammensetzung ergibt:

	Berechnet:	Gefunden:
C	26,02	25,87 %
H	2,65	2,94 „
N	10,12	10,37 „
J	61,21	61,45 „.

Von diesem Diamidochinolin haben wir zunächst noch das

Platindoppelsalz: $C_9H_6(NH_2)_2N \cdot 2HCl \cdot PtCl_6$, dargestellt, und zwar ist uns das gelungen direct aus dem jodwasserstoffsäuren Salz, ohne die Base aus demselben zu isoliren, indem wir die mit Thierkohle gekochte alkoholische Lösung des Hydrojodats zunächst mit einem Tropfen Platinchlorid versetzten und dann die von dem hierdurch erzeugten Niederschlag abfiltrirte Lösung mit einer ganz concentrirten Lösung von Platinchlorid in concentrirter Salzsäure fällten.

Man erhält das Salz so in Form einer dunkelrothen, mehr bräunlichen, pulverigen Ausscheidung, die beim Erhitzen im Trockenschrank auf 130° einen Gewichtsverlust von $1,8\%$ — vielleicht $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser = $1,6\%$ entsprechend? — ergab und beim Erhitzen in der Capillare bei 320° noch nicht geschmolzen ist. — Die Analyse der getrockneten (bei 130°) Substanz ergab die folgende Zahl:

	Berechnet für $C_9H_6N_3 \cdot H_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	34,15	34,5 %.

Wie schon vorher erwähnt, bin ich in Gemeinschaft mit Hrn. Neugebauer¹⁾ noch damit beschäftigt, die Identität dieses Diamidochinolins mit der durch Reduction aus dem synthetischen m-ana-Dinitrochinolin entstehenden Diamidoverbindung experimentell zu constatiren und so auch noch von dieser Seite her für die beschriebenen Derivate des o-Oxychinolins den Stellungsnachweis zu bestätigen.

In gleicher Weise sind wir gegenwärtig auch noch damit beschäftigt, die directe Reduction des Dinitrooxychinolins durch Jodwasserstoff eingehender und im Einzelnen zu studiren. — Denn haben die von mir und Dewitz bereits ausgeführten Untersuchungen in dieser Richtung ergeben, dass zunächst, oder wenigstens zunächst mit einer Nitrogruppe, immer das

¹⁾ Siehe oben S. 532.

Hydroxyl zuerst reducirt wird, so scheint das von Dewitz in seiner Dissertation (S. 28 ff.) beschriebene intermediäre Nitroamidochinolin nur unter bestimmten Umständen zu entstehen und nicht immer mit Sicherheit erhalten werden zu können. — Wie wir nach unseren neueren Versuchen kaum bezweifeln können, entsteht bei der erschöpfenden Einwirkung von genügend concentrirtem Jodwasserstoff auch in diesem Fall das oben beschriebene Diamidochinolin, und vielleicht gelingt es auch, andererseits durch richtige Beschränkung der Einwirkung des Jodwasserstoffs allein die Hydroxylgruppe zu reduciren, ohne eine Nitrogruppe in Mitleidenschaft zu ziehen, und also direct als erstes Reductionsprodukt das m-ana-Dinitrochinolin zu isoliren.

Einwirkung von Ammoniak auf m-ana-Dinitro-o-oxychinolin.

Musste sich mit dem Nachweis der m-ana-Beziehung für die beiden Nitrogruppen im Dinitrooxychinolin, d. h. mit dem Nachweis, dass diese gegenüber dem Hydroxylrest die o- und p-Stellung am Benzolring einnehmen, die Frage nahe legen, ob die für die letzteren Stellungsbeziehungen von Nitro- und Hydroxyl-Gruppen am einfachen Benzolkern festgestellten Regelmässigkeiten betreffs der Reactionsfähigkeiten der Hydroxylgruppe sich nicht auch in dem Verhalten unseres o-Oxychinolinderivates geltend machte, so hat diese Vermuthung in der Reaction unserer Verbindung mit Ammoniak sofort ihre vollkommene Bestätigung gefunden. Es genügt in der That, die Verbindung mit einem Ueberschuss von concentrirtem Ammoniak unter Zusatz einer kleinen Menge Alkohol im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden lang auf 180° zu erhitzen, um den Austausch des Hydroxylrestes gegen den Amidrest vollständig zu bewirken.

In den erkalteten Rohren hat sich die neugebildete Substanz

in Gestalt bräunlicher Krystallmassen abgeschieden, die in Wasser unlöslich, aus Alkohol, Chloroform, Aether, Ligroin, am besten aus Benzol umzukrystallisiren sind und nach dem Reinigen schöne hellgelbe Krystallnadeln liefern. Dieselben lösen sich auch in Mineralsäuren und in Eisessig, zeigen beim Abglühen auf dem Platinblech lebhaftere Feuerscheinung und schmelzen in der Capillare bei 187° — 188° .

Die Analyse liess den folgenden Gehalt an Stickstoff constatiren:

	Berechnet für $C_9H_4(NH_2)(NO_2)_3N$:	Gefunden:
N	23,93	23,23 %.

Bemerkenswerther Weise liefert dieses o-Amidoderivat mit den Mineralsäuren keine Salze, sondern scheidet sich aus der Auflösung in concentrirter Salzsäure, z. B. auf Zusatz von Wasser wieder unverändert aus. Ja, die Verbindung hat mit dem Eintritt der Amidogruppe in die o-Stellung für Hydroxyl ihre basischen Eigenschaften so weit verloren, dass sie nicht einmal mehr ein Platindoppelsalz zu bilden vermag.

Auch die Diazotirung der Amidogruppe scheint nach vorläufigen, übrigens auch noch nicht abgeschlossenen Versuchen nicht erreichbar zu sein.

Dagegen gelingt die Reduction der beiden Nitrogruppen durch Zinnchlorür und Salzsäure leicht und glatt, und man erhält in vorzüglicher Ausbeute das

beim Eindunstenlassen seiner mit Petroläther versetzten Chloroformlösung in Form rothbrauner bis schwarzer, glänzender Krystallausscheidungen, welche bei 350° noch nicht schmelzen.

Die Analyse ergab folgenden Stickstoffgehalt.

	Berechnet für $C_9H_4(NH_2)_3N$:	Gefunden:
N	32,18	32,40 %.

Das salzsaure Salz: $C_9H_4(NH_2)_3N \cdot 3HCl$, wird beim Eindampfen der entzintten und vom Schwefelwasserstoff befreiten, salzsauren Reduktionsflüssigkeiten als in Wasser leicht lösliche,

548 Vaubel: Zur Kenntn. des Dehydrothiotoluidins etc.

nahezu schwarz gefärbte, glänzende Krystallausscheidung erhalten.

Es seien für diese Verbindung hier nur noch die folgenden analytischen Bestimmungen angeführt.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4 \cdot 3HCl$:	Gefunden:
N	19,75	19,96 %
Cl	37,56	37,21 „.

Die weiteren, ebenso interessanten wie wichtigen Fragen nach basischeren Salzen dieser event. vierwerthigen Base, nach der Zusammensetzung ihres Chloroplatinats, nach den Additionsprodukten mit Halogenalkylen, nach ihrer Diazotirbarkeit u. s. w. bilden schon seit einiger Zeit den Gegenstand unseres Studiums und sollen in einer folgenden Abhandlung näher discutirt werden.

Freiburg i. B., im Juni 1896.

Zur Kenntniss des Dehydrothiotoluidins und der Primulinbase;

von
W. Vaubel.

Durch meine Untersuchungen über das Verhalten von Benzolderivaten gegen nascirendes Brom bin ich auch dazu geführt worden, das Dehydrothiotoluidin und das Primulin in dieser Beziehung zu bearbeiten.

Das Dehydrothiotoluidin, dem nach den Untersuchungen von P. Jacobson¹⁾, Gattermann²⁾, Pfizinger und Gattermann³⁾ folgende Constitution

zukommt, vermag in Folge der Anwesenheit der Amidogruppe und zweier unbesetzten o-Stellungen zwei Atome Brom aufzunehmen. Thatsächlich entsprach auch das Dehydrothiotoluidin diesen Voraussetzungen, so dass also die Gruppe

¹⁾ Ber. 22, 330.

²⁾ Das. S. 424.

³⁾ Das. S. 1067 u. 1372.