Über Nitrochinolone und Nitrocarbostyryle;

von

H. Decker und A. Stavropoulos.

(Schluss.)¹⁾

8-Nitro-1-Methylchinolon.²⁾

Wie der Eine von uns in den Berichten³⁾ kurz mitteilte, lassen sich die bisher unzugänglichen 8-Nitrochinolinmethylium-salze durch Addition von Methylsulfat an ortho-Nitrochinolin leicht gewinnen. Das auf diesem Wege dargestellte methylschwefelsaure Salz wurde nach der bekannten Reaktion mit alkalischer Ferricyankalilösung zu 8-NO₂-1-CH₃-2-Chinolon oxydiert. Wir erhielten es als einen Körper, der etwas in seinen Eigenschaften von dem früher auf anderem Wege gewonnenen abweicht. Der Vergleich mit den alten Präparaten zeigte aber, daß sowohl aus dem sog. (δ) als auch dem sog. (z)-Nitrocarbostyryl sich dasselbe Nitromethylechinolon vom Schmelzpunkt 133°—134° isolieren läßt und es ist wohl anzunehmen, daß diese aus 1-Bromchinolin gewonnenen Präparate nicht den genügenden Grad von Reinheit besessen haben, wahrscheinlich eine Beimengung von Isomeren enthielten.

Wir haben den Körper in größeren Mengen aus vollkommen reinem o-Nitrochinolin dargestellt und den erwähnten Schmelzpunkt gefunden. Aus Benzol und Alkohol, in denen er nicht zu schwer löslich ist, kristallisiert er in gelben Nadeln. Aus wäßrigem Alkohol erhält man stets Kristalle von niedrigerem Schmelzpunkt, was vielleicht auch teilweise die früheren Beobachtungen erklärt.

0,2456 g gaben 0,5328 g CO₂ und 0,0846 g H₂O.

0,2144 g gaben 25 cm³ N; b = 723 mm; t = 17°.

	Berechnet für C ₁₀ H ₈ O ₃ N ₂ :	Gefunden:
C	58,83	59,13 %
H	3,92	3,83 „
N	13,18	13,06 „.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 64, 85; 65, 300.

²⁾ Zahlenbezeichnung nach Beilsteins Handb. ³⁾ Ber. 36, Heft 1.

2-Clor-8-Nitrochinolin,

Diese Verbindung entsteht in guter Ausbeute nach der von O. Fischer angegebenen Methode mittels Phosphor-pentachlorid aus dem Nitromethylchinolon. Sie ist leicht in Benzol und Chloroform, viel schwerer in Alkohol löslich, und kristallisiert aus letzterem Lösungsmittel in charakteristischen sichelförmigen, zu Büscheln vereinigten Aggregaten aus, denen der Schmelzp. 152° (Normalthermometer) zukommt.

0,1714 g gaben 0,3258 g CO_2 und 0,0388 g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$:	Gefunden:
C	51,79	51,83 %
H	2,39	2,51 „

Wir hofften von diesem Chlor-Nitrochinolin aus zu einem 8-Nitrocarbostyryl von größerer Reinheit zu gelangen, als es der eine von uns früher¹⁾ in Händen hatte, und so den Widerspruch zwischen den von Miller und Kinkelin angegebenen Schmelzp. 168° und dem früher gefundenen 163° zu heben; allein wir haben nur den letzteren bestätigt gefunden. Das Nitrocarbostyryl entsteht nach 10 Minuten langem Kochen der Chlorverbindung mit Salzsäure und fällt nach Abkühlen in Form eines hübsch kristallisierenden salzsauren Salzes aus. Der eine von uns hat für diese auffallende Beweglichkeit des in Stellung —2— befindlichen Halogens schon früher die Erklärung gegeben, indem er als Ursache die negative Natur des Stickstoffs im Ringe annahm, die noch durch die salzbildende Salzsäure verstärkt wird.

8-Nitro-1-Äthylchinolon.

Aus dem so gewonnenen Nitrocarbostyryl haben wir durch Verwandeln desselben in trockenes Natronsalz und 4—5 stündiges Erwärmen mit Jodäthyl auf 150° den Äthyllactamäther gewonnen. Auch in diesem Falle fanden wir einen abweichenden Schmelzp. 87° . In Benzol ist die Verbindung zerfließlich,

¹⁾ Zur Kenntniss des sog. (γ)-Bromchinolins, dies. Journ. [2] 45, 52.

sie wurde aus Petroläther kristallisiert (hellgelbe glänzende Schüppchen.)

0,1392 g gaben 0,3076 g CO_2 und 0,0554 g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$:	Gefunden:
C	60,55	60,26 %
H	4,58	4,42 „

2,8-Tribromchinolin.

Behandelt man das 8-Nitromethylchinolon mit einem Überschuß von Bromphosphor bei 150° , so ist das Hauptprodukt der Reaktion ein Tribromchinolin, das leicht isoliert werden kann, da es in Alkohol schwer löslich, in Benzol dagegen leicht löslich ist. Aus letzterem kristallisiert es in großen wohl ausgebildeten Tafeln vom Schmelzp. 165° (Norm. Therm.)

0,1492 g gaben nach der Kalkmethode und Überführung des AgBr in AgCl 0,1746 g AgCl .

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_3\text{N}$:	Gefunden:
Br	65,55	65,40 %

8-Dibromcarbostyryl.

Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure wechselt das Tribromchinolin mit Leichtigkeit die 2-Bromgruppe gegen die Oxygruppe aus und es entsteht das entsprechende Bromcarbostyryl, das aus Alkohol sich in Nadeln vom Schmelzp. 188° ausscheidet. In verdünnten Alkalien ist es leicht löslich, konzentrierte fällen das Alkalisalz in schwach gelb gefärbten Würfeln aus.

8-Dinitro-2-Methylchonolon.

Diese Verbindung entsteht, wenn man 8-Nitromethylchinolon in der Kälte mit Schwefelsäure und der berechneten Menge Salpeter nitriert. Sie ist in Alkohol nicht zu schwer löslich und bildet kleine gelbliche Kristalle vom Schmelzpunkt 208° (N. T.)

0,1632 g gaben 2918 g CO_2 und 0,0422 g H_2O .

0,1206 g gaben 18 ccm N ; $b = 732$ mm; $t = 13^\circ$.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_5$:	Gefunden:
C	48,19	48,75 %
H	2,42	2,26 „
N	16,91	17,16 „

8,6-Trinitro-2-Methylchinolon.

Am besten nitriert man mit möglichst konzentrierter Salpetersäure einige Stunden lang auf dem Wasserbade. Das entstandene Trinitroprodukt besitzt die Eigenschaften des früher beschriebenen aus 6-Nitro-2-methylchinolon erhaltenen Derivates.¹⁾ Den Schmelzpunkt beider Präparate fand ich am selben Normalthermometer zu 214° — 215° und ein aus gleichen Teilen hergestelltes Gemisch zeigte keine Schmelzpunkt-erniedrigung. Es ist also damit bewiesen, daß beim Nitrieren des 8-Nitrochinolons eine Nitrogruppe in 6-Stellung und beim Nitrieren des 6-Nitrochinolons eine in 8-Stellung geht, in Übereinstimmung mit den früher entwickelten Ansichten.

Die Analyse des aus 6-Nitrochinolon gewonnenen Körpers ergab folgendes.

0,2114 g gaben 0,3164 g CO_2 und 0,0408 g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_7$:	Gefunden:
C	40,81	40,84 %
H	2,06	2,14 „

Genf, Universitätslaboratorium.

Notiz über eine mögliche Darstellungsweise organischer Schwefelverbindungen;

von

Alwin Mittasch.

Gelegentlich eines — resultatlos verlaufenen — Versuches, die Verbindung $\text{Ni}(\text{CS})_4$ herzustellen, habe ich eine Beobachtung gemacht, über die ich in der vorhandenen Literatur keine Mitteilung gefunden habe und die mir wichtig genug erscheint, sie an dieser Stelle zu veröffentlichen.

¹⁾ Es kristallisiert wie jenes aus Benzol bald mit, bald ohne Kristallbenzol.