

**123. Hermann Decker: Ueber einige Ammonium-verbindungen.**

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Frage nach der Natur der bei Einwirkung von Alkalien auf die Halogenalkylate des Chinolins und verwandter Körper entstehenden Basen ist schon zu wiederholten Malen Gegenstand der Untersuchung und der Discussion gewesen, allein die von verschiedenen Forschern gewonnenen Resultate weichen ebenso wie die Ansichten über den Bau der entstehenden Körper weit von einander ab.

Vor einiger Zeit unternahm ich eine Neubearbeitung dieses Gebietes, und bald machten die Widersprüche meiner Beobachtungen mit älteren Angaben die Wiederholung der Arbeiten anderer Forscher unvermeidlich. Hierbei sind überraschende Resultate zu Tage gefördert worden, die die Frage nach der Natur der entstehenden Basen endgültig zu lösen scheinen und alle Widersprüche auf einige Irrthümer zurückführen. Indessen ist das Material bedeutend gewachsen, und seine detaillierte Bearbeitung wird noch einige Zeit in Anspruch nehmen, so dass ich es für angezeigt halte, die Ergebnisse schon jetzt mitzutheilen.

Auf ihr Verhalten gegen Alkalien sind geprüft worden die Jodmethyle von:

- |  |   |
|--|---|
| 1. Chinolin,   | 10. $\alpha$ -Nitro- <i>p</i> -toluchinolin <sup>1)</sup> , |
| 2. <i>p</i> -Toluchinolin <sup>1)</sup> ,                | 11. Nitro- $\alpha$ -bromchinolin von Vis,                  |
| 3. <i>o</i> -Toluchinolin <sup>1)</sup> ,                | 12. $\alpha$ -Nitro- <i>p</i> -bromchinolin,                |
| 4. <i>o</i> - <i>p</i> -Dimethylchinolin <sup>1)</sup> , | 13. $\alpha$ -Nitro- $\gamma$ -bromchinolin,                |
| 5. $\alpha$ -Bromchinolin,                               | 14. Acridin,  |
| 6. <i>p</i> -Bromchinolin,                               | 15. Phenylacridin,  |
| 7. <i>m</i> -Bromchinolin,                               | 16. Isochinolin,  |
| 8. $\gamma$ -Bromchinolin <sup>2)</sup> ,                | 17. Nitroisochinolin,                                       |
| 9. $\alpha$ -Nitrochinolin,                              | 18. Papaverin.  |

Die Jodäthylate von:

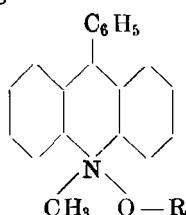
- |                             |  |
|-----------------------------|--|
| 19. Chinolin,               | 21. $\alpha$ -Nitrochinolin,                 |
| 20. $\gamma$ -Bromchinolin, | 22. $\alpha$ -Nitro- $\gamma$ -bromchinolin. |

<sup>1)</sup> Diese Präparate verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. E. Noelting.

<sup>2)</sup> Die Stellung des Broms im sogen.  $\gamma$ -Bromchinolin ist noch immer mit Sicherheit nicht bestimmt. Ich glaube die Thatsachen sprechen eher für eine  $\beta$ -Stellung. Ich werde das  $\gamma$ -Bromchinolin aus dem  $\gamma$ -Oxychininaldin von Conrad und Limpach bereiten, um diese Frage, die mit der Frage nach der Stellung der Oxygruppe im Kynurin in nächster Beziehung steht, zu entscheiden.

Bei Einwirkung von Alkalien, in einigen Fällen auch Ammoniak, entstehen aus den Derivaten des Chinolins und Acridins zuerst die Ammoniumhydroxyde, die sich jedoch blos in einigen Fällen isoliren lassen aus unter a) und b) angeführten Gründen. Sie sind in Wasser schwer löslich, in Aether, Benzol u. w. löslich. In krystallinischem analysenreinen Zustande habe ich blos das *a*-Nitro- $\gamma$ -bromchinoliniumhydroxyd und das Phenylacridiniummethylhydroxyd isoliren können.

a) Diese Hydroxyde gehen beim gelinden Erwärmen mit Alkoholen unter Wasserausscheidung in Alkoholate über, die man vom hypothetischen Ammoniumalkoholat ableiten kann. Solche Verbindungen sind aus *a*-Nitro- $\gamma$ -bromchinoliniumhydroxyd gewonnen worden. Das Phenylacridiniummethylhydroxyd liefert ebenfalls solche, deren Structur z. B. durch folgende Formel ausgedrückt wird:



wo R ein Alkyl bedeutet.

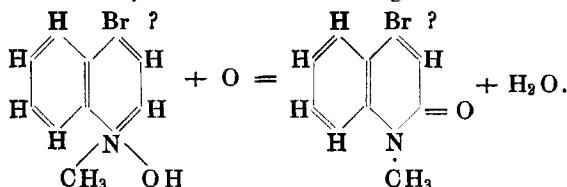
Diese Verbindungen sind also den Nitrophenolsalzen und den Pikraten aller Ammoniumbasen analog gebaut.

b) Die Ammoniumhydroxyde oxydiren sich schnell an der Luft zu Basen, die sich in ihren Eigenschaften scharf von den Ammoniumhydroxyden unterscheiden. Sie stellen gut krystallisirte Körper von starkem Oberflächenglanze vor, die unzersetzt sublimiren und sich mit Wasser dampfen übertreiben lassen. Ihr Schmelzpunkt liegt etwa 100° höher als der ihrer Chinolinmuttersubstanzen. Ihre Basicität ist bedeutend herabgesetzt. Oxydirt man statt mit Luft mit alkalischer Lösung von Ferricyankalium, so erhält man quantitative Ausbeuten, und titrimetrisch lässt es sich nachweisen, dass ein Atom Sauerstoff auf ein Molekül der Ammoniumverbindung verbraucht worden ist. In ihrer empirischen Zusammensetzung unterscheiden sich diese Basen also blos durch ein Minus von 2 Wasserstoffatomen von den Hydroxyden, Molekulargewichtsbestimmungen nach Raoult ergaben die einfache Formel.

Diese Umstände machten es wahrscheinlich, die Basen seien mit den Carbostyrrillactamäthern der ursprünglichen Chinoline identisch. Um diese Voraussetzung zu prüfen, wurde das  $\gamma$ -Bromchinolin in  $\gamma$ -Bromcarbostyryl nach der schönen Methode von Einhorn und Lauch<sup>1)</sup> verwandelt, und dieses in den  $\gamma$ -Bromcarbostyrrillactammethyläther über-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 243.

geführt. Derselbe erwies sich mit dem von La Coste erhaltenen sogen. » $\alpha$ -Brommethylchinolinammoniumoxyd« identisch. Die Reaction verläuft beim  $\gamma$ -Bromchinolin also folgendermaassen:



Hier nach sollte das Acridin keinen entsprechenden Körper bilden; allein man erhält leicht eine neue Base aus dem Acridinjodmethyle. Offenbar ist der Sauerstoff in die *ms*-Stellung getreten. Dagegen liefert das Phenylacridin, wie zu erwarten, keine neue Base. Das Phenyl-acridiniumhydroxyd ist ein verhältnissmässig beständiger Körper, der sich mit Ferricyankalium nicht oxydiren lässt.

Auf die theoretische Erörterung der hier mitgetheilten Thatsachen werde ich zurückkommen. Ebenso behalte ich mir vor, die vorhandenen Arbeiten und Angaben in jedem einzelnen Falle zu discutiren.

Beim Isochinolin und seinen Derivaten liegen, so weit sich jetzt übersehen lässt, ganz ähnliche Verhältnisse vor. Nimmt man beim Papaverin eine ähnliche Umlagerung an, so hat die Bildung des stickstofffreien Körpers, die Goldschmidt<sup>1)</sup> beobachtete, nichts auffallendes an sich, und die Oxydation der primär gebildeten Base lässt sich schon jetzt aus den Arbeiten von Claus, Huetlin und Goldschmidt leicht ersehen.

Auch auf die Bildung und Structur der Cyanine wirft diese Reaction ein unerwartetes Licht. Darnach erscheinen sie als das Product der Wechselwirkung zwischen 1 Molekül unverändertem Jodmethyle und 1 Molekül Lactamäther. Ich werde diese Vermuthung am Methylacridin prüfen; als zweiter Körper würde sich  $\gamma$ -Bromcarbostyryläther eignen.

Was den durch Destillation der Basen aus Chinolinjodmethyle erhaltenen Körper vom Schmelzpunkt 72° anbetrifft, so ist derselbe wohl ebenfalls ein Product weiterer Reactionen.

Die unter 1, 2, 3, 4, 16, 17 angeführten Körper eignen sich überhaupt wenig zum weiteren Studium, da die aus ihnen entstehenden Basen flüssig sind und bei der Destillation sich verändern. Als am besten zur Untersuchung geeignet erwiesen sich die Acridine: bei ihnen liegen die Verhältnisse klarer, und die entstehenden Körper besitzen angenehmere Eigenschaften.

Moskau, den 25. Februar 1891.

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chemie 10, 688.