

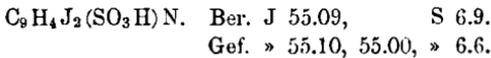
**468. Alb. Edinger und A. Schumacher:
Ueber jodirtes Chinolin, Isochinolin und *o*-Toluchinolin.**

(Eingeg. am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer früheren Arbeit hatte Edinger gezeigt, dass das im Pyridinkern jodirte Isochinolin sein Jod beim Oxydiren mit Kaliumpermanganat in unorganischer Form vollständig abgab, während das (*Bz*)-Jodisochinolin (dargestellt aus (*Bz*-1)-amino-Isochinolin) beim Oxydationsprocesse sein Jod beibehielt und α -Jod-*o*-Phtalsäure¹⁾ bildete.

Im Anschluss an diese Untersuchung wurde nun die Jodfestigkeit des (*Bz*- α)-Jodisochinolins geprüft, und es zeigte sich, dass vor Allem das (*Bz*- α)-Jodisochinolin, sowohl gegen verdünnte, wie concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure, abgesehen von Salzbildung, unempfindlich war. Erst mit heisser, rother, rauchender Salpetersäure traten eingreifende, chemische Reactionen ein: Das (*Bz*- α)-Jodisochinolin wurde durch rothe, rauchende Salpetersäure in Folge der Neigung der Nitrogruppe, in die (*Bz*- α)-Stellung zu gehen, die bereits durch Jod besetzt ist, zerstört. Das (*Py*)-Jodisochinolin dagegen wurde glatt in Jod-Nitro-Isochinolin übergeführt²⁾.

Ferner, unterwirft man das (*Bz*- α)-Jodisochinolin dem Sulfo-
nirungsprocess, so wird eine Zersetzung eines Theiles des angewandten (*Bz*- α)-Jodisochinolins herbeigeführt und mit Hülfe des auf diese Weise frei gewordenen Jodes der nicht angegriffene Theil in eine Dijod-Sulfosäure verwandelt:



Dass vermittelt Schwefelsäure Jodirungsprocesse vollzogen werden können, ist nicht neu. Eingehende Untersuchungen haben Neumann³⁾ und Istrati⁴⁾ angestellt. Letzterer hat besonders beim Chinolin versucht, jodsubstituirte Producte zu erhalten. Es gelang ihm, das von Claus und Grau⁵⁾ dargestellte (*Bz*)-Jodchinolin und ferner noch ein Dijodchinolin zu erhalten. Das Verfahren mit der von Istrati angegebenen Schwefelsäure ist eine umständliche, 14 Tage lang dauernde Manipulation, die, abgesehen von schlechten Ausbeuten, auch noch eine Reihe von Nebenproducten liefert, und durch welche namentlich höher jodirte Chinoline nicht rein erhalten werden.

¹⁾ A. Edinger, Journ. für prakt. Chem. 53, 375.

²⁾ A. Edinger, Journ. für prakt. Chem. 51, 204.

³⁾ Sigismund Neumann, Ann. d. Chem. 241, 33.

⁴⁾ C. Istrati, Chem. Centralblatt 1898, II, 983; Compt. rend. 127, 520.

⁵⁾ Claus Grau, Journ. für prakt. Chem. 48, 167.

Bei dem physiologischen Interesse, welches nun die Feststellung der Jodfestigkeit aromatischer, stickstoffhaltiger Basen bedingt, schien es angebracht, eine Methode auszuarbeiten, nach welcher einheitliche, resp. leicht trennbare Producte erhalten werden können, und bei der man auch das Ende des Jodirungsprocesses bestimmen kann. Es wurde daher versucht, im Anschluss an die oben erwähnten Sulfo- nierungsversuche beim (*Bz-a*)-Jodisochinolin und unter Berücksichtigung der Thatsachen, welche Victor Meyer und Rupp¹⁾ bei der Darstellung der Tetrajodphtalsäure angeführt haben, unter Verwendung von ungefähr 50 pCt. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure, die Jodirung beim Chinolin, Isochinolin und *o*-Toluchinolin auszuführen. Es wurden bei diesen Versuchen folgende Producte erhalten: Beim Behandeln von Chinolin mit Jod und 50 pCt. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure entstand lediglich ein Trijodchinolin (189^o), beim Isochinolin bildete sich hauptsächlich ein Trijodisochinolin (253^o) und als Nebenproduct in kleinen Mengen ein Dijodisochinolin (151^o), welches sich vom Trijodisochinolin leicht trennen lässt, und beim *o*-Toluchinolin erhielt man ein Dijod-Toluchinolin (171^o). Die Körper wurden auf folgende Weise gewonnen:

Trijodchinolin.

Zur Darstellung des Trijodchinolins wurden 20 g schwefelsaures Chinolin mit 40 g fein gepulvertem Jod langsam unter Eiskühlung und fortwährendem Umschütteln in 100 g rauchende Schwefelsäure von ca. 50 pCt. Anhydridgehalt eingetragen und 5–6 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt, bis fast kein Geruch von schwefliger Säure mehr nachweisbar ist. (Bereits in der Kälte beim Eintragen der Mischung in die Schwefelsäure tritt eine starke Entwicklung von schwefliger Säure auf, die sich in der Hitze steigert.) Der Inhalt des Kolbens wird in mit Eis gekühlte, schweflige Säure langsam unter Rühren eingetragen, wobei sich das Trijodchinolin als gelber Niederschlag abscheidet. Derselbe wird abfiltrirt und mit warmem Wasser so lange ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrates nicht mehr sauer reagirt und von Jod frei ist. Ausbeute 40 g Robproduct. Das Product löst sich in Benzol, Eisessig, Xylol, schwer in Aether und kaltem, leichter in siedendem Alkohol. Aus Benzol erhielt man gelbe, derbe Krystalle, aus Alkohol fast weisse Nadelchen, die bei 189^o schmolzen und bei 290^o unzersetzt sublimirten.

$C_9H_4J_3N$. Ber. C 21.30, H 0.79, J 75.15.

Gef. » 21.38, » 1.00, » 75.23.

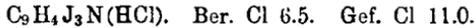
Das Trijodchinolin löst sich in concentrirten Säuren und bildet Salze, die leicht dissociiren.

¹⁾ V. Meyer und Rupp, diese Berichte 29, 1629.

Das schwefelsaure Salz scheidet sich als hellgelber Krystallbrei aus einer concentrirten Lösung von Trijodchinolin und heisser, concentrirter Schwefelsäure ab.



Das salzsaure Salz erhält man aus concentrirter, heisser Salzsäure in goldgelben Krystallen, die bereits an der Luft Salzsäure abgeben und mit Alkohol dissociiren. Frisch bereitetes und auf dem Thonteller schnell abgepresstes Salz ergab durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von etwas Kalilauge 1¼ pCt Chlor.



Das Salz scheint also mit einem Molekül Salzsäure zu krystallisiren.

Das Platindoppelsalz wurde erhalten durch Auflösen des Trijodchinolins in heisser, concentrirter Salzsäure und Zusatz einer concentrirten Platinchlorid-Lösung. Beim Erkalten schied sich ein rothgelber, krystallinischer Niederschlag ab, der rasch auf dem Thonteller getrocknet wurde.



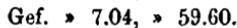
Ein Jodmethylat konnte nicht erhalten werden, was auch Claus und Grau¹⁾ bemerkten, wenn das Jod in Ortho-Stellung zum Stickstoff stand.

Rauchende Salpetersäure bildet mit dem Körper ein Dijod-Nitro-Chinolin, welches auf folgende Weise gewonnen wurde.

2 g Trijodchinolin wurden mit 20 ccm rauchender Salpetersäure auf dem Dampfbade 4–5 Stunden erhitzt, wobei eine deutliche Jodabscheidung bemerkt wurde. Die klare Lösung wurde in Eiswasser eingetragen, der entstandene Niederschlag mit schwefliger Säure behandelt, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Da eine Analyse keine genauen Resultate lieferte, wurden die Krystalle nochmals mit der zehnfachen Menge rauchender Salpetersäure auf dem Dampfbade erhitzt.

Beim Eintragen dieser Krystalle in die Salpetersäure wurde eine auffallend starke Entwicklung von Stickoxyd beobachtet, was beim ersten Eintragen nicht bemerkt wurde.

Nach fünf Stunden wurde die klare Lösung ebenso behandelt, wie oben. Man erhielt aus Alkohol kleine, hellgelbe Nadelchen. Eine Analyse ergab Dijodnitrochinolin, das bei 203° schmolz und in Form gelber Krystalle sublimirte.



¹⁾ Claus und Grau, Journ. für prakt. Chem. 48, 165.

Durch Erhitzen des Trijodchinolins mit einem Gemenge von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure erhielt man ebenfalls ein

Dijod-nitro-chinolin.

$C_9H_4(NO_2)J_2N$. Ber. N 6.57. Gef. N 6.79.

Oxydation im Rohr bei 210° mit Salpetersäure.

6 Rohre mit je 1 g Trijodchinolin und 10 ccm Salpetersäure (1.12 spec. Gewicht) wurden 2 Stdn. auf 210° erhitzt. Nach dem Erkalten der Rohre war Jod abgeschieden und hatten sich hellgelbe Krystalle gebildet. Die Salpetersäure wurde von den gebildeten Krystallen abfiltrirt, die Krystalle mit schwefliger Säure behandelt, ausgewaschen und mit Alkohol gekocht. Ein Theil derselben löste sich leicht in Alkohol, während der andere Theil ungelöst zurückblieb. Nach mehrmaligem Auskochen wurde der ungelöst bleibende Rückstand aus Eisessig, worin er sich verhältnissmässig leicht löste, umkrystallisirt, und man erhielt hellgelbe Krystalle, die bei 270° schmolzen. Mit concentrirter Schwefelsäure bildeten sie ein schwefelsaures Salz, das mit Wasser dissociirte.

Eine Analyse ergab Trijod-nitro-chinolin.

$C_9H_3J_3(NO_2)N$. Ber. J 69.0, N 5.0.

Gef. » 68.6, » 5.2.

Der in Alkohol leicht lösliche Theil zeigte, nachdem er mit Wasser gefällt und aus wenig Alkohol umkrystallisirt war, den Schmp. 200° . Eine Analyse ergab Dijod-nitro-chinolin.

$C_9H_4J_2(NO_2)N$. Ber. J 59.62. Gef. J 60.0.

Wurden die Rohre länger als zwei Stunden und auch auf höhere Temperatur erhitzt, so schied sich das Jod quantitativ ab und es konnte sonst nur noch Oxalsäure nachgewiesen werden.

Trijod-iso-chinolin.

Das Trijodisochinolin wurde ebenso dargestellt, wie das Trijodchinolin.

20 g schwefelsaures Isochinolin wurden mit 40 g fein gepulvertem Jod vermischt und diese Mischung vorsichtig unter Eiskühlung und Umschütteln in 100 g rauchende Schwefelsäure von ca. 40–50 pCt. Anhydrid eingetragen und 8 Stdn. auf dem Dampfbade erhitzt. Nachdem auch hier der Geruch nach schwefliger Säure fast verschwunden war, wurde der Kolbeninhalt in mit Eisstücken gekühlte schweflige Säure langsam, unter Umrühren eingetragen, worauf sich ein gelber Niederschlag abschied. Man erhielt 40 g Rohmaterial. Aus Alkohol wurden hellbräunliche Nadeln erhalten, die bei 253° schmolzen und bei höherer Temperatur sublimirten.

Die Analyse ergab Trijod-isochinolin.

$C_9H_4J_3N$. Ber. C 21.80, H 0.79, J 75.15.

Gef. » 21.60, » 1.10, » 75.07.

Die Verbindung löst sich in Aether, Benzol und Xylol leichter, als das Trijodchinolin.

Aus concentrirten Säuren scheiden sich beim Erkalten die entsprechenden Salze ab, die mit Wasser dissociiren.

Das salzsaure Salz bildet hellgelbe Nadelchen, das schwefelsaure Salz ebenfalls.

Das salpetersaure Salz erhält man in goldgelben, langen Krystallen.

$C_9H_4J_3N(HNO_3)$. Ber. N 4.9. Gef. N 4.89.

Löst man Trijodisochinolin in heisser, concentrirter Salzsäure und giebt dann Platinchlorid zu, so scheidet sich sofort das Platindoppelsalz ab.

$(C_9H_4J_3N.HCl)_2PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. Pt 13.60, H_2O 0.63.

Gef. » 13.68, » 0.60.

Durch Erhitzen des Trijodisochinolins mit einem kleinen Ueberschuss von Jodmethyl, im Rohr 3 Stdn. bei 150° , bildet sich ein hellgelbes Jodmethylat, welches sich bei $280-285^\circ$ zersetzt. Aus Wasser erhält man es in hellgelben Nadelchen.

$C_9H_4J_3N(CH_3J)$. Ber. J 78.2. Gef. J 77.82.

Rauchende Salpetersäure bildet beim Erhitzen ein Dijod-nitroisochinolin, welches auf folgende Weise dargestellt wurde:

2 g Trijodisochinolin wurden mit 20 ccm rauchender Salpetersäure auf dem Dampfbade 5 Stdn. erhitzt, der Kolbeninhalt in Eiswasser gegossen, der Niederschlag abfiltrirt, getrocknet und nochmals mit derselben Menge rauchender Salpetersäure 5 Stdn. auf dem Dampfbade erhitzt und dann in mit Eis gekühlte schweflige Säure eingetragen. Der Niederschlag wurde aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhielt hellgelbe Nadelchen, die bei 208° schmolzen.

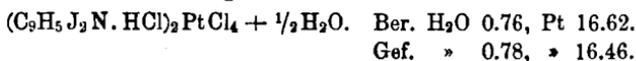
$C_9H_4J_2(NO_2)N$. Ber. J 59.62. Gef. J 59.8.

Dijod-iso-chinolin.

Das Dijodisochinolin wurde als Nebenproduct erhalten bei der Darstellung des Trijodisochinolins und zwar, wenn man eine Schwefelsäure von über 50 pCt. Anhydridgehalt nahm. Man trennt es von dem Trijodisochinolin durch verdünnte, kalte Salzsäure, in der es sich leicht löst, während das Trijodisochinolin zurückbleibt. Durch Wiederholung dieser Manipulation, Fällung mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Xylol erhält man weisse Nadeln, die bei 151° schmelzen.

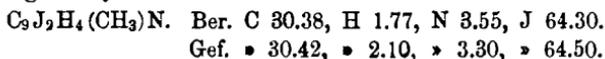
$C_9H_5J_2N$. Ber. J 66.6. Gef. J 66.8.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in goldgelben Krystallen, Schmp. 300° unter Jodabgabe.



Dijod-*o*-toluchinolin.

Zur Darstellung des Dijodtoluchinolins wurden 10 g schwefelsaures Toluchinolin mit 20 g fein gepulvertem Jod vermischt und vorsichtig in 50 g rauchende Schwefelsäure von nur ca. 30 pCt. Anhydrid eingetragen und 8 Stunden auf dem Dampf erhitzt, in mit Eis gekühlte schweflige Säure eingetragen, der Niederschlag abfiltrirt und versucht auszuwaschen. Beim Auswaschen bemerkte man, dass sich das gebildete Product in der verdünnten Säure zum Theil löste. Der Niederschlag muss daher erst auf dem Thonteller getrocknet werden. Darauf wurde derselbe mit Alkohol gekocht, wobei sich ein Theil löste, während ein gelber Rückstand blieb. Das alkoholische Filtrat wurde theilweise eingedampft und mit Wasser versetzt, worauf ein weisser, flockiger Niederschlag entstand, der in Form weisser Nadeln aus Xylol krystallisirte und den Schmelzpunkt 171° zeigte. Eine Analyse ergab Dijodtoluchinolin.

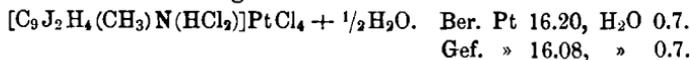


Mit verdünnten Säuren erhält man die entsprechenden Salze, die mit Wasser dissociiren. Das salzsaure Salz bildet gelbe Nadelchen.

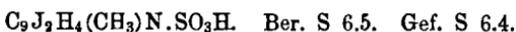


Das schwefelsaure Salz bildet hellgelbe Nadelchen, das salpetersaure Salz lange, goldgelbe Krystalle.

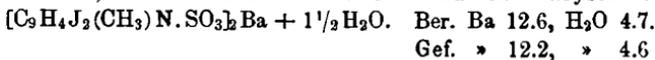
Das Platindoppelsalz erhält man durch Versetzen einer salzsauren Lösung mit concentrirter Platinchloridlösung als gelben, krystallinischen Niederschlag.



Der in Alkohol unlösliche Körper war eine Säure, enthielt Jod und Schwefel. Um ihn rein zu erhalten, wurde der ganze Rückstand in Ammoniak gelöst und mit concentrirter Salzsäure gefällt. Mit Eiswasser wurde die überschüssige Salzsäure ausgewaschen und die Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie fängt bei 270° an, sich zu zersetzen. Die Analyse ergab das Vorliegen einer Dijodtoluchinolinsulfosäure.



Mit Baryumcarbonat bildet sie ein in heissem Wasser lösliches Baryumsalz, welches in Form weisser Nadelchen krystallisirt.



Die Bildung dieser Dijodtoluchinolinsulfosäure kann man vermeiden, wenn man rauchende Schwefelsäure von über 50 pCt. Anhydrid anwendet und ca. 10 Stunden auf dem Dampf erhitzt. Als dann entsteht fast nur Dijodtoluchiulin, während die Sulfosäure nicht in erheblichen Mengen nachgewiesen werden konnte.

Mit rauchender Salpetersäure erhält man ein Nitroproduct, bei welchem die Nitrogruppe für die Methylgruppe eintritt, also ein Dijodnitrochinolin.

2 g Dijodtoluchinolin wurden mit 20 ccm rauchender Salpetersäure 5 Stunden auf dem Dampf erhitzt, in Wasser eingetragen, der Niederschlag abfiltrirt, getrocknet und nochmals mit 20 ccm rauchender Salpetersäure auf freiem Feuer in leisem Sieden erhalten. Nach 2 Stunden wurde der Kolbeninhalt in mit Eis gekühlte schweflige Säure eingetragen, der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält kleine, gelbliche Krystalle, die bei 206° schmelzen. Eine Analyse ergab Dijodnitrochinolin.

$C_9H_4J_2(NO_2)N$. Ber. J 59.62. Gef. J 59.36.

Für Dijodnitrotoluchinolin lassen sich nur 57.7 pCt. J berechnen. Ein Jodmethylat konnte hier ebenfalls nicht erhalten werden.

Durch diese Versuche sind eine Reihe neuer Substitutionsproducte des Chinolins, Isochinolins, Toluchinolins gewonnen worden. Aufgabe weiterer Untersuchungen wird es sein, so weit als möglich die betr. Stellungsnachweise zu führen.

Freiburg i. B., im August 1900.

469. H. A. D. Jowett: Ueber die Constitution des Pilocarpins.

(Eingegangen am 11. October.)

Da die HHrn. Pinner und Kohlhammer in zwei neulich veröffentlichten Abhandlungen (diese Berichte 33, 1424, 2357) verschiedene Einwände gegen meine Arbeit erhoben haben, finde ich mich gezwungen, Folgendes mitzuthemen.

Am 1. März habe ich der Chemischen Gesellschaft in London eine Arbeit eingereicht, in der ich die Eigenschaften der Jaborandi-alkaloide genau beschrieben habe.

In derselben Abhandlung wurden auch verschiedene vorläufige Experimente erwähnt, mit deren Hülfe ich festgestellt habe, dass die von Hardy und Calmels erhaltenen Resultate, sowie auch deren Schlussfolgerungen vollständig unrichtig sind. Es wurden ebenfalls