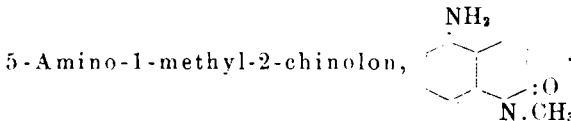


**259. Herman Decker und Harry Engler: Über Amino- und Oxy-chinolone.**

[27. Mitteilung über einige Ammoniumverbindungen.]

(Eingegangen am 3. Mai 1909.)

Folgende Versuche bilden die Fortsetzung der früher<sup>1)</sup> mitgeteilten Studien über die Aminoderivate und die Oxyderivate der *N*-substituierten Chinolone.



Man pulvert das 5-Nitro-1-methyl-2-chinolon<sup>2)</sup>, trägt es in eine konzentrierte Ammoniaklösung ein und leitet Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit ein. Dann erhitzt man auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, bis die Reduktion beendet ist. Der ausgeschiedene Schwefel wird entfernt und die Lösung eingedampft. Der Rückstand wird nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert und in hellgelben, an den Wandungen festhaftenden Krystallen vom Schmp. 213° erhalten.

Die Substanz ist wie das isomere 6-Amino-1-methyl-2-chinolon<sup>3)</sup> in Wasser und Alkohol leicht löslich, läßt sich aber trotzdem und zum Unterschied von dem Isomeren aus diesen Mitteln umkrystallisieren. Man kann die Substanz leicht vom Schwefel trennen, indem man sie in Salzsäure löst, und durch Zusatz von Ammoniak und Chlorammonium das Amin in ziemlich großen Krystallen erhalten. Diese enthalten dann aber Krystallwasser.

0.1205 g Subst.: 0.3055 g CO<sub>2</sub>, 0.0641 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 68.96, H 5.75.

Gef. » 69.14, » 5.91.

Das Chlorhydrat erhält man aus der Base mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, welche im Überschuß das Salz fällt. Dieses Monochlorhydrat krystallisiert in klaren, gelben Nadeln ohne Krystallwasser und schmilzt bei 221°<sup>4)</sup> zu einer braunen Flüssigkeit. Man muß annehmen, daß der Chlorwasserstoff an der Aminogruppe steht, weil die einfachen *N*-Methylchinolone nur sehr unbeständige Salze bilden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 1173 [1903].

<sup>2)</sup> H. Decker, Journ. f. prakt. Chem. [2] **63**, 573.

<sup>3)</sup> H. Decker und H. Engler, diese Berichte **36**, 1173 [1903].

<sup>4)</sup> Alle in dieser Arbeit angeführten Schmelzpunkte sind unkorrigiert, aber am gleichen Thermometer ausgeführt.

0.1200 g Sbst.: 0.0814 g AgCl.

$C_{10}H_{11}ON_2Cl$ . Ber. Cl 16.86. Gef. Cl 16.83.

Acetylverbindung: Erhalten durch  $\frac{1}{4}$ -ständiges Erhitzen der Base in Eisessig mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid. Die Verbindung läßt sich aus Wasser oder auch verdünntem Alkohol umkrystallisieren. Sie bildet hübsche, gelbe Nadeln vom Schmp. 237°, die ein Molekül Krystallwasser enthalten.

0.1765 g Sbst. verloren, bei 120° bis zur Konstanz getrocknet, 0.0138 g  $H_2O$

$C_{12}H_{12}O_2N_2 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  7.69. Gef.  $H_2O$  7.82.

0.1627 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.3978 g  $CO_2$ , 0.0823 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ . Ber. C 56.66, H 5.55.

Gef. » 56.69, » 5.62.

#### 5-Amino-1-äthyl-2-chinolon.

Das bekannte 5-Nitro-1-äthyl-2-chinolon erhielten wir in 88 % Ausbeute nach der häufiger erwähnten Methode aus dem entsprechenden Jodäthylat.

Die Reduktion mittels Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure führt zu einem prächtig krystallisierenden Zinndoppelsalz, aus dem indessen der Aminokörper nicht bequem darzustellen ist. Es wurde deshalb das fein aufgeschwemmte Nitrochinolon mit konzentriertem Ammoniak und Schwefelwasserstoff behandelt. Das sich ausscheidende Rohprodukt der Reduktion wird aus Benzol umkrystallisiert und bildet kleine, glänzende Blättchen vom Schmp. 177—178°. In seinen Eigenschaften kommt es seinen soeben beschriebenen niederen Homologen außerordentlich nahe.

Aus Wasser krystallisiert das Amin mit 1 Mol. Krystallwasser.

0.1353 g Sbst. wurden bei 110—120° 3 Stunden bis zum konstanten Gewicht getrocknet und verloren 0.0117 g  $H_2O$ . — 0.1207 g Sbst. (lufttrocken): 15 ccm N (21°, 730 mm).

$C_{11}H_{12}ON_2 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  8.73, N 13.6.

Gef. » 8.65, » 13.6.

Chlorhydrat: Krystallisiert aus heißem Wasser in schönen, seiden-glänzenden, hellgelben Nadeln, die bei 120° 2 Mol. Wasser verlieren und bei 235° unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung schmelzen, nachdem einige Grade vorher Sinterung eingetreten ist.

0.1340 g Sbst. werden bei 120° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und verlieren 0.0183 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{13}ON_2Cl + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  13.82. Gef.  $H_2O$  13.66.

#### 8-Amino-1-methyl-2-chinolon.

8-Nitro-chinolin wurde aus *o*-Nitro-anilin nach der Methode von Knüppel<sup>1)</sup> bereitet. Dasselbe wurde in der früher angegebenen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **29**, 709 [1896].

Weise<sup>1)</sup> mittels Dimethylsulfat durch ein halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade in quaternäres Salz verwandelt. 13 g des letzteren wurden in Wasser gelöst und tropfenweise in eine abgekühlte Lösung von 60 g Ferricyankalium + 15 g Natriumhydroxyd in 2100 ccm Wasser unter Turbinieren langsam eingetragen. Der größte Teil des Nitrochinolons fällt direkt als gelbes, krystallinisches Pulver aus, den Rest erhält man durch Zusatz von einigen Stücken Ätznatron. Aus Alkohol krystallisiert, schmolz der Nitrokörper bei 128°.

Das Amin erhält man nach der beschriebenen Methode mittels Schwefelammonium in einer Ausbeute von 88 % der Theorie. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, immerhin viel schwerer als der früher<sup>1)</sup> beschriebene isomere 6-Aminokörper. An der Luft oxydiert es sich leicht unter Dunkelfärbung. Aus Benzol erhielten wir das 8-Amino-1-methyl-2-chinolon in Form kleiner, glänzender, gelblicher Krystalle, die bei 180° schmolzen.

0.1616 g Sbst.: 0.4090 g CO<sub>2</sub>, 0.0882 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 68.9, H 5.7.

Gef. » 69.0, » 6.0.

Formylderivat: Das Amin verbindet sich mit konzentrierter Ameisensäure bereits nach 1/4-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade. Man vertreibt den Überschuß an Säure und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um. Das Formylderivat kommt in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 88° heraus; dieselben enthalten Krystallwasser, welches bei 120° weggeht. Die Substanz wird dann wieder fest, verfärbt sich um 170° und zersetzt sich bei 185—190°, ohne zu schmelzen.

Das Acetylderivat bildet glänzende, weiße Krystalle, in Alkohol und Benzol löslich, die bei 174° schmelzen.

#### 7-Amino-1-methyl-2-chinolon.

Das nach Knüppel aus dem *m*-Nitro-anilin dargestellte Gemisch der 5- und 7-Nitro-chinoline ist teilweise in der früher angegebenen<sup>2)</sup> Weise getrennt worden, wobei das Vorherrschen der 5-Isomeren (etwa 80% gegen 20% des 7-Isomeren) nochmals konstatiert wurde, teilweise ist es direkt mit Methylsulfat behandelt worden und nach der bekannten Methode in ein Gemisch der entsprechenden beiden isomeren Nitromethylchinolone verwandelt worden. Aus letzterem können die beiden Isomeren durch Krystallisation aus Alkohol einzeln gewonnen werden, indem der weniger lösliche 7-Nitrokörper in großen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 196° sich zuerst abscheidet. Das 5-Isomere kommt nachher in dünnen Blättchen mit metallischen Reflexen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 1173 [1904].

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **63**, 573.

vom Schmp. 162—163° heraus. Indessen ist zur quantitativen Trennung auch diese Methode nicht geeignet.

Die Reduktion zum 7-Aminoderivat wurde wie oben ausgeführt. Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, die vom Schwefel befreite Reduktionsmasse mit Salzsäure zu versetzen, einzudampfen und das Amin in Form des aus der heißen Lösung krystallisierten Chlorhydrats zu isolieren. Die Ausbeute betrug 75% der Theorie.

Aus der heißen, wäßrigen Lösung des Chlorhydrats fällt der freie Aminokörper nach Zusatz von Ammoniak in schönen Krystallen aus, dieselben enthalten Krystallwasser, das sie schon im Exsiccator verlieren. Die wasserfreie Substanz sublimiert in prächtigen, weißen, glänzenden Nadeln, denen der Schmp. 185° zukommt. Das 7-Aminoisomere ist von den vier beschriebenen das in Wasser und Alkohol am wenigsten lösliche und am besten krystallisierende.

0.1301 g Sbst., bei 110—120° b. z. k. G. getrocknet: 0.3296 g CO<sub>2</sub>, 0.0692 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 68.9. H 5.7.  
Gef. » 69.1. » 5.9.

Chlorhydrat. Dieses Salz krystallisiert mit einem Mol. Wasser. Es bildet derbe, aus zusammengewachsenen Nadeln bestehende Konglomerate von goldgelber Farbe. Sie verlieren ihren Glanz zwischen 110—120° unter Wasserabgabe; bei 244° schmelzen sie unter Zersetzung und Braunfärbung.

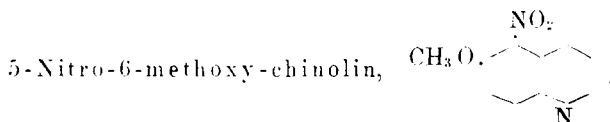
0.2227 g Sbst.: 0.1392 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Cl + H<sub>2</sub>O. Ber. Cl 15.5. Gef. Cl 15.4.

Acetylderivat. Sowohl aus der Base, als auch aus dem Chlorhydrat läßt sich das Acetylderivat durch Aufkochen ihrer Lösung in Eisessig mit Essigsäureanhydrid bereiten. In letzterem Fall setzt man etwas Natriumacetat zu. Es krystallisiert sowohl aus verdünntem Alkohol, als auch aus Wasser mit 1 Mol. Wasser, das schon bei gewöhnlicher Temperatur weggeht, vollkommer, aber bei 110°. Die Substanz, aus Benzol krystallisiert, bildet hübsche glänzende Prismen vom Schmp. 211°.

0.1532 g Sbst., bei 120° getrocknet: 0.3747 g CO<sub>2</sub>, 0.0785 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 66.6, H 5.5.  
Gef. » 66.7. » 5.7.



(ausgeführt von Wladimir Rumine.)

Bei der Nitrierung des 6-Methoxy-chinolins müssen gewisse Bedingungen eingehalten werden. 4 g *p*-Methoxychinolin werden in der

dreifachen Gewichtsmenge konz. Salpetersäure unter beständigem Kühlen aufgelöst. Nach zwei Stunden erwärmt man die Mischung eine Stunde lang auf 50—60°. Die verdünnte Lösung neutralisiert man vorsichtig unter Kühlung mit 33-proz. Natronlauge. Es fällt ein orangegelber Körper aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol fast rein wird und bei 104—105° schmilzt. Die Krystalle färben sich im Licht.

0.1900 g Sbst.: 0.4085 g CO<sub>2</sub>, 0.0690 g H<sub>2</sub>O. — 0.1253 g Sbst.: 15 ccm N (17.5°, 725 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 58.82, H 3.96, N 13.72.

Gef. » 58.63, » 4.06, » 13.33.

#### Nitrat des 5-Nitro-6-methoxy-chinolins.

8 g Methoxychinolin werden in 24 g rauchender Salpetersäure unter Kühlung aufgelöst. Nach 20 Minuten gießt man die Lösung auf 100 g Eis. Man erhält so einen weißen Niederschlag, der an der Luft gelb wird und in der Hauptsache aus dem Nitrat des *ana*-Nitro-*p*-methoxy-chinolins besteht.

Das Salz erhält man gleichfalls, wenn man Nitro-methoxy-chinolin in verdünnter Schwefelsäure löst und eine konzentrierte Lösung von Kaliumnitrat zufügt. So kommt man zu schönen, weißen Krystallen, die, mit verdünnter Salpetersäure gewaschen und dann getrocknet, bei 195° schmelzen. Das Nitrat ist besonders in warmem Alkohol löslich. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser.

0.2012 g Sbst.: 0.3296 g CO<sub>2</sub>, 0.0638 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> (267.12). Ber. C 44.92, H 3.40

Gef. » 44.68. » 3.55.

Pikrat. Entsteht beim Zufügen einer konzentrierten Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung des Chinolins. Gelber Niederschlag, löslich in Wasser und Alkohol. Schmp. 211°.

Chromat. Fügt man zu der alkoholischen Lösung des beschriebenen Chinolins eine konzentrierte Lösung von Kaliumbichromat, so erhält man einen braunen Niederschlag des Chromats. Sintert gegen 160° und schmilzt bei 162°.

Chlorhydrat. Die alkoholische Lösung der Base gibt mit konzentrierter Salzsäure einen weißen, krystallinischen Niederschlag des Chlorhydrats. Schmp. 219°.

Sulfat. In analoger Weise dargestellt. Weiße Krystalle vom Schmp. 205°.

Jodmethylat. Wurde erhalten durch 5-stündiges Erhitzen der Base mit der berechneten Menge Methyljodid im Rohr auf 100°. Dabei tritt äußerlich nur eine leichte Gelbfärbung ein. Das Reaktionsprodukt war löslich in Wasser, aber fast unlöslich in Alkol.ol. Zur Reinigung wurde mit Alkohol gewaschen und schließlich aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 275°.

Es läßt sich gleichfalls erhalten durch einstündiges Erhitzen der Base mit der berechneten Menge Dimethylsulfat und Fällen mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Jodkalium.

Behandelt man das Jodmethylat mit Alkali, so bildet sich ein rotbrauner Niederschlag, der in Wasser und Alkohol löslich ist und bei 190° schmilzt. Wahrscheinlich entsteht die Carbinolbase.

Das Jodmethylat ist leicht löslich in warmem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Die wäßrigen und alkoholischen Lösungen färben sich bei längerem Erhitzen zuerst gelbbraun und schließlich braun.

0.1251 g Subst.: 9.8 ccm N (17°. 715.8 mm).

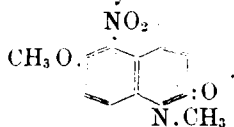
$C_{11}H_{11}O_3N_2J$  (346.1). Ber. N 8.10. Gef. N 8.07.

Pikrat. Man fügt zu der alkoholischen Lösung des Jodmethylats die notwendige Menge 10-prozentiger alkoholischer Pikrinsäurelösung. Das Pikrat fällt sofort aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man es in hübschen, glänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 186°. Beim längeren Erhitzen der Lösung tritt Braunfärbung ein.

Chromat. Aus dem Jodmethylat durch Erhitzen mit Kaliumbichromatlösung erhalten. In der Kälte scheidet es sich in orange glänzenden Blättchen aus, die an der Luft getrocknet, bald ihren Glanz verlieren und sich bräunen. Bei erhöhter Temperatur werden sie schwarz und zersetzen sich bei etwa 160°.

Die Dimethylsulfatverbindung ist sehr leicht löslich in Wasser.

*ana*-Nitro-*p*-methoxy-*N*-methyl-chinolon,



Um zu diesem Chinolon zu kommen, haben wir die Oxydation nach Décker<sup>1)</sup> mit Kaliumferricyanid vorgenommen.

1 g Nitro-methoxy-chinolin wird zu 1 g Dimethylsulfat zugegeben und innerhalb einer Stunde im Ölbad erhitzt, indem man beachtet, daß die Temperatur nicht über 110° steigt.

Das Reaktionsprodukt löst man in 100 ccm Wasser auf und schlägt das unveränderte Nitromethoxychinolin mit 50 ccm einer Natriumbicarbonatlösung nieder und entfernt dieses durch Filtration. 6 g Ferricyankalium werden in wenig Wasser gelöst, dem man einige Kubikzentimeter (30) einer 10-prozentigen NatronlaugeLösung zusetzt. Man turbiniert die Lösung im Filterstutzen und fügt tropfenweise die oben beschriebene Lösung des Additionsprodukts zu. Jeder Tropfen

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 45, 161.

erzeugt einen gelb bis gelborangen Niederschlag, dessen Menge durch Zufügen von Alkali noch beträchtlich vermehrt werden kann.

Der mit Wasser gewaschene Niederschlag wird getrocknet und mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0.5 g. Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt die Substanz bei 194° und sublimiert bei 198°.

0.1494 g Sbst.: 0.3106 g CO<sub>2</sub>, 0.0548 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (234.12). Ber. C 56.38, H 4.31.

Gef. » 56.70, » 4.10.

## 260. Oscar Adler: Über Verbindungen des Benzidins mit Zuckern, nebst einem Anreicherungsverfahren für Fructose.

[Aus dem Pharmakologischen Institut der Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 1. Mai 1909.)

Während die Verbindungen von Zuckern mit Anilin schon seit längerer Zeit bekannt sind, sind analoge Verbindungen des Benzidins mit Zuckerarten noch nicht dargestellt worden. Ein Glykose-anilid erhielt zuerst Schiff<sup>1)</sup>, jedoch nur in amorpher Form, durch Verschmelzen der Komponenten; die krystallisierte Verbindung wurde von Sorokin<sup>2)</sup> in guter Ausbeute dargestellt durch Erhitzen der Bestandteile in alkoholischer Lösung.

In analoger Weise gewann Sorokin<sup>3)</sup> ein Glykose-*p*-toluid und ferner die entsprechenden Verbindungen der Fructose. Ein krystallisiertes Rhamnose-anilid erhielten Rayman und Kruis<sup>4)</sup>. Auch eine Anzahl von Verbindungen von Zuckern mit Diaminen<sup>5)</sup> sind dargestellt worden.

Die Verbindungen des Benzidins mit Glykose, Arabinose und Maltose habe ich anlässlich einer Studie über die pharmakologische Wirkung des Benzidins<sup>6)</sup> und seiner Derivate dargestellt. Mit Fructose erhielt ich keine krystallisierte Verbindung.

Die allgemeinen Eigenschaften dieser Stoffe erinnern sehr an die der entsprechenden Anilide. Gleich diesen werden sie gebildet

<sup>1)</sup> Schiff, diese Berichte **4**, 908 [1871]. Ann. d. Chem. **140**, 123 und **154**, 30.

<sup>2)</sup> Sorokin, diese Berichte **19**, 513 [1886] und **20**, 783 Ref. [1887]. Journ. f. prakt. Chem. [2] **37**, 391.

<sup>3)</sup> Sorokin, Journ. f. prakt. Chem. [2] **37**, 291.

<sup>4)</sup> v. Lippmann, Chemie d. Zuckerarten, S. 182. Braunschweig 1904.

<sup>5)</sup> v. Lippmann, l. c. S. 540.

<sup>6)</sup> Adler, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **58**, 167 [1908].