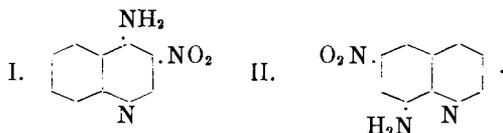


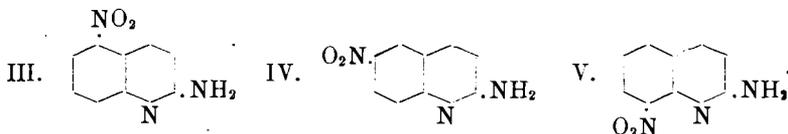
209. Adolf Kaufmann und Otto Zeller:
Über Nitro-amino-chinoline.

(Eingegangen am 3. Oktober 1917.)

Die Nitro-amino-chinoline sind bis jetzt nur wenig studiert worden. So kennen wir nur ein durch Nitrierung des Aminokörpers gewonnenes Nitro-amino-chinolin, nämlich das 3-Nitro-4-amino-chinolin I von Claus und Frobenius¹⁾; ferner ein von Claus und Hartmann²⁾ durch partielle Reduktion des 6,8-Dinitrokörpers erhaltenes 6-Nitro-8-amino-chinolin II, dessen Konstitution und Reinheit jedoch noch überprüft werden sollten³⁾.



Vor kurzem haben O. Fischer und Guthmann⁴⁾ noch das 5-Nitro-2-amino-chinolin III, das 6-Nitro-2-amino-chinolin IV, und das 8-Nitro-2-amino-chinolin V durch Umsetzung der entsprechenden Chlor-chinoline mit Ammoniak dargestellt.



Wir haben vor längerer Zeit die Nitrierung der (*Bz*-)Amino-chinoline ausgeführt. Orientierende Vorversuche zeigten, daß eine direkte Nitrierung der Aminobasen auch bei Anwendung eines großen Überschusses von Schwefelsäure unbefriedigende Resultate erwarten ließ; der Schutz der Aminogruppe durch Acetyl versprach ebenfalls wenig Erfolg. Dagegen werden die *p*-Toluolsulfonyl-Derivate außerordentlich leicht selbst von verdünnter Salpetersäure nitriert. Die Abspaltung des Sulfonyls aus den Nitro-amino-chinolinen mit konzentrierter Schwefelsäure macht keine Schwierigkeit.

Die Untersuchung ergab, daß von den bearbeiteten drei isomeren Aminen, nämlich den 5-, 6- und 8-Amino-chinolinen das 5- und 6-Isomere bei der Nitrierung gleich Dinitrokörper liefern. So entsteht mit 60-prozentiger Salpetersäure aus dem 8-Amino-chinolin bei einer

¹⁾ J. pr. [2] 56, 202.

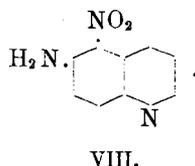
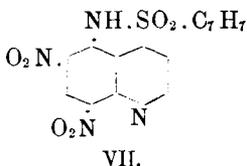
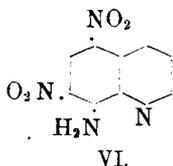
²⁾ *ibid.* [2] 53, 201, 206.

³⁾ siehe Kaufmann und Hüsey, B. 41, 1470 [1908].

⁴⁾ J. pr. [2] 93, 384—386 [1916].

Temperatur von 50° glatt ein Dinitroderivat, das durch Verseifung 5.7-Dinitro-8-amino-chinolin (Formel VI) gibt. Die Substanz ist identisch mit derjenigen, die Claus¹⁾ durch Erhitzen von 8-Oxy-dinitro-chinolin mit Ammoniak unter Druck dargestellt hat.

Ebenso bequem wird das 5-Chinolyl-toluol-*p*-sulfamid mit 95-prozentiger Salpetersäure bei 60° in einen Dinitrokörper verwandelt, dem die Konstitution eines 6.8-Dinitro-5-amino-chinolins (Formel VII) zukommen dürfte.



Mit 60-prozentiger Säure und einer 70° nicht übersteigenden Temperatur entsteht aus dem 6-Amino-chinolin nur ein Mononitroprodukt. Die Konstitution dieses Körpers ist soweit in Sicherheit festgestellt, als daraus durch Reduktion ein *o*-Diamin erhalten wurde. Wir schreiben ihm die Struktur eines 5-Nitro-6-amino-chinolins (Formel VIII) zu.

Versuchs-Teil.

(Nach Versuchen von O. Zeller und Jules Marton.)

Amino-chinoline.

5- und 6-Amino-chinolin wurden durch Reduktion der Nitro-körper mittels Eisens und Essigsäure, das 8-Isomere auch durch Reduktion des 8-Nitro-chinolins mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Die Rohprodukte wurden durch Destillation im Vakuum gereinigt.

5-Amino-chinolin destilliert nach dem Verdunsten des Krystallwassers unter 10 mm Druck bei 184°. Es erstarrt sofort zur gelben Krystallmasse, ist sublimierbar und schmilzt bei 109—110°. 5-Chinolyl-toluol-*p*-sulfamid entsteht beim Erwärmen äquimolekularer Mengen des Amins und *p*-Toluolsulfosäurechlorid in alkoholischer Lösung und Gegenwart von Natriumacetat. In heißem Alkohol leicht löslich, fällt es beim Erkalten in derben, weißen Nadeln aus. Es schmilzt bei 203—204°.

0.1278 g Sbst.: 0.3021 g CO₂, 0.0581 g H₂O. — 0.1035 g Sbst.: 0.0788 g BaSO₄.

C₁₆H₁₄O₂N₂S. Ber. C 64.4, H 4.7, S 10.7.
Gef. » 64.5, » 5.0, » 10.5.

¹⁾ J. pr. [2] 53, 206.

6-Amino-chinolin verliert bei der Destillation zuerst Krystallwasser und geht unter 11 mm Druck bei 187° über. Es schmilzt bei 118°. Das 6-Chinolyl-toluol-*p*-sulfamid, aus den Komponenten wie das 5-Isomere hergestellt, bildet glänzend weiße Krystalle vom Schmp. 195° und läßt sich durch Umlösen aus heißem Alkohol leicht reinigen.

0.1548 g Sbst.: 0.3657 g CO₂, 0.0669 g H₂O. — 0.1282 g Sbst.: 10.9 ccm N (15°, 714 mm). — 0.1627 g Sbst.: 0.1240 g BaSO₄.

C₁₆H₁₄O₂N₂S. Ber. C 64.4, H 4.7, N 9.4, S 10.7.

Gef. » 64.4, » 4.8, » 9.3, » 10.7.

8-Amino-chinolin siedet niedriger als seine beiden Isomeren, bei 157—162° unter einem Druck von 20—24 mm. Durch Sublimation erhält man schwach gelblich gefärbte Nadeln, die bei 65° schmelzen. Das Toluolsulfamid, harte, weiße Nadeln, schmilzt bei 154—156°.

0.1401 g Sbst.: 0.3315 g CO₂, 0.0633 g H₂O. — 0.135094 g Sbst.: 11.9 ccm N (20°, 714 mm).

C₁₆H₁₄O₂N₂S. Ber. C 64.4, H 4.7, N 9.4.

Gef. » 64.5, » 5.0, » 9.5.

5.7-Dinitro-8-amino-chinolin.

Zur Nitrierung wird das feingepulverte 8-Chinolyl-toluol-*p*-sulfamid in 3 Teile 60-prozentiger Salpetersäure vorsichtig eingetragen. Beim Erhitzen auf 50° löst sich das Produkt unter geringer Gasentwicklung auf. Bei dieser Temperatur läßt man zwei Stunden stehen, worauf sich der Nitrokörper krystallinisch abzuschneiden beginnt. Durch Eis wird der Niederschlag vervollständigt, die Substanz mit Wasser gut ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Man gewinnt feine, seidenglänzende Krystalle, die bei 239—240° unter Zersetzung schmelzen.

0.1560 g Sbst.: 0.2850 g CO₂, 0.0449 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₆N₄S. Ber. C 49.5, H 3.1.

Gef. » 49.8, » 3.2.

Das Dinitroderivat ist in Alkohol und Eisessig schwer löslich, leichter löslich in Nitrobenzol.

Aus den essigsauren Mutterlaugen kann man in geringen Mengen ein leichter lösliches Mononitroderivat isolieren, das bei 199—200° schmilzt.

0.1474 g Sbst.: 17 ccm N (21°, 726 mm).

C₁₆H₁₃O₄N₂S. Ber. N 12.2. Gef. N 12.5.

Das reine Sulfamid wurde zur Verseifung mit 4 Teilen konzentrierter Schwefelsäure während einer halben Stunde auf dem

Wasserbade erwärmt. Durch Aufgießen auf Eis scheidet sich 5.7-Dinitro-8-amino-chinolin in nahezu quantitativer Menge ab. Aus Toluol erhält man glänzende, gelbe Nadeln vom Schmp. 187—188°.

0.1419 g Sbst.: 0.2411 g CO₂, 0.0316 g H₂O. — 0.1451 g Sbst.: 32 ccm N (16°, 714 mm).

C₉H₆O₄N₄. Ber. C 46.2, H 2.6, N 23.9.

Gef. » 46.3, » 2.5, » 24.2.

Das Produkt ist identisch mit dem von Claus¹⁾ beschriebenen Körper.

5-Nitro-6-amino-chinolin.

Ein Mononitroderivat bildet sich, wenn das feingepulverte 6-Chinolyl-toluol-*p*-sulfamid in 3 Teile 60-prozentiger Salpetersäure eingetragen wird. Das Sulfamid geht beim Erwärmen auf 70° in Lösung; höher erhitzt tritt Oxydation ein. Nach zweistündigem Stehen bei dieser Temperatur wird unter gutem Rühren auf Eis gegossen, wobei der Nitrokörper sich vorerst als harzige, hellgelbe Masse niederschlägt, nach einiger Zeit aber vollständig krystallinisch erstarrt. In Alkohol ist er ziemlich leicht löslich und fällt daraus in gelbglänzenden Krystallen aus. Schmp. 168—169°.

0.1306 g Sbst.: 0.2675 g CO₂, 0.0517 g H₂O. — 0.1185 g Sbst.: 14.2 ccm N (24°, 710 mm). — 0.1514 g Sbst.: 0.1031 g BaSO₄.

C₁₆H₁₃O₄N₃S. Ber. C 56.0, H 3.8, N 12.3, S 9.3.

Gef. » 55.8, » 4.4, » 12.6, » 9.4.

In warmer, konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Nitrosulfamid mit gelber Farbe auf. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird mit Eis verdünnt und in der Kälte mit Ammoniak neutralisiert. Der gelbe, flockige Niederschlag wird getrocknet und aus Toluol gereinigt. Schöne, gelbe Nadeln vom Schmp. 178°.

0.1469 g Sbst.: 0.3104 g CO₂, 0.0539 g H₂O. — 0.1294 g Sbst.: 26.8 ccm N (14°, 712 mm).

C₉H₇O₃N₂. Ber. C 57.1, H 3.7, N 22.2.

Gef. » 57.6, » 4.1, » 22.7.

Das Nitro-amino-chinolin löst sich in verdünnten Mineralsäuren; mit Pikrinsäure gibt es in alkoholischer Lösung ein schwerlösliches, bei 270° schmelzendes Pikrat.

Zum Nachweis der *ortho*-Stellung der Nitrogruppe wurde das Chinolin mit Eisen und Salzsäure reduziert. Aus dem vom Eisen befreiten, konzentrierten Filtrat krystallisiert das Diamin in hellbraunen Nadelbüscheln, die an der Oberfläche rasch schwarz werden.

¹⁾ J. pr. [2] 53, 546.

Die Substanz, durch Umlösen aus Wasser gereinigt, schmilzt bei 95°. Sie wurde im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1849 g Stbst.: 0.4634 g CO₂, 0.0938 g H₂O.

C₉H₉N₂. Ber. C 67.9, H 5.7.

Gef. » 68.3, » 5.7.

Aus heißer, konzentrierter Salzsäure erhält man rote Kryställchen eines bei 280—285° sich zersetzenden Chlorhydrates, das in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Phenanthrenchinon erhitzt, alsbald ein gelbes, flockiges Kondensationsprodukt ausfallen läßt. Durch Krystallisation aus Eisessig gewinnt man das Phenanthrochinolin-azin in gelblichen, filzigen Nadeln vom Schmp. 287—288°.

6.8-Dinitro-5-chinolytoluol-*p*-sulfamid.

Beim Eintragen des Sulfamids in 5 Teile Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.5 erwärmt sich die Lösung alsbald auf 60°. Diese Temperatur wird eine halbe Stunde innegehalten, dann wird auf Eis gegossen und der krystallinische, gelbe Niederschlag aus 50-prozentigem Alkohol umkrystallisiert.

0.1230 g Stbst.: 0.2220 g CO₂, 0.0401 g H₂O. — 0.1295 g Stbst.: 17.5 ccm N (13°, 715 mm).

C₁₆H₁₂O₆N₄S. Ber. C 49.5, H 3.1, N 14.4.

Gef. » 49.2, » 2.7, » 15.0.

Das Dinitroderivat schmilzt bei 215°.

Universität Genf, Laboratorium für organische Chemie.

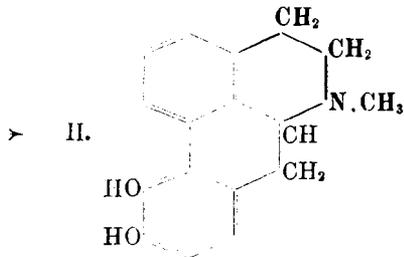
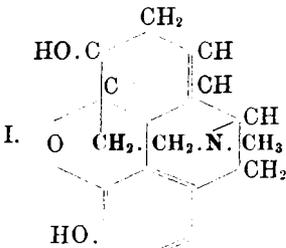
210. Adolf Kaufmann und Nicolaus Dürst:

Zur Synthese von Isochinolin-Derivaten. II¹⁾.

(Beitrag zur Konstitution der Morphin-Alkaloide.)

(Eingegangen am 3. Oktober 1917).

Als der beste Ausdruck für die Konstitution des Morphins (I.) gilt heute die sogenannte Brückenformel Knorrs²⁾. Dem Theobain käme die Formel III zu.



¹⁾ B. 49, 675 [1916].

²⁾ B. 40, 3341 [1907].