

der für die Dissociation der Doppelmolekeln abgeleitete Ausdruck auf, annähernd constant zu sein. Dagegen zeigt sich für die höheren Concentrationen der Ausdruck $\sqrt[3]{\text{Kohlenwasserstoff:W}}$ als ziemlich constant, was zur Annahme von dreifachen Phenolmolekeln führt. Für die complexe Natur des Phenols lassen sich auch andere Gründe geltend machen, sodass dieses Ergebniss mit dem Verhalten des Phenols wohl in Einklang steht. — Im Anschluss an diese Beobachtung am Phenol sei darauf hingewiesen, dass auch die meisten anderen, von uns untersuchten Stoffe in ihren allerhöchsten Concentrationen die Neigung verrathen, den ziemlich constant gewordenen Vertheilungscoëfficienten $\sqrt[3]{\text{Kohlenwasserstoff:Wasser}}$ in allerdings sehr geringem Maasse anwachsen zu lassen; vielleicht sind also auch in ihren höchsten Concentrationen neben den Doppelmolekeln in kleiner Zahl dreifach polymerisirte Molekeln zugegen.

Breslau, den 24. Februar 1905. Chem. Institut der Universität.

**198. H. Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen.
Bildung und Zerfall quartärer Ammoniumsalze der inerten
Basen.**

[Achtzehnte Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Februar 1905.)

Allgemeines.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf inerte tertiäre Basen.

In der zweiten¹⁾ dieser Mittheilungen hatte ich eine Anzahl von Chinolinderivaten aufgezählt — und seitdem sind noch zahlreiche andere bekannt geworden —, die mit Jodmethyl nicht in Reaction gebracht und deren quartäre Salze bis jetzt überhaupt nicht dargestellt werden konnten.

Sie enthalten alle in 8-(Ortho)-Stellung eine Gruppe, die, wie nach dem Vorgange von Kehrman, diese Berichte 23, 130 [1890], angenommen wird, der Addition sterische Hinderung entgegengesetzt. Zweckmässig bezeichne ich diese Chinolinderivate, sowie überhaupt alle tertiären Basen, die kein Jodmethylat addiren, als »inerte« Basen.

¹⁾ Diese Berichte 24, 1985 [1891]. — In der Tabelle ist mehrere Male NH_2 an Stelle von NO_2 irrtümlich gedruckt worden.

Seitdem ¹⁾ theilte ich mit, dass das Dimethylsulfat als bedeutend energischer wirkendes Agens mit einem dieser Körper, nämlich dem 8-Nitrochinolin, ein Additionsproduct liefert. Im Folgenden sind nun verschiedene analoge Beispiele zusammengestellt, die ich theilweise gelegentlich andere Zwecke verfolgender Arbeiten gesammelt habe. Dieselben zeigen, dass die Addition von Dimethylsulfat und Diäthylsulfat allgemein an inerten Basen stattfindet. Sogar das mit negativen Gruppen stark beladene 6.8-Dinitrochinolin kann in ein quartäres Salz verwandelt werden. Wie bereits mitgetheilt worden ist ²⁾, lassen sich so auch die quartären Salze des Diphenylamins darstellen, an deren Existenzfähigkeit bis jetzt gezweifelt worden ist.

Folgende inerte Basen gaben ausserdem mit Dimethylsulfat die quartären Salze: 5-Nitro-8-toluchinolin, 3-Brom-8-nitrochinolin, 6.8-Dibromchinolin, 5.8-Dibromchinolin, 3-Chlor-8-nitrochinolin.

Das Diäthylsulfat reagirt ebenfalls mit dem inerten 8-Nitrochinolin.

Es werden also vermittelt der Dialkylsulfate Verbindungen gebildet, die mit den gebräuchlichen Alkylierungsmethoden darzustellen nicht gelang ³⁾ und an deren Existenzfähigkeit gezweifelt werden konnte. Die Schwefelsäureester sind also für diese Fälle nicht nur ein Ersatz der bekannten Alkylierungsmittel, der sich seiner Bequemlichkeit halber empfiehlt, sondern ein vorläufig unumgängliches Reagens.

Keineswegs wäre aber der Schluss gerechtfertigt, Dimethylsulfat sei imstande, sämtliche inerten Basen in die Additionsproducte überzuführen, wie aus Folgendem zu ersehen ist. E. Fischer und Windaus ⁴⁾ haben bei Gelegenheit ihrer Untersuchung der Einwirkung von Jodmethyl auf substituirte Dimethylaniline constatirt, dass das 6-Brom-dimethylamino-2.4-xylol gegen Jodmethyl inert ist. Wir haben nun versucht, Dimethylsulfat mit diesem Körper in Reaction zu bringen. Aber trotzdem die Temperatur bei einer Reihe

¹⁾ Diese Berichte 36, 261 [1903].

²⁾ Diese Berichte 36, 2488 [1903]. — Gadomska und Decker: Ueber Dimethyldiphenylammoniumsalze. Hier möge als Nachtrag an diese Notiz die Analyse des aus Alkohol schön krystallisirenden Pikrats des Dimethyldiphenylammoniums Platz finden. Es entsteht aus einer alkoholischen Lösung des quartären Methylsulfats und bildet Nadeln vom Schmp. 168°.

0.1046 g Sbst. gaben 12.6 ccm N (23°, 731 mm).

$C_{20}H_{16}N_4O_7$. Ber. N 13.12. Gef. N 13.22.

³⁾ Es liegt nahe, mit dem Methylnitrat einen Versuch anzustellen.

⁴⁾ E. Fischer und Windaus, diese Berichte 33, 345, 1967 [1900].

von Versuchen allmählich bis zum Siedepunkt des Dimethylsulfats gesteigert und die Einwirkungsdauer auf mehrere Stunden ausgedehnt wurde, konnte kein quartäres Salz nachgewiesen werden. Ebenso erfolglos waren die Versuche mit *N*-Methyl-carbazol, dessen quartären Salze ja unbekannt sind. Wird die Einwirkung weit genug getrieben, so entsteht ein blauer, wasserlöslicher Farbstoff, der dem Carbazolblau sehr nahe steht.

Mit dem Phenyl-dinaphthacridin ist das Dimethylsulfat ebenfalls nicht in Reaction zu bringen.

Zerfall der Jod ethylate der inerten Basen in der Wärme.

Die meistens leicht zerfliesslichen Dimethylsulfate laden nicht zur Analyse ein. Sie lassen sich stets in die lebhafter gefärbten und schön krystallisirenden, schwerlöslichen Jodide durch Jodkalium überführen.

Die auf diesem Wege erhaltenen inerten Jodmethylate zeichnen sich nun durch den leichten und glatten Zerfall in ihre Componenten beim Erwärmen aus. Dieses Verhalten kann als quantitative analytische Methode benutzt werden. Zur Bestimmung des entweichenden Jodmethyls und der zurückbleibenden Base verfährt man folgendermaassen:

Die Substanz wird in einem U-Rohr (das Chlorcalciumrohr der organischen Verbrennungen) gewogen, dieses in einem mit Thermometer versehenen Glycerinbade erwärmt, das Jodalkyl durch einen langsamen Kohlensäurestrom mittelst eines Vorstosses, in dessen breites Ende das U-Rohr mit seinem mit der Kugelerweiterung versehenen Ende, durch einen Korkstopfen abgedichtet, hineinragt, in eine 4-procentige alkoholische Lösung von Silbernitrat hineingeleitet. Der Alkohol wird nach Versetzen mit dem 10-fachen Volumen Wasser abgetrieben und die sich ausscheidende Silbernitrat-Silberjodid-Doppelverbindung durch Kochen in das unlösliche Silberjodid übergeführt: Letzteres wird als solches gewogen und daraus die Menge des Jodmethyls bestimmt. (Ein zweites Absorptionsgefäss mit Silberlösung ist erfahrungsgemäss überflüssig.) Das U-Rohr wird nun, nachdem die Silberlösung ganz klar geworden ist, woran das Ende der Bestimmung zu erkennen ist, gewogen und so die Menge der zurückbleibenden Base bestimmt.

Die Methode gelingt immer, so lange es sich um inerte Jodmethylate handelt, denn die Leichtigkeit der Abspaltung steht regelmässig im umgekehrten Verhältniss zur Leichtigkeit der Addition. Bei den mit Jodmethyl reagirenden Basen liegt die Spaltungstemperatur oft so hoch, dass andere Zersetzungen Platz greifen. Dazu kommt noch manchmal die Fehlerquelle, dass die destillirende Base sich wiederum mit dem Jodmethyl verbindet und man die Illusion eines sublimirenden Jodmethylats hat. Nichtsdestoweniger konnten im experimentellen Theil auch einige Beispiele der glatten Zersetzung

von durch Addition gebildeten Jodmethylaten angeführt werden (Phenylacridin, 8-Nitro-3-bromchinolin). Die Abspaltung von Jodmethyl lässt sich natürlich auch zur Darstellung von tertiären Basen aus den Jodmethylaten verwenden. Hierbei ist besonders der Ausschluss von Luft zu empfehlen. Die Reaction ist wenig studirt worden, da die Jodmethylate nur aus der Base bereitet wurden, die Rückgewinnung der Letzteren also von keinem praktischen Interesse war; anders ist es geworden, seitdem die quartären Salze direct durch Synthese vermittelt der Grignard'schen Reaction gewonnen werden und neue Basen aus denselben dargestellt werden können.

Es sei hier noch bemerkt, dass es eine Anzahl von Jodmethylaten giebt, die in der Wärme eine abnorme Zersetzung erleiden. z. B. solche, die Amino- oder Oxy- oder Methoxyl-Gruppen im Kern enthalten und auf die später zurückgekommen werden soll. Versuche sind im Gange, den Zerfall anderer quartärer Salze zu studiren.

Darstellung quartärer Salze mit Hilfe von Dimethylsulfat¹⁾.

Seitdem das Dimethylsulfat billig im Handel zu haben ist, hat seine Verwendung auch in den Fällen, wo die Basen mit Jodmethyl

¹⁾ Historisches: Das Dimethylsulfat ist von Dumas und Peligot 1835 zugleich mit dem Jodmethyl entdeckt worden, gelangte aber bis vor kurzem als Methylirungsmittel, mangels bequemer Darstellungsmethoden, nicht zur Geltung. Seine Einwirkung auf Amine ist von diesen Autoren und dann von Babo 1857 (Journ. für prakt. Chem. [1] 72, 84) untersucht worden. Da letztere Arbeit in Vergessenheit gerathen zu sein scheint, erinnere ich hier daran, dass er durch Einwirkung auf Anilin bereits zum Methylanilin gelangte. Aus dem lepidinhaltigen Chinolin gewann er die quartären Salze und gelangte auf diesem Wege zu den Lepidincyaninen, die er Irsine nannte. Claesson und Lundwall (diese Berichte 13, 1699 [1880]) studirten 1880 die Methylirung von Anilin und Homologen und constatirten die glatte Bildung der quartären Salze aus Dimethylanilin. Ende der neunziger Jahre wurde das Dimethylsulfat von den Usines du Rhône in Lyon fabricatorisch gewonnen, um in der Technik als Methylirungsmittel verbraucht zu werden, wie aus verschiedenen Patentschriften zu ersehen ist. Nach einer freundlichen Mittheilung von Herrn P. Mounet kam man zufällig auf diese Fabrication, als der bei einem Process als werthloses Nebenproduct entstehende Dimethyläther über Schwefelsäureanhydrid aufgefangen wurde. Ich habe in diesen Berichten (33, 2276 [1900]) zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass zur Darstellung von grösseren Mengen der quartären Ammoniumsalze die Anwendung von Dialkylschwefelsäureester in verschiedener Hinsicht vortheilhaft ist. Speciell über Dimethylsulfat erschien eine Publication von Ullmann und Wenner (diese Berichte 33, 2477 [1900]) und in den letzten Jahren eine Anzahl von Arbeiten verschiedener Chemiker, in denen es an Stelle von Jodmethyl verwandt wird.

reagiren, diesem gegenüber den Vortheil, dass man schneller und im offenen Gefäss arbeiten kann; demgegenüber stehen die Nachtheile der grossen Giftigkeit seiner Dämpfe. Ich habe bei folgenden Pyridinbasen dieses Reagens im Laufe der Zeit zur Darstellung der quartären Salze benutzt:

Pyridin, Chinolin, 2-Methylchinolin, 6-Methylchinolin, 8-Methylchinolin, 2,4-Dimethylchinolin, 3-Chlorchinolin, 3-Bromchinolin, 6-Bromchinolin, 5-Nitrochinolin, 6-Nitrochinolin, 7-Nitrochinolin, 6-Methoxychinolin, 8-Methoxychinolin, 6-Methoxyl-5-nitrochinolin, Isochinolin, Nitroisochinolin, Dimethoxyisochinolin, Papaverin, Brompapaverin, Acridin, *ms*-Phenylacridin, die drei isomeren *ms*-Tolylacridine, *ms*-Xyllylacridin, Acridyl-*o*-benzoesäure, *ms*-Methylacridin, *ms*-Margarylacridin etc.

Für die energisch mit Dimethylsulfat reagirenden Basen, zu denen man alle rechnen muss, deren tertiäre Salze mit Wasser nicht dissoziiren, ist folgendes Verfahren, das Explosionen verhütet, zu empfehlen:

Das Dimethylsulfat wird in geringem Ueberschuss abgemessen, auf 100° erwärmt und langsam unter gutem Umrühren die Base eingetragen, während ein eintauchendes Thermometer dazu dient, einer Steigerung der Temperatur über 110° durch Unterbrechung der Zuführung von Base steuern zu können. So ist es möglich, grosse Mengen der Basen in kurzer Zeit zu methylyiren, ohne dass man zu Verdünnungsmitteln seine Zuflucht nehmen muss. Je nach der Basicität der Base sind 25–30 Minuten nothwendig, um die Reaction zu Ende zu führen¹⁾. In dieser Ausführung ist dies von Babo zuerst benutzte Verfahren bequemer als die Verwendung von neutralen Verdünnungsmitteln, die zuerst von Classon und Lundwall vorgeschlagen worden sind.

Die Verwendung von Dimethylsulfat hat den Nachtheil, dass, wenn es auch neutral (durch Schütteln mit festem Natriumbicarbonat und Filtriren) in Reaction gebracht wird, sich aus ihm bei höherer Temperatur und durch jede Spur von Feuchtigkeit Säuren bilden. Letztere verbinden sich mit einem Theil der Base, die nun vor weiterer Methylylirung geschützt ist; die Trennung der tertiären und quartären Salze lässt sich nun nicht in allen Fällen bequem ausführen, z. B. beim Chinolin und Pyridin, und ich bin hier, sobald es sich um Präparate gehandelt hat, die von tertiären Salzen frei sein sollten, wiederum zum Jodmethyl zurückgekommen.

Für die Darstellung der schwächer basischen, höher schmelzenden Chinolin- und Acridin-Derivate, die leicht von tertiärer Base durch Natriumbicarbonat befreit werden können, hat das Dimethylsulfat verschiedene Vortheile. Es kann hier direct die Base mit dem Dimethylsulfat gemischt und bis auf 160° erwärmt werden.

¹⁾ Das Ende der Reaction erkennt man leicht an der Löslichkeit einer mit Alkohol aufgekochten Probe in Wasser.

Experimentelles.

[Nach Versuchen von S. Gadomska, F. Sandberg und Stavrolopoulos.]

8-Nitro-chinolin.

Reines 8-Nitroderivat, mit einem Mol.-Gew. Dimethylsulfat erwärmt, hatte sich nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen auf 80° etwa zu 50 pCt. vereinigt; nach 1-stündigem Erhitzen auf 100 — 110° blieben ca. 10 pCt. der Base unangegriffen. Bei 120 — 130° kann man nach einer Stunde noch einige Procent der unangegriffenen Base nachweisen. Bei 160° ist die Reaction nach 10 Minuten so gut wie vollendet.

Das entstehende methylschwefelsaure Nitrochinolinium-methylat bildet nach dem Erkalten eine weisse, an der Luft zerfliessende, im Wasser leicht lösliche, bitter schmeckende Krystallmasse. Durch doppelte Umsetzung haben wir daraus schwerer lösliche Salze dargestellt.

Mit Natriumpikrat erhält man ein Pikrat, das sich aus Aether und Alkohol gut in grossen, gelben Nadeln krystallisiren lässt und nun bei 176° schmilzt. In Aether und Benzol ist es, wie alle quartären Salze, unlöslich und kann aus seiner alkoholischen Lösung durch Ersteren gefällt werden.

0.1638 g Sbst.: 0.2798 g CO_2 , 0.0408 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_9$. Ber. C 46.04, H 2.63.

Gef. » 45.56, » 2.76.

Mit Natriumbichromat erhält man aus der Dimethylsulfatlösung ein schwer lösliches Bichromat in langen, gelben Nadeln. Bei 130° wird es braun, dann schwarz; auf höhere Temperatur erhitzt, explodirt es.

Mit Jodkalium entsteht aus der concentrirten Dimethylsulfatlösung das Jodmethylat. Das früher erhaltene Product ist bei 95° getrocknet worden und hatte ein verwittertes Aussehen. Wir vermutheten Krystallwasser und analysirten ein im Exsiccator zum constanten Gewicht getrocknetes Präparat, das glänzende, blau gefärbte Würfel darstellte.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{J}$. Ber. C 37.97, H 2.82, N 8.6.

Gef. » 38.04, » 3.68, » 9.3.

Das Jodmethylat krystallisirt also wasserfrei, und das verwitterte Aussehen ist auf die beginnende Abspaltung von Jodmethyl zurückzuführen. In der That beobachtet man bei der quantitativen Bestimmung des Letzteren bereits bei 100° eine Trübung in der Silbernitratlösung. Beim langsamen Erwärmen in der Capillare tritt schon bei 120° Schmelzen und Gasentwicklung ein, und es hinterbleibt ein helles Oel, das zu einer krystallinischen Masse vom Schmp. 89° erstarrt (reines 8-Nitrochinolin). Bei sehr raschem Erhitzen tritt der Zersetzungspunkt viel höher, erst bei 160 — 170° , auf.

Hier werden diese Vorgänge quantitativ verfolgt:

0.1120 g Jodmethylat ($\frac{1}{2}$ Stunde auf 150° erhitzt) gaben 0.0760 g Jod-silber und hinterliessen 0.0626 g Base.

$C_{10}H_9N_2O_2J$. Ber. CH_3 4.7, $C_9H_8N_2O_2$ 55.02.
Gef. » 4.4, » 55.89.

8-Nitro-chinolin und Diäthylsulfat.

Diäthylsulfat wirkt bedeutend weniger energisch ein, als Dimethylsulfat. Man braucht 2 Stunden und ein Erwärmen auf 160° , um die Vereinigung der Componenten zu erzielen.

Die sorgfältig von Nitrochinolin gereinigte Lösung lässt bei grosser Concentration das krystallinische, orangerothe Jodäthylat, das im Wasser verhältnissmässig leicht löslich ist, ausfallen. Behandelt man die Lösung des Diäthylsulfates mit alkalischem Ferrocyan-kalium, so fällt das 8-Nitro-1-äthyl-2-chinolon in gelben Flock-n aus.

Dieser Körper ist bei weitem löslicher als sein Methylhomologes¹⁾ und viel schwerer rein zu erhalten. Nach wiederholtem Krystallisiren aus Methylalkohol, Benzol und Petroläther erhält man ihn in zusammenengewachsenen Büscheln, die in Benzol sehr leicht löslich sind und bei 96° schmelzen.

0.9916 g Sbst.: 0.2060 g CO_2 , 0.0386 g H_2O . — 0.1108 g Sbst.: 0.2490 g CO_2 , 0.0468 g H_2O .

$C_{11}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 60.60, H 4.58.
Gef. » 61.33, 61.28, » 4.68, 4.72.

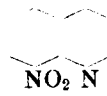
Sauerstoffäther des 8-Nitro-carbostyrils.

Früher²⁾ habe ich durch Einwirkung von Jodmethyl und Dimethylsulfat einerseits und Jodäthyl andererseits auf das scharf getrocknete Natriumsalz des 8-Nitrocarbostyrils³⁾ vom Schmp. 163° zwei homologe Alkylderivate gewonnen, die ich als 8-Nitroalkylchinolone beschrieben habe, da unter diesen Bedingungen die drei übrigen *Bz*-Nitrochinoline die entsprechenden isomeren Nitroalkylchinolone liefern. Die jetzt aus dem 8-Nitrochinolin auf dem Wege der Oxydation erhaltenen Nitroalkylchinolone, über deren Structur kein Zweifel bestehen kann, erwiesen sich nun mit den früher mit dieser Formel bezeichneten Körpern nicht identisch, sondern isomer. Die Sauerstoff-äther des 8-Nitrocarbostyrils sind es nämlich, welche in den ersten Präparaten vorlagen, wie die Alkoxybestimmungen sofort zeigten. Hier sei denselben ihre richtige Structur angewiesen.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 68, 100 [1903].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 64, 90 [1901]; [2] 68, 101 [1903].

³⁾ Nun fallen auch alle Gründe, die für die Möglichkeit angeführt werden konnten, dass der von Miller und Kinkelin (diese Berichte 22, 1711 [1899]) angegebene Schmp. 168° für diesen Körper richtig sein könnte.

Methyläther des 8-Nitro-carbostyrils, .OCH₃.

Es ist dies der als δ -(*o*-)Nitromethylchinolon beschriebenen Körper vom Schmp. 125°. Das alte Präparat wurde einer Methoxybestimmung unterworfen.

0.1878 g Subst.: 0.2048 g Jodsilber.

C₁₀H₉N₂O₃. Ber. CH₃ 7.35. Gef. CH₃ 6.96.

Aethyläther des 8-Nitro-carbostyrils. Dieser Körper ist als δ -(*o*-)Nitroäthylchinolon beschrieben worden. In einem alten Präparat wurde das Aethoxyl bestimmt:

0.030 g Subst.: 0.0348 g Jodsilber.

C₁₁H₁₀N₂O₃. Ber. C₂H₅ 13.30. Gef. C₂H₅ 13.01.

Die Ursache, warum das 8-Nitrocarbostyryl unter den Bedingungen, die bei den übrigen Nitrocarbostyrylen (und bei den Carbostyrylen überhaupt) die Stickstoffäther oder Chinolone entstehen lassen, nicht diese, sondern den Sauerstoffäther liefert, ist leicht zu erkennen, wenn man sich vergegenwärtigt, dass der Bildung der Chinolone eine Anlagerung des Jodalkyls an den Stickstoff vorgehen muss. Nun setzt, wie ich gezeigt habe, die orthoständige Nitrogruppe der Anlagerung sterische Hinderung entgegen. Es kann sich also die andere Reaction — die Bildung des Sauerstoffäthers — ruhig allmählich der ganzen Menge des Carbostyryls bemächtigen, ohne dass dieses derselben durch die in den anderen Fällen rascher verlaufende Stickstoffätherbildung entzogen wird.

Diese Auffassung wurde durch den Umstand vollkommen bestätigt, dass man die Erwärmung des 8-Nitrocarbostyrylnatriums mit Jodäthyl und Jodmethyl ganz bedeutend länger (4—5 Stunden) und höher (auf 150°) ausführen muss, um überhaupt eine Einwirkung zu erzielen, als bei den Isomeren, und auch unter dieser Bedingung lassen die Ausbeuten sehr zu wünschen übrig. Ebenso verständlich ist es, dass Dimethylsulfat einen Sauerstoffäther liefert, der, wie gleich in der ersten Abhandlung bemerkt wurde, mit einer geringen Menge eines anderen, zwischen 130° und 140° schmelzenden Isomeren verunreinigt ist, das sich nun als 8-Nitromethylchinolon vom Schmp. 133° erkennen liess. Das Dimethylsulfat hat eben hier, wie in den übrigen, in dieser Mittheilung beschriebenen Fällen die sterische Hinderung der orthoständigen Nitrogruppe überwunden.

6.8-Dinitro-chinolin.

Die Unfähigkeit dieses Körpers, mit Jodmethyl zu reagiren, ist bereits von Claus constatirt worden. Es war interessant, zu sehen, ob ein so stark mit negativen Resten belasteter Körper auch noch

Dimethylsulfat addirt. Das Dinitrochinolin wurde aus dem 2.4-Dinitroanilin (durch Nitriren von Oxanilid erhalten) mittels Arsensäure bereitet. Mit Dimethylsulfat muss es eine Stunde auf 160° erwärmt werden, um sich mit ihm zu vereinigen. Jodkalium fällt das dunkelrothe, im Wasser schwer lösliche, in Nadeln krystallisirende Jodmethylat, das sich bei ca. 172° zersetzt.

0.1284 g Subst.: 0.0722 g AgJ, 0.0796 g Dinitrochinolin.

$C_{10}H_8N_2O_4J$. Ber. $C_9H_7N_2O_4$ 60.7, CH_3 4.1.

Gef. » 61.7, » 3.6.

Die Verwandlung des quartären Salzes nach der bekannten Methode in das 6.8-Dinitro-1-methylchinolon verläuft nicht glatt. Die Ursache ist die leichte Veränderlichkeit, die schon dem Dinitrochinolin in alkalischer Lösung zukommt. Man muss mit Ferricyankalium in neutraler Lösung arbeiten und langsam Soda zugliessen, Aus der blutrothen Lösung scheiden sich allmählich Nadeln des Chinolons vom Schmp. 185° aus. Die Untersuchung und der Vergleich mit dem beim Nitriren von 6- oder 8-Nitromethylchinolon entstehenden Isomeren werden fortgesetzt.

3-Brom-8-nitro-chinolin.

Molekulare Mengen der Componenten haben sich nach zweistündigem Erhitzen auf 160° vereinigt, worauf der in Wasser lösliche Theil der Schmelze in kaltem Wasser gelöst und mit einem grossen Ueberschuss von Jodkalium versetzt wird.

Es fallen dunkelrothe Nadeln des Jodmethylats aus, die aus Alkohol krystallisirt und bis zum constanten Gewicht getrocknet werden.

0.1782 g Subst.: 0.1990 g CO_2 , 0.0362 g H_2O .

$C_{10}H_8N_2O_2BrJ$. Ber. C 30.4, H 2.0.

Gef. » 30.3, » 2.2.

Rach erhitzt, schmilzt die Substanz etwa bei 145°, langsam erwärmt, bedeutend niedriger unter quantitativer Abspaltung von Jodmethyl.

0.3472 g Subst. gaben, im CO_2 Strom auf 150° erwärmt, 0.2252 g reines Nitrobromchinolin zurück.

$C_{10}H_8N_2O_2BrJ$. Ber. $C_9H_7N_2O_2Br$ 64.8. Gef. $C_9H_7N_2O_2Br$ 64.4.

In ihrem chemischen Verhalten und äusseren Eigenschaften entspricht die Substanz durchaus dem früher beschriebenen 5-Nitroisomeren und giebt wie dieses eine gelbe, krystallinische Carbinolbase und schön krystallisirende Alkoholate, sowie ein Chinolon durch Oxydation in alkalischer Lösung. Dieses krystallisirt aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadelchen vom Schmp. 185—186°.

0.1000 g Sbst.: 0.1572 g CO₂, 0.0238 g H₂O.

C₁₀H₇N₂O₃Br. Ber. C 42.40, H 2.48.

Gef. » 42.87, » 2.64.

6.8-Dibrom-chinolin, Schmp. 101°.

Dieses Dibromchinolin haben wir aus 2.4-Dibromacetanilid (4.7 g) Arsensäure (3 g), Schwefelsäure (5.9 g) und Glycerin (6.4 g) bereitet. Nach 4-stündigem schwachem Sieden betrug die Ausbeute 67 pCt. der Theorie.

Mit Dimethylsulfat vereinigt es sich beim Erwärmen bis auf 160° zu einer dunkel gefärbten Schmelze, aus der das orangefarbene, schön krystallisierende 6.8-Dibromchinolin-jodmethylat vom Zersetzungspunkt ca. 178° erhalten wird.

0.2029 g Sbst.: 0.1100 g JAg, 0.1368 g Base.

C₁₀H₅NBr₂J. Ber. CH₃J 33.1, C₉H₅NBr₂ 66.9.

Gef. » 33.9, » 66.1.

Die Darstellung des 6.8-Dibrom-1-methyl-2-chinolons verläuft nicht sehr glatt. Wir erhielten nach der bekannten Methode 52 pCt. der Theorie von dieser Verbindung. Sie krystallisiert aus Methylalkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 125°.

0.1000 g Sbst.: 0.1190 g AgBr.

C₁₀H₇ONBr₂. Ber. Br 50.48. Gef. Br 50.63.

Phosphorpentabromid (1.4 g) verwandelt es (1 g) in das 2.6.8-Tribromchinolin (90 pCt. der Theorie; eine Stunde auf 120–130°). Es ist in Methylalkohol schwer, in Benzol leicht löslich, krystallisiert in Nadeln und schmilzt bei 165°.

0.1139 g Sbst.: 0.1758 g AgBr.

C₉H₄NBr₃. Ber. Br 65.57. Gef. Br 65.68.

5-Nitro-8-toluchinolin.

o-Toluchinolin wurde vermitteltst Arsensäure aus Toluidin dargestellt und siedete bei 242° (B = 736 mm). Das daraus gewonnene 5-Nitroderivat von Noelting und Trautmann, dessen Unfähigkeit, mit Jodmethyl zu reagiren, bereits bekannt war, wurde mit molekularer Menge Dimethylsulfat auf 140° erhitzt. Das Ende der Reaction erkennt man an der Löslichkeit der Schmelze in Wasser. Es wurde in diesem Falle kein quartäres Salz isolirt, sondern direct durch Oxydation ein Chinolon gewonnen.

Das 5-Nitro-1-methyl-8-tolu-2-chinolon krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmp. 139°.

0.1305 g Sbst.: 0.2908 g CO₂, 0.0546 g H₂O.

C₁₁H₁₀N₂O₃. Ber. C 60.55, H 4.58.

Gef. • 60.77, » 4.64.

Das Tribromchinolin (0.5 g) wurde mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure 5 Stdn. gekocht und 0.3 g oder 75 pCt. der Theorie an alkalilöslichem, in weissen Nadeln krystallisirendem 6.8-Dibrom-carbostyryl erhalten. Dieses löst sich leicht in heissem Aethylalkohol, etwas schwerer in Methylalkohol und schmilzt bei 230°.

C₉H₅ONBr₂. Ber. Br 52.80. Gef. Br 52.76.

Ein stark glänzendes Natriumsalz wird durch concentrirte Natronlauge aus der alkoholischen Lösung ausgefällt.

5.8-Dibrom-chinolin¹⁾, Schmp. 125°.

Dieser Körper wurde nach der Knüppel'schen Methode aus 2.5-Dibromanilin gewonnen. Die Vereinigung mit Dimethylsulfat erfolgt bereits nach halbstündigem Erwärmen auf 160°. Man löst das braune Oel im Wasser, befreit es von unveränderter tertiärer Base und fällt mit Jodkalium. Es bildet sich das 5.8-Dibromchinolin-jodmethylat vom Zersetzungspunkte ca. 166°, das in rothen Nadeln krystallisirt. Nach der angegebenen Methode behandelt, hinterlassen 0.1024 g Jodmethylat 0.0675 g Base.

C₁₀H₈NBr₂J. Ber. C₉H₅NBr₂ 66.9. Gef. C₉H₅NBr₂ 65.9.

3-Chlor-8-nitrochinolin von Edinger addirt Methylsulfat und liefert ein granatrothes Jodmethylat.

5-Nitro-chinolin.

Die Reaction zwischen dieser Base und Dimethylsulfat ist bei 80° unter geringer Selbsterwärmung schon nach einigen Minuten beendet. Da das 8-Isomere unter diesen Umständen kaum reagirt, so gelingt es, aus dem Gemisch, wie man es beim Nitriren des Chinolins erhält, und das aus je 50 pCt. der beiden Isomeren besteht, die 5-Verbindung allein in das quartäre Salz zu verwandeln, wenn man das Gemisch auf 80° zehn Minuten erwärmt, auf die 5-fache Menge Eis giesst und die unverwandelte 8-Base abfiltrirt. Vermittelt Jodkalium erhält man nun aus dem Filtrat das bekannte rothe 5-Nitrochinolinjodmethylat.

Dieses wird in der Wärme genau in derselben Weise zersetzt, wie das oben beschriebene 8-Isomere, fängt bei 210° an sich zu bräunen und schmilzt um 215°.

Es wurde $\frac{1}{2}$ Stunde bis 230° erwärmt. 0.6206 g Sbst.: 0.3878 g Base, 0.1500 g Jodsilber. — 0.6130 g Sbst.: 0.3734 g Base, 0.3498 g Jodsilber. Für

¹⁾ Claus u. Geisler, Journ. für prakt. Chem. [2] 40, 375, 387.

$C_{10}H_9O_2N_2J$ berechnet sich Base 55 pCt., Jodmethyl 45 pCt., während gefunden wurde 62 und 61 pCt. Rückstand und nur 34.3 pCt. und 34.5 pCt. Jodmethyl. Es tritt bei erhöhter Temperatur Wasser auf, und ein Theil der Substanz zersetzt sich vollkommen, während ein Theil als bei 72° schmelzendes 5-Nitrochinolin isolirt werden kann.

5-Nitro-3-brom-chinolin.

Das Jodmethylat dieses Körpers ist längst bekannt¹⁾. Es zersetzt sich bei $170-180^\circ$. 1.0544 g Sbst. (2 Stdn. auf diese Temperatur erhitzt): 0.667 g Nitrobromchinolin vom Schmp. 136° , 0.5771 g Silberjodid. — 0.8925 g Sbst.: 0.5816 g Base, 0.4879 g Silberjodid.

$C_{10}H_8N_2O_2BrJ$.	Ber. $C_9H_8N_2O_2Br$	64.06,	CH_3J	35.96.
Gef.	»	63.26, 65.18,	»	33.39, 33.32.

Es sublimirt immerhin ein Theil der Base.

Phenylacridinjodmethylat.

0.2794 g dieses Jodmethylats hinterliessen bei der Zersetzung 0.1884 g Base. — 0.7810 g hinterliessen 0.5014 g Base und 0.4526 g Silberjodid.

$C_{26}H_{16}NJ$.	Ber. $C_{19}H_{13}N$	64.28,	JCH_3	35.76.
Gef.	»	65.08, 64.19,	»	35.01.

Das Acridin-jodmethylat fängt an, sich bei $220-222^\circ$ zu zersetzen; es findet jedoch keine glatte Zersetzung statt, denn man findet im Rückstand 79.2 pCt. statt 54 pCt., welche den Gehalt an Acridin darstellen. Das abweichende Jodmethyl wurde mit 20 pCt. gegen 44 pCt. der Theorie als Jodsilber bestimmt. Das Phenylacridin-jodäthylat gab ebenfalls, und abweichend von den Versuchen mit dem homologen Jodmethylat, keine befriedigenden Resultate. Die Substanz zersetzt sich bei 215° . Es wurde $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf $230-240^\circ$ erwärmt. In 2 Versuchen war der Rückstand 68.4 pCt. und 68.9 pCt. gegen 62.1 pCt. der Theorie, während das Jodäthylat, als Jodsilber bestimmt, 31.4 pCt. gegen 37.9 pCt. der Theorie ergab.

Genf, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 304 [1889].