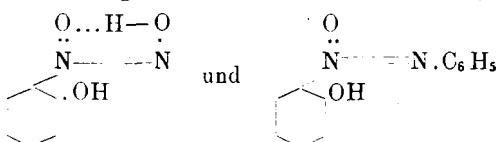


Gruppe, in das *o*-Nitrosophenol, das *o*-Oxy-nitroso-phenylhydroxylamin-Metallsalz dagegen in *o*-Chinonoxim-Metall übergeht, während diese Reaktionen bei den *meta*- und *para*-Verbindungen ausbleiben.

Der Zusammenhang zwischen den beiden Formeln,



stützt die Annahme einer Nebenvalenzbindung und Bildung eines Sechsringes bei dem Iso-*o*-Oxyazoxybenzol und bei der Konfiguration $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \cdot \text{N} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \cdot \text{OH}$ überhaupt.

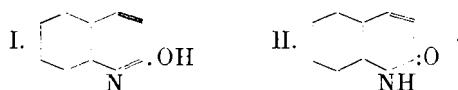
Aus der vorhergehenden Arbeit ist zu entnehmen, wie bedeutungsvoll diese innere, Komplexsalz-bildende *o*-Oxy-azogruppe für das Wesen der beizenziehenden *o*-Oxy-azofarbstoffe ist.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

**54. Adolf Kaufmann und Victor Petheou de Petherd:
Über die Nitrierung der Chinolon- und Carbostyryl-äther.**

(Eingegangen am 19. Januar 1917.)

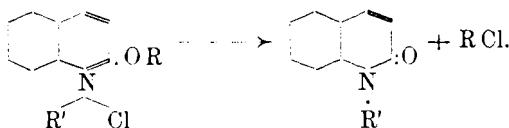
Die Tautomerie des Chinolons ist schon vor mehr als 30 Jahren von P. Friedländer¹⁾ zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht worden. Es kommen dafür bekanntlich zwei Formeln in Betracht, nämlich: die Lactim- (Carbostyryl-) Formel I und die Lactam- (Chinolon-) Formel II:



Während Friedländer geneigt war, der ersteren den Vorzug zu geben, treten Hartley und Dobbie²⁾, gestützt auf den spektroskopischen Vergleich des Chinolons mit seinen beiden isomeren Methylderivaten, für Formel II ein. Das *N*-Methyl-chinolon zeigt nämlich in alkoholischer Lösung eine ganz ähnliche Kurve der molekularen Absorption wie das Carbostyryl Friedländers. Es besitzt also Lactam-Struktur, und wir bezeichnen es deshalb fernerhin als Chinolon.

¹⁾ B. 15, 337, 1421, 2103 [1882]; 18, 1528 [1885]. ²⁾ Soc. 75, 646.

Die desmotrope Carbostyrol-Form ist bisher nicht isoliert worden, dagegen sind die Alkyläther sowohl des Chinolons als des Carbostyrls eingehend beschrieben und durch Bildungsweise und allgemeines Verhalten in ihrer Konstitution unzweifelhaft festgelegt. Dabei ist auch nachgewiesen worden, daß die Carbostyroläther die labilen, die Chinolonäther die stabilen Formen darstellen. So werden die ersteren durch verdünnte Mineralsäuren unter Bildung des Chinolons verseift, und ebenso gehen sie beim Behandeln mit Jodalkyl und Alkali in Alkylchinolone über¹⁾:



Letztere dagegen sind vollkommen beständig und werden weder durch Mineralsäuren, noch Halogenalkyl angegriffen.

Es schien uns interessant, die beiden so charakterisierten Reihen in Form einiger leicht zugänglicher Derivate weiter zu vergleichen. Wir haben deshalb zu dieser Untersuchung, die noch nicht zum Abschluß gekommen, einige Nitroderivate hergestellt, die auch aus anderen Gründen eine Bearbeitung wohl verdienen.

Ein Mononitroprodukt des Chinolons ist vor langem von Friedländer und Lazarus²⁾ beschrieben worden. Wir haben festgestellt, daß die Nitrierung außerordentlich leicht vor sich geht und bei genügender Einwirkung der Salpetersäure stets zu demselben Trinitroderivat führt.

In dieser Beziehung verhält sich also das Chinolon den Alkylchinolonen vollkommen analog. Bei deren Nitrierung hat Decker ebenfalls Trinitroprodukte isolieren können.

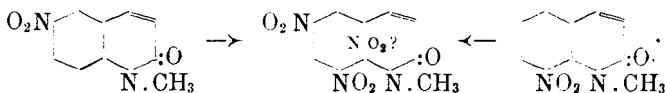
Anders verhalten sich in dieser Hinsicht die Carbostyroläther, bei deren Nitrierung wir eine Trinitrierung nicht erzielen konnten. Ein Dinitroderivat bleibt das Endprodukt der Reaktion.

Es erübrigte, den Ort der Substitution der Nitrogruppen im Chinolinmolekül in den verschiedenen Abkömmlingen festzustellen.

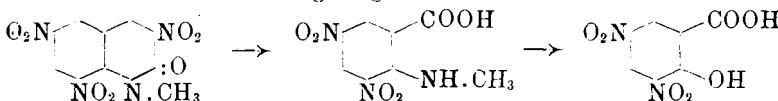
Für das Mononitro-chinolon ist nachgewiesen, daß die Nitrogruppe in der 6-Stellung substituiert ist. An derselben Stelle fixiert sich auch die Nitrogruppe bei der Nitrierung des Methylchinolons. Bei der Weiternitrierung dieses Körpers zum Trinitroderivat ist ferner gefunden worden, daß die eine der Nitrogruppen sicher die 8-Stel-

¹⁾ R = Alkyl; R' = Wasserstoff oder Alkyl. ²⁾ A. 229, 243, 245.

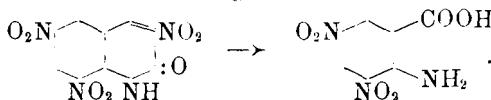
lung aufsucht, denn aus dem 8-Nitro-methylchinolon kann ein identischer Trinitrokörper erhalten werden.



Dagegen boten sich für die Stellung der dritten Nitrogruppe keine Anhaltspunkte, und es schien zweifelhaft, ob sie bei der bekannten Abneigung des Pyridins gegen Substitution in die Pyridinhälfte eingetreten sei. Nun ist es uns gelungen, durch Oxydation das Trinitro-methylchinolon mit Kaliumpermanganat in eine Dinitro-methylamino-benzoësäure überzuführen, deren Konstitution durch ihren leichten Übergang in 3,5-Dinitro-salicylsäure beim Kochen mit Sodalösung aufgeklärt ist:



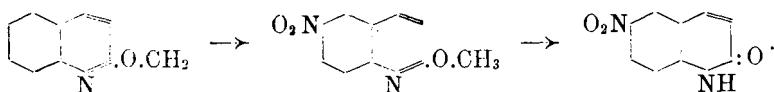
Ebenso wird bei der Oxydation des Trinitro-chinolons 3,5-Dinitro-anthransäure gebildet:



Es ist augenscheinlich, daß demnach das Chinolon und seine Alkyläther die Nitrogruppen in der gleichen Weise substituieren. Was schließlich den Ort der dritten Nitrogruppe in den Trinitrochinolonen anbetrifft, blieb jetzt nur noch die Wahl zwischen der 3- und 4-Stellung des Pyridinkerns. Wir haben uns — allerdings ohne zwingende Gründe — für die erstere entschieden, weil ähnliche Substituenten — wie z. B. Halogene — in der 4-Stellung beweglich sind und namentlich durch Kochen mit Natriumalkoholat durch Alkoxy ersetzt werden, ein Verhalten, das unsere Trinitrokörper nicht zeigen.

Mit besonderem Interesse haben wir dann versucht, die Stellung der Nitrogruppen in den Mono- und Dinitroderivaten der Carbostyryläther zu ergründen. Nachdem sich einmal gezeigt hatte, daß das Chinolon und seine Äther die Nitrogruppe in gleicher Weise substituieren, wurde gerade die Beeinflussung der Orientierung der Atomgruppierung NR.CO. zugeschrieben. Und es wurde dann weiter daran die Erwartung geknüpft, daß umgekehrt die Carbostyryläther den für das Chinolin selbst, aber auch z. B. für 2-Brom-chinolin festgestellten Orientierungsregeln folgen würden, da ihnen die isomere Gruppe N:C. OR gemeinsam ist.

Demnach hätte man aus Methyl-carbostyryl zwei verschiedene Mononitroderivate, nämlich 5- und 8-Nitro-methyl-carbostyryl erwarten dürfen. Tatsächlich bildet sich aber nur ein Mononitrokörper, und ihm kommt die Struktur eines 6-Nitro-methyl-carbostyryls zu, denn durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck verwandelt es sich in das bekannte 6-Nitrochinolon:



Wird stärker nitriert, so tritt die zweite Nitrogruppe in die 8-Stellung des Moleküls ein, weiter geht aber, wie bereits erwähnt, die Nitrierung nicht.

Zusammenfassend kann also gesagt werden:

1. Die Nitrierung des Chinolons, der Chinolon- und Carbostyryläther erfolgt nach derselben Substitutionsregel; die erste Nitrogruppe tritt in die 6-Stellung des Chinolinkerns.

2. Chinolon und Alkylchinolone lassen sich leicht zu Trinitroderivaten (3.6.8.) nitrieren. Die den Alkyl-chinolonen isomeren Carbostyryläther dagegen geben nur Dinitrokörper (6.8.).

Experimentelles¹⁾.

Nitrierung des Chinolons.

Durch Oxydation des borsauren Chinolins mit Chlorkalk nach den Angaben von Einhorn und Lauch²⁾ wurde das Chinolon mit ca. 40% Ausbeute gewonnen. Bequemer ist es, das Produkt auf einem Umwege herzustellen. Das leicht zugängliche Methyl-chinolon gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid glatt 2-Chlor-chinolin³⁾, welches schon beim bloßen Erhitzen mit verdünnter Salzsäure quantitativ in Chinolon übergeht.

Die Darstellung des Mononitroderivates mit konzentrierter Salpetersäure ist bereits beschrieben worden⁴⁾. Wird bei der Operation nicht genügend gekühlt oder längere Zeit stehen gelassen, so bilden sich bereits geringe Mengen höher nitrierter Produkte, namentlich des Trinitrokörpers, der jedoch von der mit Wasser ver-

¹⁾ Vergl. R. Radosevic, Thèse Genève 1908; A. Luterbacher, Thèse Genève 1910; V. Petheou de Petherd, Thèse Grenoble 1912.

²⁾ B. 19, 53 [1886]; s. a. Erlenmeyer u. Rosenhek, B. 18, 3295 [1885].

³⁾ O. Fischer, B. 31, 610 [1898]; 32, 1298 [1899].

⁴⁾ A. 229, 245.

dünnten Nitriersäure größtenteils in Lösung gehalten wird. Das aus Eisessig umkristallisierte 6-Nitro-chinolon schmilzt bei 280°. Seine Konstitution ist durch Decker und Kasatkin¹⁾ und durch Cahn und Springer²⁾ zweifellos festgestellt.

Läßt man auf das Chinolon oder sein Mononitroderivat statt Salpetersäure ein Gemisch von 1 Tl. Salpetersäure (sp. G. 1.5) und 2 Tln. konzentrierter Schwefelsäure einwirken und erwärmt man einige Stunden unter häufigem Schütteln auf dem Wasserbade, so bildet sich fast quantitativ 3.6.8-Trinitro-chinolon.

Die Lösung wird auf Eis gegossen und mit viel Wasser verdünnt, so daß auf 10 g Produkt ca. 5 l Wasser kommen. Der gelbe körnige Niederschlag wird mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und aus Xylol umkristallisiert. Man erhält so hübsche gelbe, sternförmig gruppierte Nadeln, die bei 176° sich zersetzen. Die Krystalle enthalten Xylol, das selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 120° nicht vollständig abgegeben wird. Die Analyse dieses Körpers ergab erst dann übereinstimmende Zahlen, als die Substanz noch verschiedentlich aus Alkohol umkristallisiert worden war. Die aus diesem Lösungsmittel erhaltenen hellgelben Nadeln schmelzen dann bei 182°.

0.1273 g Sbst.: 0.1810 g CO₂, 0.0215 g H₂O. — 0.1361 g Sbst.: 0.1940 g CO₂, 0.0195 g H₂O. — 0.1304 g Sbst.: 24.5 ccm N (13°, 709 mm).

C₉H₄O₇N₄. Ber. C 38.6, H 1.4, N 20.0.
Gef. » 38.8, 38.9, » 1.8, 1.6, » 19.9.

Das Trinitro-chinolon ist auch in heißem Wasser wenig löslich, mit strohgelber Farbe; ebenso löst es sich in verdünnten Alkalien. Leichter nehmen Alkohol, Benzol und Xylol auf. Mit letzteren Lösungsmitteln bildet es additionelle Verbindungen.

In molekularem Verhältnis addieren sich Acenaphthen, Naphthalin, Naphthol usw.

Das Trinitro-chinolon-Acenaphthen krystallisiert aus konzentrierter alkoholischer Lösung der Komponenten in hübschen roten Nadeln, die aus heißem Wasser umgelöst bei 188° verpuffen.

0.1258 g Sbst.: 0.2658 g CO₂, 0.0432 g H₂O.

C₉H₄O₇N₄ + C₁₂H₁₀. Ber. C 57.8, H 3.5.
Gef. » 57.6, » 3.8.

Trinitro-chinolon- α -Naphthol, rote Spieße, schmilzt explosionsartig bei 200°.

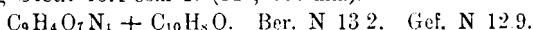
0.1060 g Sbst.: 0.2103 g CO₂, 0.0308 g H₂O.

C₉H₄O₇N₄ + C₁₀H₈O. Ber. C 53.8, H 2.8.
Gef. » 54.1, » 3.2.

¹⁾ J. pr. [2] 64, 89. ²⁾ M. 24, 100.

Trinitrochinolon- β -Naphthol, rote Krystalle, verpuffen bei 206°.

0.1302 g Sbst.: 15.4 ccm N (14°, 707 mm).



Alle diese Verbindungen sind in Alkohol leicht löslich; durch kochendes Wasser werden sie nicht zersetzt und können daraus gut umkristallisiert werden. In Äther, Benzol, Toluol sind sie sehr wenig löslich.

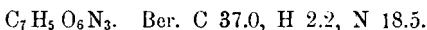
Während es gar keine Schwierigkeiten macht, das Trinitrochinolon darzustellen, fällt es schwer, die Nitrierung so zu leiten, daß Dinitrokörper gefaßt werden können.

In allen Fällen entstand stets ein Gemisch von wenig unverändertem 6-Nitrochinolon und 3.6.8-Trinitrochinolon. Die Hauptmenge besteht aus zwei isomeren Dinitroderivaten, die durch fraktionierte Krystallisation aus Xylol oder Alkohol nur schwer zu trennen sind. Der schwerer lösliche Teil (I) bildet gelbliche Nadeln vom Schmp. 253°, der leichter lösliche (II) weiße Krystalle vom Schmp. 218°. Letzterer konnte nun mit Dinitro-chinolon identifiziert werden, das man durch Verseifen des 6.8-Dinitromethylcarbostyrils mittels Salzsäure unter Druck herstellen kann. Es wäre dann also I vom Schmp. 253° 3(?)6-Dinitro-chinolon, II vom Schmp. 218° 6.8-Dinitro-chinolon. Die beiden Dinitrokörper geben mit Kohlenwasserstoffen ebenfalls Additionsprodukte.

Oxydation des 3.6.8-Trinitro-chinolons und 6.8-Dinitro-chinolons. 3.5-Dinitro-2-amino-benzoësäure.

2 g Trinitro-chinolon wurden in 2 l heißem Wasser gelöst und unter ständigem Turbinieren im Verlaufe von 2 Stunden mit 300 ccm einer 1-proz. Kaliumpermanganatlösung versetzt. Dann wurde vom Braunstein abfiltriert und die farblose Lösung bis auf etwa 50 ccm auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure fallen gelbe Flocken aus, die mehrmals aus heißem Wasser umkristallisiert wurden. Man erhält so gelbliche Blättchen vom Schmp. 268°.

0.1778 g Sbst.: 0.2418 g CO₂, 0.0381 g H₂O. — 0.1349 g Sbst.: 22.6 ccm N (17°, 718 mm).



Gef. » 37.1, » 2.4, » 18.3.

Das Oxydationsprodukt ist identisch mit der zuerst von Salkowski¹⁾ beschriebenen Dinitro-anthraniëlsäure, für die er den Schmp. 256° angibt. Die Säure wurde auch erhalten, als das Dinitro-chinolon vom Schmp. 217—218° in gleicher Weise oxy-

¹⁾ A. 173, 45.

diert wurde. Dadurch ist für dieses die Struktur als 6.8-Dinitro-chinolon bewiesen, während im Trinitrochinolon die dritte Nitrogruppe im Pyridinkerne — in der 3-Stellung — substituiert sein muß.

Oxydation des Trinitro-methyl-chinolons von Decker.

3.5-Dinitro-2-methylamino-benzoësäure.

Das Trinitro-methyl-chinolon ist von Decker beschrieben worden. Es ist durch Nitrieren des Methylchinolons oder des 6-Nitromethylchinolons ebenso leicht zugänglich, wie das oben beschriebene nicht methylierte Homologe. Es schmilzt bei 213°; mit Kohlenwasserstoffen bildet es Molekularverbindungen. Kaliumpermanganat oxydiert es in heißer, wässriger Lösung sehr glatt zu einer Säure; mehrmals aus Wasser umkristallisiert bildet sie zarte gelbliche Blättchen, die bei 228—229° schmelzen.

0.1461 g Sbst.: 0.2157 g CO₂, 0.0415 g H₂O. — 0.1727 g Sbst.: 27.8 ccm N (25.5°, 721 mm).

C₈H₇O₆N₃. Ber. C 39.8, H 2.9, N 17.4.

Gef. » 40.3, » 3.2, » 17.0.

Die Konstitution dieser Säure als 3.5-Dinitro-2-methylamino-benzoësäure geht daraus hervor, daß sie beim Erhitzen in Sodalösung unter Entwicklung von Methylamin in die von Salkowski beschriebene, bei 110° schmelzende 3.5-Dinitro-salicylsäure übergeht.

Die Stellungen der Nitrogruppen im Trinitro-methylchinolon sind dadurch bestimmt.

Nitrierung des Methyl-carbostyrils.

6-Nitro- und 6.8-Dinitro-methyl-carbostyrl.

Durch Erhitzen des 2-Chlorchinolins mit Natrium-methylat-Lösung erhält man das Methyl-carbostyrl in nabezu quantitativer Ausbeute. Es ist mit Wasserdampf, aber auch mit Alkoholdämpfen leicht flüchtig. Es besitzt ausgesprochen basische Eigenschaften. Mit Pikrinsäure bildet es ein Pikrat¹⁾ das aus verdünntem Methylalkohol in glitzernden gelben Nadeln vom Schmp. 170—171° krystallisiert.

0.1596 g Sbst.: 21.3 ccm N (17°, 703 mm).

C₁₆H₁₂O₈N₄. Ber. N 14.4. Gef. N 14.2.

Durch verdünnte Kalilauge wird Methylcarbostyrl auch beim Kochen nicht verseift, dagegen sehr leicht von verdünnter Salzsäure, bei längerem Stehen bereits in der Kälte.

¹⁾ Der isomere Chinolonäther gibt bekanntlich kein Pikrat.

Die Nitrierung geht nicht so leicht vor sich wie die des Chinolons oder des Methylchinolons.

5 g Methylcarbostyrol wurden allmählich unter guter Kühlung in 25 ccm konzentrierte rauchende Salpetersäure eingetragen und dann mit denselben Vorsichtsmaßregeln 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Nach einstündigem Stehen wurde auf Eis gegossen und der weiße flockige Niederschlag auf dem Filter neutral gewaschen. Aus Benzol umkristallisiert, erhält man weiße Spieße vom Schmp. 189—190°.

0.1476 g Sbst.: 0.3190 g CO₂, 0.0571 g H₂O. — 0.1264 g Sbst.: 15.6 ccm N (14°, 717 mm).

C₁₀H₈O₃N₂. Ber. C 58.8, H 3.9, N 13.7.
Gef. » 58.9, » 4.3, » 13.6.

Nitro-methyl-carbostyrol ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, weniger in Alkohol, Ligroin und Äther, fast unlöslich in Wasser. Konzentrierte Mineralsäuren lösen leicht, durch Verdünnen mit Wasser wird der Nitrokörper wieder ausgefällt. Durch den Eintritt der Nitrogruppe ist der Äther gegen Säuren stabil geworden. Verseifung tritt erst ein, wenn man mit konzentrierter Salzsäure unter Druck auf 120° erhitzt. Dabei bildet sich 6-Nitro-chinolon, das sich mit auf anderen Wegen erhaltenen vollkommen identisch erwies, und dadurch ist auch die Stellung der Nitrogruppe im Nitro-methylcarbostyrol bestimmt.

Übrigens ist dieser Nitrokörper offenbar identisch mit dem Produkt, das A. Feer und W. Koenigs¹⁾ durch Einwirkung von Jodmethyl auf 6-Nitro-carbostyrol-Silber erhalten haben, und für welches sie den Schmp. 181° angeben.

Nitriert man das Mononitroderivat in einem Gemisch von 10 Tln. konzentrierter Salpetersäure und 10 Tln. konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade weiter, so zeigt nach einigen Stunden eine durch Wasser ausgefällte Probe einen über 200° liegenden Schmelzpunkt. Es wird nun in Eiswasser gegossen, abgesaugt, gewaschen und gut getrocknet. Beim Umkristallisieren aus Benzol erhält man weiße Nadeln vom Schmp. 206°.

0.1212 g Sbst.: 0.2159 g CO₂, 0.0339 g H₂O. — 0.1251 g Sbst.: 19.4 ccm N (17°, 712 mm).

C₁₀H₇O₅N₃. Ber. C 48.2, H 2.8, N 16.9.
Gef. » 48.6, » 3.1, » 16.8.

Das Dinitro-methyl-carbostyrol verhält sich dem Mononitrokörper analog, ist aber im allgemeinen etwas schwerer löslich. Er-

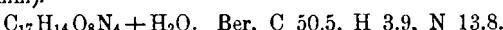
¹⁾ B. 18, 2396 [1885].

hitzt man mit 2 Tln. konzentrierter Salzsäure und 1 Tl. Wasser im Rohr während einiger Stunden auf 125—130°, so erhält man ein krystallinisches Pulver, das aus Alkohol umkrystallisiert bei 217—218° schmilzt und mit dem oben beschriebenen Dinitro-chinolon, für welches die Konstitution als 6,8-Dinitroderivat durch Oxydation zur 3,5-Dinitro-antranilsäure nachgewiesen wurde, identisch ist.

6-Nitro-äthyl-carbostyryl.

Äthyl-carbostyryl siedet bei 266°, im Vakuum bei 130° unter 12 mm Druck. Das Pikrat bildet gelbe Blättchen, die bei 147° schmelzen und 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

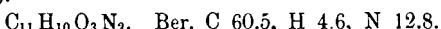
0.1524 g Sbst.: 0.2825 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.1375 g Sbst.: 16.9 ccm N (15°, 718 mm).



Gef. » 50.6, » 3.8, » 13.5.

In derselben Weise wie der Methyläther der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure in der Kälte unterworfen, erhält man ein Mononitroderivat, das aus Benzol in weißen Nadeln krystallisiert. Es schmilzt bei 156—158°.

0.1139 g Sbst.: 0.2523 g CO₂, 0.0540 g H₂O. — 0.1567 g Sbst.: 18.5 ccm N (18°, 714 mm).



Gef. » 60.4, » 5.2, » 12.7.

Auch dieses Produkt hat die Nitrogruppe in der 6-Stellung des Chinolinkerns substituiert, denn beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 120—125° erhält man durch Verseifung das bekannte 6-Nitro-chinolon vom Schmp. 280°.

Universität Genf, Laboratorium für organische Chemie.

55. K. Hess, Cl. Uibrig und A. Eichel: Über die Einwirkung von Aldehyden auf Hydramine der Pyrrolidin- und Piperidin-Reihe. 4. Mitteilung: Über eine Methode zur Alkylierung sekundärer Aminoalkohole.

[Aus dem Chem. Institut der Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 22. Januar 1917.)

Es ist immer mit Schwierigkeiten verknüpft gewesen, sekundäre Aminoalkohole und Aminoketone zu tertiären Aminoalkoholen bzw. Ketonen zu alkylieren. Nur mit Mühe gelang es A. Ladenburg¹⁾ z. B., 1-(α -Piperidyl)-äthan-2-ol zu 1-(α -N-Methyl-piperidyl)-äthan-2-ol

¹⁾ A. 301, 132 [1898]; B. 24, 1622 [1891].