

umkrystallisirt, ist das Umlagerungsproduct zwar noch etwas braun gefärbt, hat aber den Schmp. 185° und die Zusammensetzung der Bernsteinsäure.

0.2076 g Sbst.: 0.3113 g CO₂, 0.093 g H₂O.

C₄H₆O₄. Ber. C 40.68, H 5.09.

Gef. » 40.70, » 4.90.

Schmelzpunkt des daraus gewonnenen Dimethylesters 18°, Sdp. 195°.

Der Halbaldehyd der Maleinsäure wird weiter untersucht.

223. H. Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen: Nitrirung von quartären Cyclammonium-nitraten.

[19. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. März 1905.)

Allgemeines.

Schon früher ist die Frage nach den Nitrirungsproducten der Cyclammoniumnitraten an den Beispielen des Chinolin-Methyl- und -Aethyl-Nitrats untersucht worden¹⁾. Damals ist constatirt worden, dass die Nitrogruppe sich in die Stellung 5 begiebt und zwar durch Ueberführung des entstandenen nitrirten Nitrates in die entsprechenden 5-Nitroalkylchinolone; ein zweites Stellungsisomeres konnte dabei nicht isolirt werden. Allein seitdem habe ich gefunden, dass der früher als 8-Nitromethylchinolon beschriebene Körper vom Schmp. 125° der Nitrocarbostyrylather ist. Das nachher dargestellte wirkliche 8-Nitrochinolon besitzt andere Eigenschaften und den Schmp. 133°; es war möglich, dass dieser Körper im Gemisch²⁾ der entstandenen Chinolone nicht erkannt worden war. Ich nahm also wiederum die Versuche auf, benutzte aber zur Trennung der entstehenden quartären nitrirten Chinoliniumnitraten nicht die Oxydation zu den Chinolonen, sondern führte sie in die Jodmethylate³⁾ über und erwärmte dieselben auf 150°. Wie aus der vorhergehenden Abhandlung zu ersehen ist, entweicht unter diesen Umständen nur aus dem 8-Nitrochinolinjodmethylat Jodmethyl unter Bildung der freien Base, während das 5-Derivat unverändert bleibt.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 64, 95.

²⁾ Dasselbst S. 93. In den Mutterlaugen des 5-Nitrochinolons fand sich damals ein Körper der zwischen 130—140° schmolz, also sehr gut das 8-Isomere enthalten konnte.

³⁾ Vorhergehende 18. Mittheilung über einige Ammoniumverbindungen, diese Berichte 38, 1144 [1905].

In der That konnte die Bildung des 8-Nitrochinolins constatirt werden. Hierdurch war nun bewiesen, dass die Nitrirung des quartären Salzes, wie die Nitrirung der tertiären, d. h. die des Chinolins selbst, verläuft, dass sich also 5- und 8-Isomere nebeneinander bilden. Der Ersatz des Wasserstoffs durch Alkyl, der die quartären von den tertiären Salzen unterscheidet, hat also auf die Orientirung keinen principiellen Einfluss ausgeübt. In zweiter Linie bleibt die Frage allerdings offen, welchen Einfluss die verschiedenen Alkylgruppen am Stickstoff auf die Mengenverhältnisse der nebeneinander entstehenden isomeren Nitroderivate ausüben können.

Der Satz: Die Nitrirung der quartären Ammoniumsalze verläuft derjenigen der tertiären analog, sowohl in Bezug auf die Orientirung der eintretenden Nitrogruppe, als auch in Bezug auf die Zeitdauer und anzuwendende Temperatur und Concentration der Schwefelsäure, hat sich an folgenden Beispielen bestätigt gefunden: Chinolin, 3-Bromchinolin, 6-Bromchinolin, 8-Toluchinolin, 6-Toluchinolin, Papaverin. Ich bin der Ansicht, dass er sich allgemein auf alle quartären Salze der aromatischen und aliphatischen Amine anwenden lässt.

Die Darstellung¹⁾ der zur Nitrirung nothwendigen quartären Nitrate gelingt glatt unter Anwendung folgenden Handgriffs: Trägt man das Jodmethylat in Pulverform in Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 ein, so scheidet sich alles Jod metallisch ab, und man kann nach Verjagen der Säure das Nitrat in beliebiger Menge und kurzer Zeit quantitativ und rein erhalten. Will man nitriren, so ist natürlich die Abscheidung des Salzes in fester Form nicht nothwendig, man setzt einfach Schwefelsäure zu.

Durch die Nitrirung der Chinoliniumsalze kann man also in gewissen Fällen zu quartären Salzen und entsprechenden Alkylchinolonen gelangen, die durch directe Addition von Jodmethyl an die nitrirten Basen nicht zu erhalten sind, z. B. zu den vom 8-Nitrochinolin oder 8 Methyl-5-nitrochinolin sich ableitenden Producten.

¹⁾ Der einfachste Weg — Addition von Methylnitrat — ist, wegen der Explosivität des Letzteren, nicht rathsam. Bis jetzt wurden die Jodmethylate durch Blei- oder Silber-Nitrat in Methylnitrate verwandelt. In Folge der Bildung von schwerlöslichen Doppelsalzen ist auch dieser Weg nicht zu empfehlen. Bessere Ausbeuten erhält man durch Darstellung der freien Carbinolbasen, Aufnahme derselben in Benzol und Ausschütteln des Letzteren mit Salpetersäure. Aus den Dimethylsulfaten erhält man nach Ueberführung in Methylsulfate, durch Behandeln mit Baryumnitrat, die Nitrate. Falls Letztere schwer löslich sind, können sie auch direct mit Natriumnitrat gefällt werden.

In bestimmten Fällen kann dieser Weg zur Darstellung von Jodmethylaten der Nitrokörper und ihrer Umsetzungsproducte der kürzere sein, denn es ist allgemein bequemer, die nicht nitrierte Base zu methyliren und dann zu nitriren, als umgekehrt. In manchen Fällen kann auch direct das Dimethylsulfat-Additionsproduct nitriert werden (Papaverin).

Experimentelles.

[Mitarbeitet von St. Gadomska und M. Girard.]

Chinolin.

Aus dem Chinolinjodmethylat erhält man nach der angegebenen Methode das Nitrat in Form einer hygroskopischen, weissen Krystallmasse, die etwa bei 84° unscharf schmilzt, neutral reagirt, in Basen äusserst, in Alkohol etwas weniger löslich ist und sehr bitter schmeckt.

0.1834 g Subst. (bei 110° getrocknet): 0.3902 g CO₂, 0.0824 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃N₂. Ber. C 58.25, H 4.85.

Gef. » 58.01, » 4.99.

Das Nitrat¹⁾ wird in Salpeterschwefelsäure eingetragen und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach Verdünnung mit Wasser wird die Schwefelsäure mit Baryumcarbonat ausgefällt, worauf man die Nitronitrate in Form von Krystallen durch Verdunsten isolirt. Aus Alkohol krystallisirt und bei 110° getrocknet, gab die Substanz folgende Zahlen:

0.1734 g Subst.: 0.3080 g CO₂, 0.0570 g H₂O.

C₁₀H₉N₃O₅. Ber. C 47.80, H 3.58.

Gef. » 48.43, » 3.65.

Das Nitrat hatte kein einheitliches Aussehen und gab beim fractionirten Krystallisiren kein Product von scharfem und bestimmtem Schmelzpunkt. Das analysirte Präparat schmolz bei ca. 190°.

Durch die Darstellung der 5- und 8-Nitrochinolinmethylnitrate auf anderem Wege in reiner Form hatten wir die Hoffnung, über die Natur dieses Nitrirungsproductes Klarheit zu gewinnen.

8-Nitrochinolin-methylnitrat entsteht aus dem bekannten 8-Nitrojodmethylat leicht und quantitativ nach der angegebenen Methode, oder etwas umständlicher aus dem Dimethylsulfat, wie im allgemeinen Theil angeführt. Es bildet etwas hygroskopische Nadeln, ist ganz hellgelb gefärbt, in Wasser leicht, in Alkohol etwas weniger löslich und schmilzt zwischen 160° und 170° unter Gasentwicklung.

¹⁾ Genau wie das Chinolin lässt sich sein Methylnitrat mit Schwefelsäure allein weder in der Kälte, noch in der Wärme nitriren.

0.1834 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.3220 g CO₂, 0.0604 g H₂O.

C₁₀H₉O₅N₃. Ber. C 47.80, H 3.58.

Gef. » 47.99, » 3.65.

5-Nitrochinolin-methylnitrat. Dieses Isomere wurde genau in derselben Weise aus dem 5-Nitrojodmethylat erhalten und gleicht dem soeben beschriebenen täuschend. Es schmilzt unter Zersetzung bei 202—205°.

0.1744 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3066 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

C₁₀H₉O₅N₃. Ber. C 47.81, H 3.58.

Gef. » 47.94, » 3.70.

An eine Trennung der beiden Nitrate, falls sie sich in dem Nitrirungsproducte des Chinolinmethylnitrats nebeneinander vorfanden, war nicht zu denken.

Das Gemisch der aus dem Chinolin gewonnenen, isomeren, quartären Nitronitrate wurde nun, wie im allgemeinen Theil angegeben, in Jodmethylate übergeführt. Schon beim Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol kann man neben den granatrothen Nadeln des 5-Nitrochinolinjodmethylates die orangefarbenen Würfel des 8-Isomeren unterscheiden. Vollkommene Gewissheit über die Entstehung des Letzteren erhielten wir, als wir das verschiedene, in der vorhergehenden Abhandlung studirte Verhalten der Isomeren beim Erwärmen benutzten und das Krystallgemisch eine Stunde auf 150° erwärmten. Das 5-Jodmethylat bleibt dabei unverändert, während aus dem anderen quantitativ das 8-Nitrochinolin entsteht, welches mittels Petroläther der Reaktionsmasse entzogen werden kann und den richtigen Schmp. 89° (8-Nitrochinolin) zeigt. Der Rest war nun reines 5-Nitrochinolinjodmethylat, das leicht in das entsprechende Chinolon vom Schmp. 166° überging.

Die Menge des entstehenden 8-Nitroproductes ist, nach dieser Trennung zu urtheilen, bei weitem geringer als die des 5-Isomeren. Es ist aber möglich, dass bei den verschiedenen Manipulationen die Verluste an 8-Derivat, das im allgemeinen löslicher ist, grösser waren. Die Nitrirung des tertiären Chinolins giebt ziemlich (2—3 pCt.) genau gleiche Theile 5- und 8-Nitroderivat und zwar sowohl in der Wärme als auch in der Kälte.

6-Brom-chinolin.

Das Bromchinolin-methylnitrat ist ein weisser, krystallinischer Körper, der aus dem bekannten 6-Bromchinolinjodmethylat gewonnen wurde. Bei 220° färbt er sich dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei 228°.

0.1996 g Sbst.: 19.0 ccm N (18°, 717 mm).

$C_{10}H_9N_2O_3Br$. Ber. N 9.82. Gef. N 10.36.

Bei weiterem Nitriren mit Salpeterschwefelsäure tritt die Nitrogruppe, genau wie beim tertiären 6-Bromchinolin, in die Stellung 5 ein. Dies wurde durch die Darstellung des bekannten 5-Nitro-6-bromchinolinjodmethylates und des ebenfalls bekannten 5-Nitro-6-brom-1-methyl-2-chinolons vom Schmp. 203°, das leicht an seiner charakteristischen Dimorphie erkannt werden kann, bewiesen.

3-Brom-chinolin.

Das 3-Bromchinolinjodmethylat, in der oben angegebenen Weise behandelt, liefert weisse Nadeln des Methylnitrats. Aus Alkohol krystallisiert, wird es um 160° gelb und schmilzt unter Zersetzung bei 207°.

0.2342 g Sbst.: 0.3596 g CO_2 , 0.0684 g H_2O .

$C_{10}H_9N_2O_3Br$. Ber. C 42.07, H 3.18.

Gef. » 41.37, » 3.28.

Bei weiterem Nitriren mit Salpeterschwefelsäure wurde ein Nitro-brom-chinolin-methylnitrat isolirt, das hellgelbe, nicht hygroskopische Schüppchen (aus Alkohol) bildet, die sich bei 140° verfärben und um 159° unter Zersetzung schmelzen.

Dass die Nitrogruppe in Stellung 5 getreten ist, wurde durch Darstellung des bekannten Jodmethylates, das beim Erwärmen das 5-Nitro-3-brom-chinolin vom Schmp. 136° liefert, bewiesen. Ferner wurde das ebenfalls bereits bekannte 5-Nitro-3-brom-1-methyl-chinolon vom Schmp. 232° gewonnen.

Das tertiäre 3-Bromchinolin giebt beim Nitriren, wie früher nachgewiesen worden ist, neben dem 5-Nitroderivat auch 8-Isomeres. Neuere Versuche, das Mengenverhältniss der entstehenden Isomeren quantitativ zu bestimmen, die auf eine Anzahl von Chinolinderivaten ausgedehnt worden sind, und über die später berichtet werden soll, ergaben, dass in diesem Falle 85 pCt. des 5-Isomeren und bezw. 15 pCt. des 8-Isomeren entstehen. Auch beim Nitriren des quartären Salzes konnte sich vielleicht ein kleiner Theil 8-Nitroderivat gebildet haben, der aber seiner geringen Menge wegen noch nicht gefasst werden konnte.

8-Toluchinolin.

Das 8-Toluchinolinjodmethylat liefert ein Nitrat, das weisse, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle vom Schmp. ca. 72° bildet.

0.4698 g Sbst.: 56 ccm N (26°, 728 mm).

$C_{11}H_{12}N_2O_3$. Ber. N 12.62. Gef. N 12.71.

Das Nitrat wird in ein Salpeterschwefelsäuregemisch eingetragen und 24 Stunden sich selbst überlassen. Die Nitrogruppe ist dann in die Stellung 5 eingetreten; denn macht man nun, nach Verdünnen, alkalisch und bringt Ferricyankalium hinzu, so entsteht das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene 5-Nitro-1.8-dimethyl-2-chinolon vom Schmp. 139°. Das tertiäre 8-Toluchinolin giebt beim Nitriren ebenfalls ausschliesslich das 5-Substitutionsproduct.

6-Toluchinolin.

Das Jodmethylat dieses Körpers verhält sich genau wie das soeben beschriebene 8-Derivat. Es entsteht zuerst das Methylnitrat, das in weissen, hygroskopischen Nadeln isolirt werden kann. Bei weiterer Nitriren entsteht ein Nitroderivat desselben, das in das bekannte, durch Addition von Jodmethyl an 5-Nitro-6-toluchinolin gewonnene Jodmethylat übergeführt werden kann. Ausserdem wurde noch die Oxydation zum 5-Nitro-6-toluchinolon vom Schmp. 192° (Mischprobe mit dem alten Originalpräparat) ausgeführt.

0.1022 g Sbst.: 0.2251 g CO₂, 0.0423 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃N₂. Ber. C 60.5, H 4.58.

Gef. » 60.3, » 4.59.

Das tertiäre 6-Toluchinolin liefert nach Noelting und Trautmann ebenfalls ausschliesslich ein 5-Nitroderivat.

Papaverin.

Diese Base lässt sich bereits von einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 nitriren, und zwar geht die Substitution in dem Benzylkern vor sich, wie Pschorr gezeigt hat. Genau das gleiche Verhalten zeigen auch die quartären Papaveriniumsalze, und es ist deshalb nicht notwendig, über das Jodmethylat erst das Nitrat herzustellen, sondern es genügt, das Additionsproduct von Dimethylsulfat an Papaverin in Wasser zu lösen, von tertiärer Base zu befreien und mit Salpetersäure von der angegebenen Concentration bei 35—40° 1½ Stunden stehen zu lassen, um eine vollständige Nitriren hervorzurufen. Und zwar ist auch hier die Nitrogruppe genau an dieselbe Stelle getreten, wie beim Nitriren des tertiären Papaverins. Die Lösung enthält die am Stickstoff methylylirten, quartären Salze des bekannten Nitropapaverins, und das Jodmethylat des Letzteren kann durch Jodkalium, nach Entfernung der Salpetersäure, ausgefällt werden. Sehr einfach lässt sich die Stellung der Nitrogruppe nachweisen, indem man das Nitrirensgemisch mit dem 10—20-fachen Volumen Wasser verdünnt und kochend alkalisch macht. Es findet hierbei, wie Pschorr für die quartären Methylsalze des Nitropapaverins nachgewiesen hat, genau

unter denselben Farbenerscheinungen die Ausscheidung des Nitrohomoveratrols statt, das aus siedendem Alkohol in Krystallen vom Schmp. 117° gewonnen wurde.

0.1760 g Sbst.: 0.3516 g CO₂, 0.0920 g H₂O.

C₉H₁₁NO₄. Ber. C 54.82, H 5.58.

Gef. » 54.48, » 5.78.

Aus dem wässrigen Filtrat lässt sich nach Versetzen mit Kochsalz vermittelt Aether auch das bekannte Dimethoxyl-methylisochinolon vom Schmp. 108° ausziehen.

Genf, Universitätslaboratorium.

224. Joh. Howitz und Wilhelm Schwenk: Ueber Derivate des *o*-Chinolin-aldehyds.

(Eingegangen am 14. März 1905.)

Vor längerer Zeit hat der Eine von uns¹⁾ den *o*-Chinolinaldehyd durch Kochen von ω -Brom-*o*-Toluchinolin mit starker Salpetersäure erhalten und die chemische Natur dieses Körpers durch einige Reactionen festgestellt. Wir haben inzwischen die Eigenschaften der neuen Verbindung eingehender studirt und verschiedene Derivate derselben dargestellt. Da wir zur Gewinnung des *o*-Chinolinaldehyds von dem ω -Brom-*o*-Toluchinolin ausgehen mussten, so benutzten wir die Gelegenheit, das beim Bromiren von *o*-Toluchinolin sich stets in geringer Menge bildende, höher gebromte Product zu untersuchen und dessen Constitution zu ermitteln. Es ist uns gelungen, den Nachweis zu führen, dass diese, bereits von W. Müller²⁾ und von W. Lang³⁾ kurz beschriebene, gut krystallisirende Verbindung ein Bromatom in der Seitenkette, das andere in der β -Stellung des Pyridinrings enthält und demnach als ω - β -Dibrom-*o*-Toluchinolin zu bezeichnen ist.

Wir konnten aus derselben den β -Brom-*o*-Chinolinaldehyd gewinnen und haben auch diesen in seinen Eigenschaften charakterisirt und einige Derivate von ihm dargestellt.

Zunächst beginnen wir mit der Beschreibung der von uns untersuchten Derivate des *o*-Chinolinaldehyds.

Das salzsaure Salz des *o*-Chinolinaldehyds, (C₉H₆N.CHO).HCl, bildet sich beim Auflösen von *o*-Chinolinaldehyd in verdünnter Salzsäure und

¹⁾ Diese Berichte 35, 1273 [1902].

²⁾ Wolf Müller, Inaug.-Dissert., Freiburg 1896.

³⁾ W. Lang, Inaug.-Dissert., Freiburg 1898.