

578. Adolf Kaufmann und H. Decker: Ueber die Nitrirung  
des Chinolins und seiner Mononitroderivate.  
Studien in der Chinolinreihe. II. Mittheilung<sup>1)</sup>.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. October 1906)

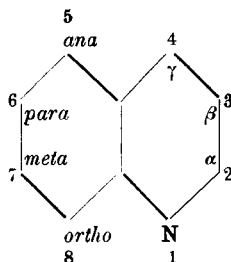
Bekanntlich entstehen beim Nitriren des Chinolins als Hauptproducte in ungefähr gleicher Ausbeute *ana*- und *o*-Nitrochinolin, neben geringen Mengen zweier Dinitrochinoline, die von Claus und Kramer<sup>2)</sup> als ( $\alpha$ )- und ( $\beta$ )-Derivate unterschieden, später von Claus und Hartmann<sup>3)</sup> als *p,o*-(6.8)- und *ana,o*-(5.8)-Dinitrochinoline definiert worden sind. Da nach Angaben derselben Forscher sowohl die Nitrirung des *ana*- wie auch des *o*-Nitrochinolins zu demselben Dinitroderivat, dem *o,ana*-(5.8)-Dinitrochinolin vom Schmp. 182° führen soll, schien das Auftreten des *p,o*-(6.8)-Dinitrochinolins — das schon von La Coste<sup>4)</sup> und auch von Claus und Hartmann<sup>5)</sup> synthetisch aus 2.4-Dinitroanilin dargestellt worden ist — unter den Nitrirungsproducten des Chinolins kaum verständlich

Zur Erklärung dieses Widerspruches schien es deshalb geboten, die Nitrirung des Chinolins und seiner einfach nitrierten Derivate einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen.

Es hat sich dabei ergeben, dass das *p*-(6)-Nitrochinolin sich übereinstimmend mit den Angaben von Claus und Schnell (Journ. f.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 2773 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 1243 [1885]. Zur Bezeichnung der Stellungen in dem Chinolinringe ist neben den neuerdings gebräuchlichen Zahlen auch das ältere System benutzt worden:



Die in Klammern befindlichen griechischen Anfangsbuchstaben bezeichnen, nach einem früheren Vorschlage des Einen von uns, nicht die Stellungen, sondern sind zum Unterschiede der einzelnen Isomeren von unbekannter Constitution eingeführt worden.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 53, 198.    <sup>4)</sup> Diese Berichte 15, 561 [1882].

<sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 53, 198.

prakt. Chem. [2] 53, 109) unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht nitriren lässt. Durch die weiter unten beschriebene »Starknitrirung« gelingt es, aber aus demselben zwei Nitroderivate zu erhalten, von denen das eine sich als das *p,o*-(6.8)-Derivat erwies. Wir glaubten nun, das bei der Nitrirung des Chinolins entstehende ( $\alpha$ ) Dinitroderivat verdanke seine Entstehung dem eventuell intermediär neben den *o*-(8)- und *ana*-(5)-Monoderivaten auftretenden *p*-(6)-Nitrochinolin, obgleich die Schwernitrierbarkeit des letzteren eigentlich von vorn herein dagegen sprach. Alle Versuche, unter den Mononitrirungsproducten des Chinolins *p*-(6)-Nitrochinolin aufzufinden, gaben ein negatives Resultat, und diese Hypothese musste deshalb verlassen werden.

Das Räthsel löste sich, als die Nitrirung des *o*-(8)-Nitrochinolins wieder aufgenommen wurde. Dieses giebt nämlich in glatter Ausbeute das *p,o*-(6.8)-Dinitroderivat, ist also die Quelle des ( $\alpha$ )-Dinitrochinolins<sup>1</sup>).

In beiden Fällen ist also eine Orientirung der zweiten Nitrogruppe in die *m* Stellung nachgewiesen worden, genau wie in der Benzolreihe auch. Ein drittes isomeres Mononitroderivat, das *m*-(7)-Nitrochinolin, ergab insofern ein unerwartetes Resultat, als neben der normalen Orientirung in die *m*-Stellung, die zum bereits bekannten, synthetisch gewonnenen *ana,m*-(5.7)-Dinitrochinolin führt, noch ein neues Isomeres von unbekannter Stellung der zweiten Nitrogruppe entstand.

Die Nitrirung des *ana*-(5)-Nitrochinolins<sup>2</sup>) soll nun auch wiederholt werden. Die Theorie lässt die Entstehung des *ana,m*-(5.8)-Dinitrochinolins als wahrscheinlich erscheinen. Die früheren Angaben aber lauten auf die Bildung eines *ana,o*-(5.8)-Derivates; allein letzteres unterscheidet sich von ersterem nur durch eine Schmelzpunktsdifferenz von wenigen Graden.

### Experimentelles.

#### Starke Nitrirung des *p*-(6)-Nitrochinolins.

Die Nitrirung des *p*-Nitrochinolins mit Salpetersäure oder den verschiedensten Gemischen von Salpeterschwefelsäure ergab auch bei mehrtägigem Kochen am Rückflusskühler stets das unveränderte reine Ausgangsmaterial vom Schmp. 150° zurück. Dagegen erhält man beim Nitriren des *p*-Nitrochinolins (5 g) mit der berechneten Menge Kalisalpeter und Schwefelsäure (5 ccm) im geschlossenen Rohr zwei Dinitroproducte. Erfahrungsgemäss ist dabei ein etwa 10-stündiges

<sup>1</sup>) Claus und Schüler glaubten hierbei *ana-ortho*-, also ( $\beta$ )-Dinitrochinolin beobachtet zu haben, diese Berichte 18, 1243 [1885]; Journ. f. prakt. Chem. [2] 53, 198. Wahrscheinlich war ihr *o*-Präparat nicht frei vom *ana*-Isomeren.

<sup>2</sup>) Journ. f. prakt. Chem. [2] 53, 198.

Erhitzen auf 130—140° nöthig. Denn während bei 100° eine Einwirkung überhaupt nicht erfolgt, scheinen bei höherer Temperatur (170—180°) unter Verharzung sich vor allem Sulfosäuren zu bilden.

Giesst man nach dem Erkalten das Nitrirungsgemisch auf zerstoßenes Eis, so erhält man in geringer Menge (0.5 g) in Form von grossen, gelben Flocken ein neues Dinitrochinolin. Dasselbe ist in Alkohol, Benzol, Chloroform leicht löslich, sublimirbar, vereinigt sich auch beim Erhitzen auf 150° nicht mit Jodmethyl und zeigt beim Lösen in verdünnter Natronlauge die auch für andere Dinitroisomere charakteristische rothe Färbung. Eine Analyse gab folgende Zahlen:

0.1292 g Sbst.: 0.2336 g CO<sub>2</sub>, 0.0300 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 49.31, H 2.28.

Gef. » 49.32, » 2.58.

Der Schmelzpunkt liegt bei 185°.

Neutralisirt man die salpeterschwefelsaure Lösung der Nitrirungsproducte vorsichtig mit concentrirter Natronlauge, so erhält man neben dem unveränderten *p*-Nitrochinolin ein zweites Dinitroproduct, das sich durch seine Eigenschaft, kein Jodmethylat zu bilden, leicht von dem unveränderten *p*-Nitrochinolin trennen lässt. Dieses zweite Dinitrochinolin vom Schmp. 154° erwies sich in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem synthetisch aus 2.4-Dinitroanilin und durch Nitriren von *o*-Nitrochinolin dargestellten, *o,p*-(5.8)-Dinitroderivat, wie wir uns durch den directen Vergleich der Präparate überzeugen konnten.

#### Nitrirung von *m*-(7)-Nitro-chinolin.

Viel leichter als die seines *p*-Isomeren erfolgt die Nitrirung des *m*-Nitrochinolins. Erhitzt man ein Gemisch von 100 ccm rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) und 150 ccm concentrirter Schwefelsäure mit 5 g *m*-Nitrochinolin 6 Stunden am Rückflusskühler, so scheiden sich beim Eingiessen der erkalteten Lösung in zerstoßenes Eis prächtige, weisse Flocken eines neuen Dinitrokörpers aus, die sich leicht sublimiren lassen und einen Schmp. von 225° besitzen. (Ausbeute 2.5 g).

0.1576 g Sbst.: 0.2858 g CO<sub>2</sub>, 0.0345 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 49.31, H 2.28.

Gef. » 49.46, » 2.43.

Beim Lösen dieses neuen Dinitrochinolins in verdünnter, warmer Natronlauge tritt eine charakteristische gelbe Färbung auf.

Neutralisirt man das Nitrirungsgemisch vorsichtig mit Natronlauge, so erhält man einen zweiten Dinitrokörper. Derselbe krystallisirt aus Benzol in gelblichen, harten Blättchen vom Schmp. 175° und lässt sich leicht in weissen, langen Nadeln sublimiren. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.1908 g Sbst.: 0.3454 g CO<sub>2</sub>, 0.0426 H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 49.31, H 2.28.

Gef. » 49.38, » 2.48.

Höchst wahrscheinlich ist dieser Dinitrokörper das bereits bekannte<sup>1)</sup> *m*, *ana*-(5.7)-Isomere.

Beide *m*-Dinitroderivate vereinigen sich in Uebereinstimmung mit ihren Isomeren nicht mit Jodmethyl.

#### Nitrirung von *o*-(8)-Nitro-chinolin.

Entgegen den Claus'schen Angaben<sup>2)</sup> erhält man bei 20-stündigem Erhitzen am Rückflusskühler von *o*-Nitrochinolin in einem Gemisch von Salpeterschwefelsäure in nahezu quantitativer Ausbeute ein Dinitrochinolin. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in prächtigen, seidenglänzenden Spiessen, aus Benzol in festen, dicken Tafeln und zeigt den Schmp. 154<sup>0</sup> (N.-T). Eine Analyse gab folgende Zahlen:

0.1805 g Sbst.: 0.3279 g CO<sub>2</sub>, 0.0395 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 49.31, H 2.28.

Gef. » 49.54, » 2.43.

Das Dinitrochinolin zeigt seinen Isomeren analoge Eigenschaften, vereinigt sich nicht mit Jodmethyl und giebt beim Lösen in verdünnter, warmer Natronlauge die charakteristische rothe Färbung.

Zur Ortsbestimmung der beiden Nitrogruppen wurde aus 2.4-Dinitroanilin das *o*,*p*-(6.8)-Dinitrochinolin hergestellt. Dasselbe schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren und Kochen mit Thierkohle bei 154<sup>0</sup> und erwies sich in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem auf anderen Wegen dargestellten Dinitroderivat.

Was nun die Stellung der zweiten Nitrogruppe in den beiden neuen Dinitroderivaten anbetrifft, so ist es allerdings möglich, dass sie in die *o*-Stellung zu den bereits vorhandenen Nitrogruppen getreten ist; es scheint uns aber durchaus nicht ausgeschlossen zu sein, dass sie in beiden Fällen nach der  $\beta$ -(3)-Stellung des Pyridinkernes hin orientirt worden ist.

Genf, 1. October 1906. Chem. Institut.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 53, 193. Diese Berichte 18, 1243 [1885].

<sup>2)</sup> l. c.