

Zur Kenntniss einiger Derivate des *o*-Oxychinolins

von

E. Lippmann und F. Fleissner.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juli 1889.)

Das Amidooxychinolin wurde von O. Fischer und E. Renouf vor einiger Zeit dargestellt,¹ indem diese Forscher zunächst eine alkalische Lösung des Phenols mit einer salzsauren, der Sulfanilsäure versetzten und hierauf 1 Molekül Natriumnitrit hinzufügten. Der hier gebildete Azofarbstoff wurde mit Zinnchlorür zu Amidooxychinolin reducirt. Diese umständliche Methode wird durch nachfolgende Darstellung und Hydrirung der Nitrosoverbindung vereinfacht. Selbstverständlich war die Stellung der Amidogruppe zur Hydroxylgruppe massgebend für die des Nitrosoestes zur letzteren.

Nitrosoverbindung. Das Chlorhydrat desselben wird durch Eintragen von 25 g salpetrigsaurem Natrium in eine gut gekühlte wässrige Lösung von 50 g Oxychinolin in 100 g Salzsäure erhalten, und stellt eine orange gefärbte Krystallmasse vor, dieselbe ist in Wasser schwer löslich, etwas leichter in Salzsäure hältigem, doch tritt in beiden Fällen beim Kochen leicht Zersetzung ein und kann der Körper nur durch vorsichtiges Umkrystallisiren in schwach gelb bis braun gefärbten Blättchen oder Nadeln erhalten werden.

Die wässrige Lösung gibt mit kohlen-saurem oder essig-saurem Natron versetzt einen gelatinösen Niederschlag, der nach

¹ Ber. 17, S. 1642.

kurzer Zeit krystallinisch wird. Zur Darstellung der freien Base ist es nicht nöthig, das salzsaure Salz durch Umkrystallisiren zu reinigen und im Wasser zu lösen; man rührt am vortheilhaftesten das noch feuchte Salz mit Wasser an und fügt in der Kälte solange Soda hinzu bis letztere vorwaltet. Der Niederschlag filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet, gibt aus Weingeist umkrystallisirt, schwach gelb bis grün gefärbte Nadeln, die in Benzol, Äther und Chloroform äusserst schwer löslich sind, vom Wasser gar nicht aufgenommen werden und sich bei 230° zersetzen.

0·1533 *g* gaben 0·3492 *g* CO₂ und 0·0505 *g* H₂O.

Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₅ (NO)NHO
C. 62·12	62·06
H. 3·66	3·14.

Chloroplatinat. Wird die Nitrosoverbindung in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid gefällt, so erhält man braune, glänzende Blättchen, die sich beim Kochen mit H₂O zersetzen. 0·3586 *g* wasserfreie Verbindung hinterliessen beim Glühen 0·0915 *g* Platin.

Gefunden	Berechnet für (C ₉ H ₅ NONOHHCl) ₂ +PtCl ₄
Pt 25·64	25·66.

Um die Stellung der Nitrosogruppe zum Hydroxylrest zu bestimmen, versuchten wir durch Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi dieselbe in die Amidogruppe überzuführen und nach Vorgang von Nietzki, Liebermann und Jacobson¹ durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Reduction mittelst schwefeliger Säure ein Chinon, respective Hydrochinon darzustellen.

Trägt man in die Lösung der Nitrosoverbindung in HCl langsam Zinn ein, so erfolgt unter Erwärmen eine heftige Reaction. Wenn die von der Theorie erforderliche Zinnmenge eingetragen ist, so erstarrt der Kolbeninhalt unter Ausscheidung des in concentrirter Salzsäure schwer löslichen Zinndoppelsalzes.

¹ Liebig's Ann. 211.

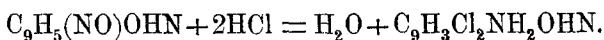
Dieses wurde über Glaswolle filtrirt, abgesaugt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und das vom Schwefelzinn getrennte Filtrat eingengt. Fällt man nun mit Natriumacetat, so erfolgt die Ausscheidung einer weissen, krystallinischen Verbindung, die, wie nachfolgendes Verhalten und Analysen zeigen, aus zweifach gechlortem Amidooxychinolin besteht. In der Mutterlauge befindet sich Amidooxychinolin.

Dichloramidooxychinolin. Feine, weiche, seiden-glänzende Nadeln, die sich bei 160° C. zersetzen, in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform ziemlich leicht löslich sind. Das Hydrochlorat bildet gelbe, in salzsäurehaltigem Wasser schwer lösliche Nadeln, die durch Wasser leicht zersezt werden. Mit Salpetersäure und Silbernitrat erhitzt, erfolgt bald Ausscheidung von Chlorsilber.

- I. 0·2409 g gaben mit Kalk geglüht, angesäuert, etc., mit Silbersalpeter gefällt, 0·2528 g Chlorsilber.
 II. 0·1586 g Substanz lieferten, ebenso behandelt, 0·1955 g ClAg.
 III. 0·153 g gaben 0·2626 g CO₂ und 0·0325 g Wasser.

	Gefunden			Berechnet für C ₉ H ₅ Cl ₂ NH ₂ NHO
	I.	II.	III.	
Cl. . .	30·52	30·49	—	30·73
C . . .	—	—	46·80	46·75
H . . .	—	—	2·36	2·59

Was nun die Bildung dieses Dichloramidooxychinolins betrifft, so erfolgt dieselbe wahrscheinlich unter Einfluss der Salzsäure, analog der von Jäger¹ beschriebenen Bildung von Dichloramidophenol aus Nitrosophenol



Man kann die Bildung dieser gechlorten Amidoverbindung vermeiden, wenn man anstatt mit Zinn mit Zinnchlorür hydrirt. Während die Reduction mit Zinn und HCl einige Zeit in Anspruch nimmt, erfolgt letztere sofort in der Kälte, so dass die Salzsäure nicht längere Zeit mit der Nitroverbindung auf dem Wasserbade in Berührung bleibt.

Amidooxychinolin. Diese Verbindung wird am besten durch langsames Eintragen der berechneten Zinnchlorürmenge in

¹ Ber. 8, 895.

das in Salzsäure suspendirte Chlorhydrat der Nitrosoverbindung erhalten. Das zunächst gebildete Zinndoppelsalz wird isolirt abgesaugt, mit H_2S entzinnt und das vom Schwefelzinn getrennte Filtrat concentrirt. Das in concentrirter Salzsäure schwer lösliche salzsaure Salz wird in gelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln leicht erhalten. Das hieraus dargestellte Platindoppelsalz verliert beim Trocknen an der Luft leicht Salzsäure.

0·252 g bei 100° C. getrocknet, lieferten mit Silbernitrat versetzt, 0·3082 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5NH_2HON+2HCl$
Cl	30·25	30·47

Das Amidooxychinolin selbst kann aus dem Chlorhydrat mittelst Soda und Extraction mit Äther gewonnen werden und stellt eine krystallinische Masse, die sich sehr bald an der Luft bräunt, vor. Zur Identificirung dieser Verbindung mit der von O. Fischer und Renouf dargestellten wurde dieselbe in das entsprechende Diooxychinolin nach folgender Methode überführt: 14 g Amidooxychinolin wurden in wenig H_2O gelöst und allmählig eine wässrige Lösung von 15 g Kaliumbichromat zugesetzt. Hierauf reducirt man das gebildete Chinon mit schwefliger Säure, bis diese vorwaltet. Nach einiger Zeit scheidet sich das sehr schwer lösliche, in orangerothern Nadeln krystallisirende Dioxychinolinsulfat aus, welches sich bei 220° C. zersetzt.

0·3274 g Sulfat gaben in H_2O gelöst, mit Chlorbaryum gefällt 0·1787 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $2C_9H_5(HO)_2N+H_2SO_4$
SO_3	22·47	22·85

Da in dem Chinon die beiden O-Atome in der Parastellung stehen, sowie bei diesem Dioxychinolin die beiden Hydroxylgruppen, so ist nicht zu zweifeln, dass die Nitrosogruppe die Parastellung zum Hydroxylreste in der Nitrosoverbindung einnimmt.