

Die Untersuchung des Nitrils aus Isonitrosomethylcinchotoxin wird fortgesetzt und die Spaltung auf andere Isonitrosotoxine ausgedehnt.

490. H. Decker und Percy Remfry: Studien in der Chinolinreihe.

I. Mittheilung: Ueber 5-(ana-) Chinaldinderivate.

(Eingegangen am 19. Juli 1905.)

Die nächste Veranlassung zu diesen Versuchen ist die im Journ. für prakt. Chem. [2] 71, 39 [1905] erschienene Abhandlung von E. Alber, in der das von Doebner und Miller¹⁾ dargestellte 5-Amino-chinaldin für das 7-Derivat gehalten wird. Wie hier gezeigt wird liegt kein Grund vor, zwischen dem von Alber neuerdings gewonnenen wahren 7-Aminochinaldin und jenem 5-Derivat eine andere Art von Isomerie als die Stellungsisomerie anzunehmen, um ihre Verschiedenheit zu erklären. In Richter's Lexikon ist auch richtig das entsprechende Nitrochinaldin als 5-Derivat bezeichnet, während das daraus entstehende Aminoderivat und die ganze Reihe mit diesem zusammenhängender CH₃-, COOH-, SO₃H-, CN-, etc. Substitutionsproducte noch als 7-Derivate katalogisirt sind; im Hauptband IV des Beilstein'schen Handbuchs sind alle noch als 7-Derivate angeführt, während der Ergänzungsband S. 199 neben der 7-Stellung auch die Möglichkeit der 5-Stellung bestehen lässt.

Eine Arbeit von Gerdeissen²⁾ schien nämlich früher die Ansicht, das Nitrochinaldin vom Schmp. 82° wäre das 7-Derivat, zu stützen. Derselbe unterwarf das entsprechende Aminochinaldin einer weiteren Chinolincondensation. Nach seinen Ueberlegungen könnten sich aus dem 7-Derivat (I.) zwei Condensationsproducte bilden, ein Methylphenanthroliu (II.) und ein isomerer Körper mit vier neben einander geordneten Ringen (anthracenoïder Typus), während aus dem 5-Derivate bloß ein einziger Körper, ein Methylphenanthrolin (V.), entstehen kann. Nun erhielt Gerdeissen allerdings zwei Isomere, von denen sich eines als Methylderivat des Phenanthrolins erwies, während die Constitution des zweiten unaufgeklärt geblieben ist. Aus der Entstehung dieses zweiten Isomeren, dem die anthracenoïde Form zugeschrieben worden ist, ist der bestimmte Schluss auf die 7-Stellung der Aminogruppe gezogen worden.

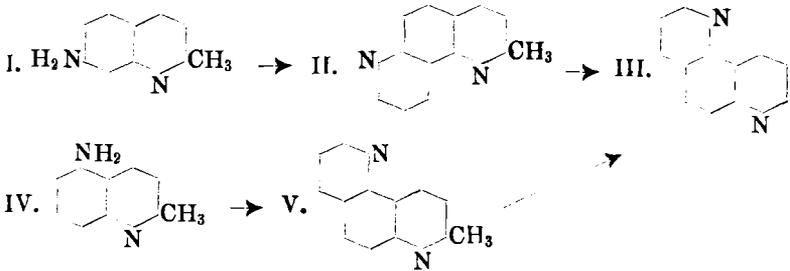
Durch eine spätere Arbeit Marckwald's³⁾ hat sich jedoch eine der Voraussetzungen dieses Schlusses als irrhümlich erwiesen. Letzterer

¹⁾ Diese Berichte 17, 1702 [1884].

²⁾ Diese Berichte 22, 245 [1889].

³⁾ Ann. d. Chem. 274, 331 [1893].

zeigte nämlich, dass Substanzen mit vier neben einander geordneten Ringen (anthracenöider Typus) durch die Chinolinsynthese überhaupt nicht entstehen. Während darnach die dem zweiten Isomeren Gerdeissen's zugesprochene Constitution unhaltbar wird, kann das Methylphenanthrolin ebenso gut aus dem 5-Aminochinaldin entstanden sein, und es kommt ihm statt der Formel II die Formel V zu, welche die Ent-



stehung des Phenanthrolins (III.) durch Wegoxydation der Methylgruppe ebenso gut erklärt.

Darnach ist in der Arbeit Gerdeissen's nichts mehr enthalten, was zwischen der 5- und der 7-Stellung der Substituenten entscheiden könnte.

Mit Substitutionsregelmässigkeiten und ihren Ursachen in dem Pyridin und ähnlichen Ringen beschäftigt, fiel es ausserdem dem Einen von uns auf, dass die Orientirung der Nitrogruppen bei der Nitrirung des Chinaldins im Widerspruch mit denselben steht, wenn man die Entstehung eines 7-Derivates annimmt¹⁾.

Es scheinen die Orientierungsregeln im Chinolinkerne nicht allgemein bekannt geworden zu sein, obwohl seit langem Material genug zu ihren Ableitungen vorliegt. Es ist weder meine Absicht, dieses ziemlich umfangreiche Kapitel hier zu besprechen, noch die theoretische Ableitung aus den negativ orientirenden Eigenschaften des ringförmig gebundenen Stickstoffs²⁾ systematisch durchzuführen. Was aber insbesondere die hier in Betracht kommende Nitrirung in der Chinolinreihe anbetrifft, so ist die Regel in einer grossen Anzahl von Fällen kontrollirt und wie folgt zu formuliren:

»Sind im Chinolinmolekül keine stark positiv orientirenden (z. B. OH, NH₂ etc.) und keine stark negativ orientirenden (z. B. NO₂, SO₃H etc.) Gruppen vorhanden, so findet Substitution gleichzeitig in Stellung

¹⁾ H. Decker hatte sich bereits auf der Naturforscherversammlung in Halle 1890 in diesem Sinne geäussert. Claus spricht, Journ. für prakt. Chem. [2] 56, 378 ff., den in Rede stehenden Chinaldinderivaten die richtige Structur zu. Der directe Stellungsnachweis blieb bis jetzt aus.

²⁾ Vergl. H. Decker, Journ. für prakt. Chem. [2] 45, 51—52 [1892].

5 und 8 des Benzolkernes statt. Im Chinolin selbst ist das Verhältniss der entstehenden Isomeren ziemlich genau wie 1:1. Neutrale Gruppen, wie Methyl, Halogen etc., verschieben das Verhältniss sehr zu Gunsten des einen Isomeren.«

Während also bei der Nitrirung des Chinaldins die Entstehung des 8-Isomeren in einer Menge von 40 pCt., wie Gerdeissen, Doebner und Miller übereinstimmend angeben, mit dieser Theorie in Uebereinstimmung steht, ist es zu erwarten, dass das in der Menge von 60 pCt. entstehende, bis jetzt als 7-Derivat bezeichnete zweite Nitrochinaldin das 5-Derivat ist. Dieses ist nun auch durch das Folgende experimentell bewiesen.

Deshalb ist auch dem Methyl-phenanthrolin von Gerdeissen die Formel V zuzusprechen und entsprechend die Formel der daraus dargestellten Phenanthrolincarbonsäure zu berichtigen, während nur weitere Arbeiten zeigen können, welche Formel dem von Gerdeissen erhaltenen zweiten Körper zukommt.

Mit der irrthümlichen Auffassung der Constitution des 5-(*ana*-) Aminochinaldins als 7-(*meta*-) Derivat hängt die unrichtige Einreihung einer ganzen Anzahl hauptsächlich durch die Doebner-Miller'sche Synthese gewonnener 5-Derivate in die 7-(*meta*-) Reihe zusammen. Folgende Verbindungen sind nunmehr als 5-Derivate zu katalogisiren:

Das Cyanchinaldin vom Schmp. 104° von E. Rist¹⁾, das aus dem Aminokörper gewonnen wurde; die sogenannte (β)-Chinaldinsulfonsäure von Doebner und Miller²⁾, die dasselbe Cyanderivat³⁾ giebt; das sogenannte (β)-Oxychinaldin⁴⁾, das aus der (β)-Sulfonsäure gewonnen wurde; die Chinaldincarbonsäure vom Schmp. 285°, die aus dem Cyanchinolin von Rist erhalten wurde; das *m*-Methylchinaldin⁵⁾; die Chinaldinacrylsäure⁶⁾ und der Chinaldin-aldehyd⁷⁾, die mit jener Säure zusammenhängen; die Nitro- und Amido-Chinaldincarbonsäure von Claus und Momberger⁸⁾.

Ferner ist der Schluss von Rist, dass die Chinaldinsynthese im Gegensatz zur Chinolinsynthese zu 7-(*m*-) Derivaten führt, gerade umgekehrt auszusprechen, d. h. dass die beiden Synthesen wesentlich in gleicher Richtung verlaufen, und hauptsächlich 5-(*ana*-) Derivate liefern.

1) Diese Berichte 23, 3483 [1890]. 2) Diese Berichte 17, 1703 [1884].

3) Richard, diese Berichte 23, 3488 [1890].

4) Diese Berichte 17, 1703 [1884]. 5) Diese Berichte 16, 2464 [1883].

6) Diese Berichte 17, 941 [1884]. 7) Diese Berichte 22, 271 [1889].

8) Journ. für prakt. Chem. [2] 56, 378.

Experimentelles.

Die Nitrirung des Chinaldins verläuft ganz glatt, wenn man Sorge trägt, keinen Ueberschuss von Salpetersäure zu gebrauchen und mit der Temperatur nicht über 4° zu gehen.

Die Trennung der entstehenden Isomeren lässt sich entweder nach den Literaturangaben oder durch Einwirkung von Jodmethyl, mit dem nur das 5-Derivat reagirt, während das andere unverändert wiedergewonnen werden kann, durchführen.

Zum Stellungsnachweis der Nitrogruppe haben wir eine Methode verwandt, die eine Folgerung der von dem Einen von uns allgemein beobachteten Thatsache ist, dass die Alkylidencyclaminane¹⁾ leicht zu den Cyclaminonen oxydirt werden können. Die Erwartung, dass die Methylenbase VII, die aus dem Nitrochinaldinjodmethylat mit Natronlauge nach der Auffassung des Einen von uns entstehen muss, sich leicht zum Nitromethylechinolon VIII oxydiren lassen wird, hat sich voll auf bestätigt. Da die vier isomeren Nitrochinolone schon früher dargestellt worden sind, war es leicht zu constatiren, dass das in Frage stehende Chinaldinderivat die Gruppe NO₂ in Stellung 5 hatte.

Das 5-Nitrochinaldin-jodmethylat erhält man leicht durch einstündiges Erwärmen von 5-Nitrochinaldin mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbade und nachherige Einwirkung von festem Jodkalium auf die Lösung des quartären Sulfats als orangegefärbten Körper, der, mit Wasser und wenig schwefliger Säure gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 201° besitzt. Die Analyse der bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

0.2209 g Sbst.: 0.3219 g CO₂, 0.0674 g H₂O. — 0.4223 g Sbst.: 32 ccm N (22°, 730 mm).

C₁₁H₁₁N₂O₂J. Ber. C 40.00, H 3.35, N 8.50.

Gef. » 39.77, » 3.42, » 8.31.

Das Pikrat erhält man aus der Lösung des Jodmethylates in Alkohol, beim Versetzen mit alkoholischer Pikrinsäure in gelben Nadeln vom Schmp. 151.5°.

0.3526 g Sbst.: 52.8 ccm N (23°, 730.3 mm).

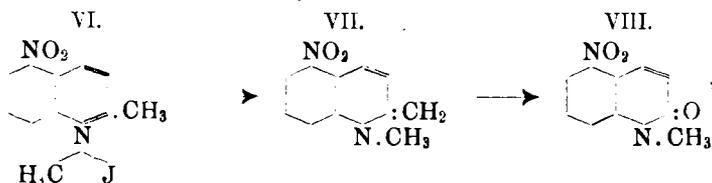
C₁₇H₁₃N₅O₉. Ber. N 16.27. Gef. N 16.35.

Das 5-Nitrochinaldinjodmethylat²⁾ (VI.) giebt mit Ammoniak oder Natronlauge einen gelben, leicht veränderlichen Niederschlag, der, mit einem Ueberschuss von Ferricyankalium und Natronlauge behandelt, sich unter Farbenveränderung oxydirt. Nach Krystallisation aus

¹⁾ Cyclaminan = Dihydrocyclamin.

²⁾ Dieses Jodmethylat giebt mit Chinolinjodalkylaten prächtige Cyanine, deren Untersuchung uns beschäftigt.

Wasser erhält man das bekannte 5-Nitro-*N*-methylchinolon¹⁾ (VIII.), das mit dem Originalpräparat verglichen und für identisch befunden wurde,



vom Schmp. 165°, in schönen, gelben Nadeln.

Dadurch ist die Structur des in Frage stehenden Nitrochinaldins als 5-Derivat endgültig festgestellt, denn das 7-Nitro-*N*-Methylchinolon²⁾, das aus dem 7-Nitroisomeren entstehen sollte, schmilzt bei 198—199°.

Genf, Universitätslaboratorium.

491. Arthur Rosenheim und Richard Schnabel: Die Einwirkung von Zinntetrachlorid und Titantetrachlorid auf organische, hydroxylhaltige Körper.

[V. vorläufige Mittheilung: Ueber die Molekularverbindungen
anorganischer Halogenide³⁾.]

(Eingegangen am 29. Juli 1905.)

P. Pfeiffer hat jüngst in einer interessanten Untersuchung über die Hydrolyse von Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid⁴⁾ eine Reihe von Derivaten dieser Verbindungen beschrieben, die durch Hydrolyse beziehungsweise Alkoholyse aus ihnen entstehen. Er fasst sie der Werner'schen Coordinationstheorie und seinen früher gemeinsam mit A. Werner⁵⁾ ausgeführten Untersuchungen entsprechend als Uebergangsproducte zur Zinnsäure auf. Die durch Einwirkung von Zinntetrabromid auf Aethylalkohol entstehende Verbindung betrachtet er z. B. als ein Oxäthylzinntribromid, das ein Molekül Alkohol angelagert enthält, und schreibt ihm die Formel: $\text{SnBr}_3\text{O C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ z.

Seit längerer Zeit sind wir in Fortsetzung früherer Versuche über die organischen Molekularverbindungen anorganischer Halogenide,

1) Journ. für prakt. Chem. [2] 45, 175.

2) Journ. für prakt. Chem. [2] 64, 89.

3) IV. Mittheilung, diese Berichte 37, 3662 [1904].

4) Diese Berichte 38, 2466 [1905].

5) Zeitschr. für anorgan. Chem. 17, 82.