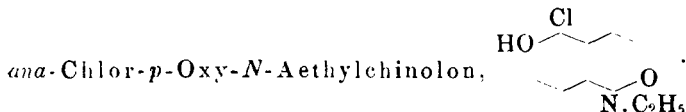


150. Joh. Howitz und M. Bärlocher: Ueber *p*-Oxy-chinolone und einige Halogenalkylate des *ana*-Brom-*p*-Oxychinolins.

(Eingegangen am 11. Februar 1905.)

Am Schlusse unserer früheren Veröffentlichung¹⁾ über diesen Gegenstand haben wir erwähnt, dass beim Verseifen der *ana*-Brom-*p*-Alkoxy-*N*-Methylchinolone mit concentrirter Salzsäure im Bombenrohr bei 160—170° nicht das zu erwartende *ana*-Brom-*p*-Oxy-*N*-Methylchinolon, sondern vielmehr durch Austausch des Bromatoms gegen Chlor das *ana*-Chlor-*p*-Oxy-*N*-Methylchinolon gebildet wird.

Dieselbe Erscheinung hat sich auch beim Verseifen des *ana*-Brom-*p*-Aethoxy-*N*-Aethylchinolons, unter den gleichen Bedingungen, gezeigt; auch in diesem Falle erhielten wir statt des gewünschten *ana*-Brom-*p*-Oxy-*N*-Aethylchinolons das entsprechende Chlorderivat:



Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde das *ana*-Brom-*p*-Aethoxy-*N*-Aethylchinolon 1—2 Stunden im Bombenrohr mit concentrirter Salzsäure auf 160—170° erhitzt und der krystallinische Röhreninhalt auf die gewöhnliche Weise durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit verdünnter Salzsäure gereinigt.

Das Chinolon ist in Eisessig leicht löslich und krystallisirt daraus nach Zusatz von etwas Wasser in feinen, fast weissen Nadeln oder Prismen, die bei 210—212° schmelzen.

0.1501 g Sbst.: 0.3240 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1909 g Sbst.: 0.1228 g AgCl²⁾.

C₁₁H₁₀O₃NCl. Ber. C 59.06, H 4.47, Cl 15.88.
Gef. » 58.87, » 4.51, » 15.91.

Verwendet man zur Abspaltung der Alkylgruppe aus den *ana*-Brom-*p*-Alkoxy-*N*-Alkylchinolonen statt Chlorwasserstoff concentrirte Bromwasserstoffsäure, so gelingt es glatt, die entsprechenden *ana*-Brom-*p*-Oxy-*N*-Alkylchinolone zu erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 36, 456 [1903].

²⁾ Das Chlorsilber wurde im Asbeströhrchen gewogen: durch Erhitzen im Chlorstrom wurde festgestellt, dass nur Chlorsilber vorlag.

Die Verseifung mit Bromwasserstoff erfolgt viel leichter als die mit Salzsäure; es ist nur Erhitzen auf 130—140° nöthig. Höhere Temperaturen müssen dabei sorgfältig vermieden werden, um einer Verharzung vorzubeugen.



bildet, auf obige Weise gewonnen und aus Eisessig krystallisirt, gelblich-weiße, feine Nadeln oder Säulchen, die bei 271° schmelzen. Mit concentrirter Natronlauge giebt dieses Chinolon ein schwer lösliches, gut krystallisirendes Natriumsalz.

0.1634 g Subst.: 0.2815 g CO₂, 0.0474 g H₂O.

C₁₀H₈NO₂Br. Ber. C 47.24, H 3.15.

Gef. » 46.98, » 3.22.

Um die Frage zu entscheiden, ob bei dem von uns beobachteten Austausch von Brom gegen Chlor, welcher gleichzeitig mit der Abspaltung des Alkylrestes beim Erhitzen der *ana*-Brom-*p*-Alkyloxychinolone mit concentrirter Salzsäure erfolgt, vielleicht die Ketongruppe des Chinolons von Einfluss sei, erhitzen wir den einfachen Aethyläther des *ana*-Brom-*p*-Oxychinolins unter den nämlichen Bedingungen mit concentrirter Salzsäure im Rohr.

Aber auch hier wurde Brom durch Chlor vertreten, und wir erhielten in guter Ausbeute das bekannte *ana*-Chlor-*p*-Oxychinolin vom Schmp. 198°.

Weitere Versuche, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. K. Witte über die von den bromirten *o*-Oxychinolinen sich ableitenden Chinolone ausführte, haben gelehrt, dass der Ersatz von Brom durch Chlor nicht nur beim Erhitzen der Brom-Alkoxychinolone und der Brom-Alkoxychinoline mit Salzsäure im Rohr eintritt, sondern dass auch die bromirten Oxychinoline selbst die gleiche Reaction zeigen.

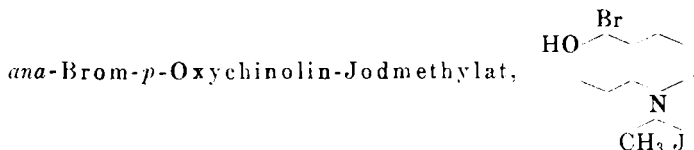
Näheres über diese jetzt abgeschlossenen Untersuchungen soll demnächst an dieser Stelle mitgetheilt werden.

Im Anschluss an unsere Arbeiten über die *p*-Oxychinolone haben wir auch von dem *ana*-Brom-*p*-Oxychinolin einige Halogenalkylate dargestellt und deren Verhalten gegen verseifende Agentien — Aetzalkalien und feuchtes Silberoxyd — untersucht. Es hat sich dabei ergeben, dass diese Halogenalkylate die gleichen Umsetzungen zeigen, wie dies von Claus und Howitz¹⁾ für diejenigen des einfachen *p*-Oxychinolins zuerst beobachtet und beschrieben worden ist.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 42, 232; 43, 505.

Es entstehen aus ihnen sowohl bei der Zerlegung mit Aetzkaalk als auch mit feuchtem Silberoxyd beständige, gut krystallisirende Basen, welche in Aether unlöslich und als quartäre Ammoniumhydroxyde aufzufassen sind.

Wir lassen die Beschreibung der von uns dargestellten Verbindungen hier in Kürze folgen.



Dieser Körper wird leicht durch 1—2-stündiges Erhitzen der beiden Componenten in molekularen Mengen im Rohr auf 90—100° erhalten. Zur Erzielung einer guten Ausbeute sind möglichste Reinheit des angewendeten *ana*-Brom-*p*-Oxychinolins, Vermeiden eines Ueberschusses an Jodmethyl und Einhalten der Temperatur wesentliche Bedingungen. Das Rohproduct wird nach mehrmaligem Ausziehen mit Aether in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle gekocht. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten schöne, gelbe Nadeln aus, die kein Wasser enthalten. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 156—158°.

0.1997 g Sbst.: 0.1280 g AgJ.

$C_{10}H_9ONBrJ$. Ber. J 34.69. Gef. J 34.64.

ana-Brom-*p*-Oxychinolin-Chlormethylat,
 $HO \cdot C_9H_8BrN(CH_3)Cl$,

entsteht aus dem Jodmethylat in fast quantitativer Ausbeute nach der üblichen Methode durch Umsetzung mit frisch gefälltem Chlorsilber. Aus der filtrirten, sehr weit eingedampften Lösung scheiden sich bei längerem Stehen feine, hellgelbe Nadelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 212—215° liegt. Sie enthalten 2 Mol. Krystallwasser.

0.2109 g Sbst.: 0.0244 g H_2O , 0.0964 g AgCl.

$C_{10}H_9ONBrCl \cdot 2H_2O$. Ber. H_2O 11.59, Cl 11.43.

Gef. » 11.56, » 11.31.

Das Platinchloriddoppelsalz, $[HO \cdot C_9H_8BrN(CH_3)Cl]_2 \cdot PtCl_6$, fällt aus der wässrigen Lösung des Chlormethylats durch Platinchlorid zuerst als röthlichgelber, flockiger Niederschlag aus, der aber beim Reiben mit dem Glasstab oder beim Erwärmen rasch krystallinisch wird. Er besteht dann aus gelbrothen, glänzenden, kurzen Prismen, die bei 270° schmelzen. Das Salz enthält 3 Mol. Krystallwasser.

0.2057 g Sbst.: 0.0118 g H_2O , 0.0423 g Pt.

$(C_{10}H_9ONBrCl)_2 \cdot PtCl_6 + 3H_2O$. Ber. H_2O 5.74, Pt 20.74.

Gef. » 5.73, » 20.56.

ana-Brom-*p*-Oxychinolin-Bromäthylat, $\text{HO}\cdot\text{C}_9\text{H}_5\text{BrN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Br}$.

Dieses Salz entsteht analog der Bildung des Jodmethylats durch Erhitzen der Componenten während zweier Stunden; nur ist hier eine Steigerung der Temperatur auf $120\text{--}140^\circ$ nöthig. Das mit Aether sorgfältig ausgewaschene Rohproduct wird in Wasser gelöst und die Lösung längere Zeit mit Thierkohle gekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich das Bromäthylat erst bei sehr starker Concentration der Flüssigkeit in derben, prismenförmigen, fast farblosen, glasglänzenden Krystallen aus, die kein Wasser enthalten. Sie schmelzen bei 235° .

0.2206 g Sbst.: 0.1247 g AgBr¹⁾.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ONBr}_2$. Ber. Br (auf 1 Atom) 24.02. Gef. Br 24.05.

ana-Brom-*p*-Oxychinolin-Chlorbenzylat,
 $\text{HO}\cdot\text{C}_9\text{H}_5\text{BrN}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Cl}$,

bildet sich beim mehrstündigen Erhitzen von *ana*-Brom-*p*-Oxychinolin mit der nöthigen Menge Benzylchlorid auf $150\text{--}160^\circ$. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und wird daraus in kleinen, gelblichen Säulen oder Prismen erhalten. Die Krystalle schmelzen bei $100\text{--}105^\circ$ im Krystallwasser; der Schmelzpunkt des entwässerten Salzes liegt bei $139\text{--}140^\circ$.

0.2085 g Sbst.: 0.0100 g H_2O , 0.0830 g AgCl.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ONBrCl} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 4.88, Cl 9.63.

Gef. » 4.79, » 9.84.

Das Platinchloriddoppelsalz des Chlorbenzylats,

$(\text{HO}\cdot\text{C}_9\text{H}_5\text{BrN}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Cl})_2\cdot\text{PtCl}_4$,

fällt aus der mit etwas Salzsäure versetzten Lösung des Letzteren beim Zufügen von Platinchlorid als flockiger, röthlich gefärbter Niederschlag aus, der beim Erwärmen auf dem Wasserbade schnell in den krystallinischen Zustand übergeht. Gelbrothe, feine Prismen, die drei Moleküle Wasser enthalten. Schmp. 198° .

0.1499 g Sbst.: 0.0073 g H_2O , 0.0257 g Pt.

$(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ONBrCl})_2\cdot\text{PtCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 4.94, Pt 17.81.

Gef. » 4.90, » 17.28.

Will man von den Halogenalkylaten des *ana*-Brom-*p*-Oxychinolins zu den entsprechenden Ammoniumbasen gelangen, so kann man die Ersteren in concentrirter, wässriger Lösung mit starker Kalilauge zersetzen. Die in Kali schwer löslichen Ammoniumhydroxyde fallen krystallinisch aus und können nach dem Absaugen über Glaswolle oder Asbest durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Um die Basen gleich in reinem Zustand zu gewinnen, empfiehlt es sich,

¹⁾ Durch Füllen mit Silbernitrat.

0.1680 g Sbst.: 0.0204 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₂NBr + 2H₂O. Ber. H₂O 12.33. Gef. H₂O 12.14.

0.1636 g Sbst.: 0.2474 g CO₂, 0.0726 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₂NBr + 2H₂O. Ber. C 41.10, H 4.79.
Gef. » 41.24, » 4.93.

ana-Brom-*p*-Oxychinolin-Aethylhydroxyd,
HO.C₉H₅BrN(C₂H₅)(OH) + 2H₂O.

Diese Base ist in Wasser etwas schwerer löslich als die entsprechende Methylverbindung und krystallisirt in prachtvollen, rothen, glänzenden Prismen. Schmp. 204—206° unter Zersetzung.

0.2242 g Sbst.: 0.0263 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₂NBr + 2H₂O. Ber. H₂O 11.76. Gef. H₂O 11.73.

0.1485 g Sbst.: 0.2354 g CO₂, 0.0662 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₂NBr + 2H₂O. Ber. C 43.13, H 5.22.
Gef. » 43.23, » 4.95.

ana-Brom-*p*-Oxychinolin-Benzylhydroxyd,
HO.C₉H₅BrN(C₇H₇)(OH) + H₂O,

bildet, aus wässriger Lösung abgeschieden, feine, carmoisinrothe Nadeln oder Blättchen, welche bei 112° unter Schwärzung und Zersetzung schmelzen.

0.2126 g Sbst.: 0.0130 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂NBr + H₂O. Ber. H₂O 5.20. Gef. H₂O 6.11.

0.1375 g Sbst.: 0.2671 g CO₂, 0.0686 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂NBr + H₂O. Ber. C 54.85, H 4.57.
Gef. » 54.76, » 5.54.

Die hier beschriebenen *ana*-Brom-*p*-Oxychinolin-Alkylhydroxyde zeigen in wässriger Lösung alkalische Reaction und bilden mit verdünnten Säuren leicht die entsprechenden Alkylate.

Freiburg i. B., philosophische Abtheilung des Universitätslaboratoriums, Februar 1905.