

**359. Herman Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen. Nitrierung von Chinolinalkyliumsalzen.**

[7. Mittheilung.]

(Eingegangen am 18. Juli.)

In der zweiten Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich einige Chinolinderivate zusammengestellt, die sämmtlich in der Ortho-Stellung durch eine Gruppe substituirt sind und kein Jodmethyl zu addiren im Stande sind. Es erscheint dieses Verhalten heute als ein Specialfall der von Emil Fischer und A. Windaus<sup>2)</sup> vor Kurzem in umfassender Weise nachgewiesenen Gesetzmässigkeit im Verhalten der aromatischen tertiären Amine mit substituierter Ortho-Stellung zu Jodmethyl. Chinolinderivate erscheinen hierbei vollkommen den in den beiden Ortho-Stellungen substituirten tertiären Anilinderivaten analog. Auch ist es in der Chinolinreihe möglich, eine quantitative Bestimmung von Isomeren in einem Gemisch vermittelst Behandlung mit Jodmethyl durchzuführen.

In Uebereinstimmung damit sind die *o*-Nitro-Chinolinjodalkylate in directer Weise durch Addition nicht zu erhalten, und wir wissen nicht, ob sie überhaupt existenzfähig sind. Von diesem Standpunkte aus schien es interessant, das Verhalten der Chinolinalkyliumsalze gegen Salpetersäure daraufhin zu prüfen, ob sich die von Claus ausgesprochene Hoffnung, dass man auf diesem Wege Orthonitroverbindungen erhalten könne, bestätigen wird.

Die Jodalkylate selbst eignen sich natürlich nicht zur Nitrierung, ebenso ist ihre Umsetzung mit Blei- oder Silber-Nitrat nicht zu empfehlen, wegen der Bildung schwer löslicher Doppelsalze. Um zu dem Nitrat zu gelangen, schied ich im Scheidetrichter unter einer Benzolschicht die freie Base aus der Lösung des Jodids aus, und nahm sie, nachdem sie in die Benzollösung übergegangen war, wiederum mit verdünnter Salpetersäure auf. Es ist hierbei jede Temperaturerhöhung zu vermeiden, da die Base selbst unter Eiskühlung den Sauerstoff der Luft absorbiert; ebenso ist ein Ueberschuss von Salpetersäure zu vermeiden, da Letzterer beim Eindampfen auf das Nitrat unter Kohlensäureentwicklung und beinahe vollkommener Verharzung der Substanz einwirkt.

Bei dieser Gelegenheit führe ich noch einige praktische Fingerzeige für die Darstellung von Jodmethylaten des Chinolins, Isochinolins und Pyridins an, da diese Verbindungen jetzt als Ausgangsmaterial für die entsprechenden  $\alpha$ -Verbindungen Wichtigkeit besitzen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1984.

<sup>2)</sup> Emil Fischer und A. Windaus, diese Berichte 33, 345, 1967.

(durch Ueberführung der Pyridone etc. nach der schönen Methode von Otto Fischer<sup>1)</sup> in die  $\alpha$ -Halogenderivate, die ihrer Reaktionsfähigkeit wegen zur Darstellung anderer  $\alpha$ -Verbindungen dienen). Die Basen reagiren, in molekularem Verhältniss gemengt, nach einiger Zeit mit Jodmethyl sehr heftig, mit Bromäthyl und höheren Jodalkylen weit ruhiger. Es ist mit Recht von Marckwald<sup>2)</sup> auf die Unbequemlichkeit der beschriebenen Darstellungs-Verfahren hingewiesen worden. Ich würde aber abrathen, Quantitäten von mehreren 100 g mit Jodmethyl am Rückflusskühler reagiren zu lassen. Die gebräuchlichen Laboratoriumskühler sind nicht fähig, die Quantität von Jodmethyl, welche durch die Reactionswärme in Dampf verwandelt wird, zu verflüssigen; man erleidet einen Verlust an Jodmethyl, wenn nicht, wie die Erfahrung zeigte, die ganze Reactions-masse hinausgeworfen wird. Um die Reaction zu mässigen, setzt man mindestens das gleiche Volum Benzol (nicht Aether, wie früher empfohlen) zu. Dadurch kann die Geschwindigkeit der Reaction nach Belieben regulirt und die Reaction durch Erwärmen im offenen oder geschlossenen Gefässe zu Ende geführt werden. Man hat den Vorthheil, dass das Jodmethylat direct rein als kleinkrystallinisches, hellgelbes Pulver niederfällt und durch Nachwaschen mit Benzol auf dem Dampf-filter analysenrein gewonnen werden kann. Es ist jedoch für Darstellung grösserer Mengen der quaternären Salze die Anwendung der Dialkylschwefelsäureester in verschiedener Hinsicht vorthheilhafter.

Das in der oben beschriebenen Weise erhaltene und beinahe zur Trockne eingedampfte Chinolinäthylumnitrat wurde in der Kälte einige Stunden mit der vielfachen Menge von Salpeterschwefelsäure stehen gelassen. Es erschien mir nicht zweckmässig, durch Isolirung der noch nicht beschriebenen Nitrochinolinäthylum-Nitrate oder -Sulfate die Bildung der Nitroproducte zu constatiren; als einfachsten Weg dagegen betrachtete ich es, aus dem Nitrirungsgemisch die Basen mit Alkali frei zu machen, diese zu Nitroäthylchinolonen direct mit Ferricyankalium<sup>3)</sup> zu oxydiren und Letztere zu untersuchen. Auf diese Weise gelangt man auch unter Einhaltung der bekannten Bedingungen zu einem gelben Niederschlag, der durchaus den bei den Chinolonoxydationen entstehenden entspricht und aus dem sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 609; 32, 1297.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 1884. Vor dem Gebrauch sogenannter Druckflaschen oder gar Seltersflaschen bei Reactionen, deren Verlauf nicht genau studirt ist, ist zu warnen, da das Oeffnen derselben, falls sich wider Erwarten stärkerer Druck eingestellt hat, schon zu manchem Unfall Veranlassung gegeben hat.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 45, 176.

durch Krystallisation aus verdünntem Methyl- oder Aethyl-Alkohol das durch seinen Schmp. 135<sup>o</sup>, Habitus und Eigenschaften charakterisirte *ana*-Nitroäthylchinolon<sup>1)</sup> ohne Schwierigkeit im Zustande vollkommener Reinheit gewinnen lässt. Die aus den Mutterlangen gewonnene Substanz zeigt einen niedrigeren Schmelzpunkt; es wäre also immerhin nicht ausgeschlossen, dass bei der Nitrirung sich zugleich auch das Ortho-Isomere bildet; die Untersuchung in dieser Richtung wird fortgesetzt. Mit Sicherheit ist indess constatirt, dass sich die Chinolinäthyliums Salze analog den Chinolinsalzen zu *ana*-Derivaten nitriren lassen.

Der beschriebene Weg ist übrigens für die Darstellung von  $\alpha$ -Nitrochinolonen weit einfacher, als der früher angegebene, über  $\alpha$ -Nitro-Chinolin führende Weg.

Diese Arbeit ist im Laboratorium der Universität Moskau, Abth. des Hrn. Prof. Markownikoff, ausgeführt.

Berlin, Juli 1900.

### 360. Herman Decker: Notiz über das Leuchten des *N*-Aethyl- $\alpha$ -chinolons.

(Eingegangen am 19. Juli.)

Bei Gelegenheit der Gewinnung von Aethylchinolon machte ich die Beobachtung, dass die grossen Krystalle desselben beim Zerquetschen mit einem an den elektrischen Funken erinnernden bläulichen Lichte aufleuchten. Die Erscheinung ist ziemlich intensiv und wurde zuerst Abends bei elektrischer Glühlichtbeleuchtung beobachtet, als eine im Reagirglas erstarrte Destillationsportion mittels eines Nickelspatels von den Wandungen abgelöst wurde. Am Tage ist das Phänomen viel schwieriger zu bemerken. Sehr schön und deutlich lässt sich die Erscheinung demonstrieren, wenn man im Dunkeln ein Kölbchen mit Krystallen des Aethylchinolons versieht und dann heftig schüttelt, oder, wenn man die Krystalle auf einer Glasplatte zerreibt und von der anderen Seite beobachtet.

Ich habe untersucht, ob die homologen oder substituirten Aethylchinolone ein Leuchten unter diesen Bedingungen zeigen, jedoch ohne Erfolg. Weder *ana*- noch *para*-Nitroäthylchinolon, noch

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 45, 176.