

603. E. Noelting und E. Trautmann: Ueber einige Derivate der Toluchinoline und des Metaxylochinolins.

(Eingegangen am 10. December.)

Während die Derivate des Chinolins sehr ausführlich studirt sind, liegen über diejenigen der Tolu- und Xylochinoline nur sehr dürftige Angaben vor. Die folgenden Arbeiten bezwecken diese Lücke zum Theil auszufüllen; es werden in derselben eine Anzahl Abkömmlinge des Para- und Orthotoluchinolins und des Metaxylochinolins beschrieben werden.

Die Toluchinoline wurden nach Skraup's Methode dargestellt; wenn man lange genug erhitzt, wird alles Toluidin in Chinolin übergeführt und man kann die Reinigung mittelst Chromsäure oder salpetriger Säure umgehen. Um zu untersuchen, ob im Reactions-gemisch noch primäre Base vorhanden sind, behandelt man am besten eine Probe mit Nitrit, und lässt auf ein Phenol in alkalischer Lösung einwirken.

Wir erhielten an Toluchinolin im Allgemeinen das Gewicht der angewandten Toluidine.

Das α -Metaxylochinolin stellten wir direct aus der Acetylverbindung des α -Metaxylylids dar, in welche wir die Base, behufs Trennung von den Isomeren, zuerst übergeführt hatten. Die Verseifung und Umwandlung in Chinolin geht gleichzeitig vor sich, und die Reaction verläuft viel ruhiger als bei Anwendung der freien Base. Je 170 g Acetylylid, 340 g concentrirter Schwefelsäure, 360 g Glycerin und 68 g Nitrobenzol wurden etwa 36 Stunden auf dem Sandbade erhitzt und sodann das Chinolin in bekannter Weise isolirt. Dasselbe ist bereits von Berend ¹⁾ dargestellt worden.

Nitroderivate der Chinoline.

Die Nitrirung des Chinolins ist zuerst von Königs ²⁾ ausgeführt worden; derselbe verwendet rauchende Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure, beide in grossem Ueberschuss, und erhält dabei Ortho-(Bz₁) Nitrochinolin. Claus und Kramer ³⁾ haben diese Methode etwas modificirt, und erzielen, je nach den Bedingungen, zwei Mononitrochinoline Bz 1 und Bz 4, Ortho- und Ana- und ein Dinitrochinolin, oder die beiden Mononitro- neben zwei Dinitrochinolinen.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2255.

²⁾ Diese Berichte XII, 443.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1243.

Ueber die Nitrirung des Chinolins mit der theoretischen Menge Salpetersäure liegen keine Angaben vor. Wir haben in dieser Richtung folgende Beobachtungen gemacht. Arbeitet man in der Kälte mit 10 Theilen Schwefelsäure und einem Molekül Salpetersäure von 65—80 pCt., so ist die Nitrirung nur eine unvollständige; wendet man jedoch statt der gewöhnlichen, schwach rauchende Schwefelsäure an, so erhält man unter nachstehenden Bedingungen nahezu die theoretische Ausbeute an den beiden Mononitrochinolinen und vermeidet die Bildung der Dinitrochinoline vollständig.

Ein Theil Chinolin wird in 10 Theilen 100 procentiger Schwefelsäure gelöst, und in der Kälte mit einem Molekül rauchender Salpetersäure, welche in 100 procentiger Schwefelsäure gelöst ist, versetzt.

Man fügt sodann so viel rauchende Schwefelsäure hinzu (20—25 pCt. Schwefelsäureanhydrid enthaltend), dass das Wasser der Salpetersäure und das bei der Nitration gebildete, durch das Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure übergeführt wird. Man lässt nun entweder einige Tage in der Kälte stehen oder erwärmt auf dem Wasserbade, bis alles Chinolin verschwunden ist. Wenn man bei niedriger Temperatur arbeitet, scheint sich mehr der Ana- (Bz. 4) Verbindung zu bilden.

Die Toluchinoline und das Xylochinolin nitriren sich leichter als das Chinolin.

Nitrirung des Paratoluchinolins. Ananitroparatoluchinolin.

Die Menge der angewandten Schwefelsäure und die Temperatur der Nitrirung, Zimmer- oder Wasserbadtemperatur, scheinen auf die Natur des Nitroderivates ohne Einfluss zu sein. Wir erhielten immer nur eine Verbindung, welche die Nitrogruppe in der Ana-Stellung enthält¹⁾.

Gute Resultate giebt folgendes Verfahren:

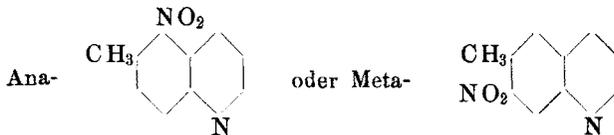
143 g Paratoluchinolin werden in 715 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit 72 ccm Salpetersäure von 1.39 g, vermischt mit 200 g Schwefelsäure, langsam versetzt. Die Temperatur erhöht sich bedeutend; man darf dieselbe aber höchstens 100° erreichen lassen. Man erhitzt hierauf etwa eine Stunde auf dem Wasserbade, bis eine Probe beim Neutralisiren keinen Chinolingeruch mehr zeigt. Man giesst alsdann in viel Wasser und neutralisirt mit Soda. Es scheidet

¹⁾ In den letzten Mutterlaugen ist jedoch in kleiner Menge noch ein anderes niedriger schmelzendes Product enthalten, welches in weissen Blättchen krystallisirt. Auch bei der Chinolirung des Nitroparatoluidins scheint sich neben der Ana- noch eine zweite Verbindung zu bilden, welche die Meta- sein müsste. Diese Verhältnisse sollen noch näher untersucht werden.

sich ein hellgelber Niederschlag aus, der abfiltrirt, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so schöne hellgelbe Nadeln, welche bei 116—117° schmelzen, in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem sehr schwer, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Das Nitroparatoluchinolin ist eine nur schwache Base; ihre Salze krystallisiren gut, werden aber durch Wasser leicht dissociirt. Mit Wasserdämpfen ist es nur schwer flüchtig.

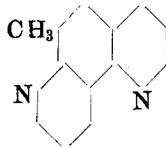
Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(NO_2)$	Gefunden
C 63.83	64.3 pCt.
H 4.25	4.32 »
N 14.89	15.0 »

Was die Stellung der Nitrogruppe anbetrifft, so kann dieselbe nur

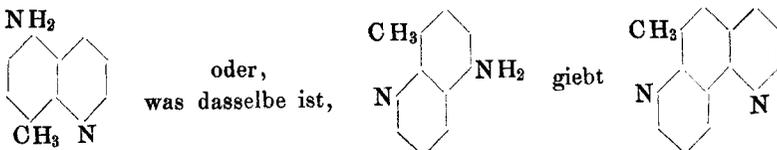


sein:

denn das besagte Derivat ist verschieden von dem weiter unten zu beschreibenden Orthonitroproducte, welches wir synthetisch nach Skraup's Methode, aus Orthonitroparatoluidin, $C_6H_3(NH_2)(CH_3)(NO_2)$, 1.4.2, dargestellt haben. Für die erste Formel spricht hauptsächlich folgende Thatsache. Das dem Nitrotoluchinolin entsprechende Amidotoluchinolin liess sich unter keinen Bedingungen durch Behandeln mit Glycerin, Schwefelsäure und Pikrinsäure in Methylphenanthrolin:



überführen, welches sich jedenfalls hätte bilden müssen, wenn demselben die Formel II zukäme. Das Ana-amidoorthotoluchinolin, in welchem ein der Amidogruppe benachbartes Wasserstoffatom frei ist, giebt unter den gleichen Bedingungen das Phenanthrolin mit Leichtigkeit, wie wir weiter unten sehen werden.



Einen directen Beweis für die Anastellung beizubringen, ist uns leider trotz vieler Versuche, auf welche hier näher einzugehen un-

nöthig ist, nicht gelungen. Zu bemerken ist übrigens noch, dass beim Nitriren des gewöhnlichen Chinolins sich die Metaverbindung auch nicht bildet.

Jodmethylat des Ana-nitroparatoluchinolins.

Jodmethyl vereinigt sich mit Nitroparatoluchinolin bei 110°. Das Reactionsproduct, eine gelbe, krystallinische Masse, wird in siedendem Alkohol gelöst; beim Erkalten scheiden sich gelbe, lange Nadeln aus, die in kaltem Alkohol sehr schwer löslich sind. Wenn dieselben einige Tage mit der Mutterlauge in Berührung bleiben, gehen sie in schön ausgebildete Krystalle, anscheinend Rhomboëder, über, welche ziemlich voluminös werden, wenn man sie absolut ruhig stehen lässt. In Wasser löst sich das Jodmethylat ziemlich leicht und scheidet sich daraus in fast weissen Rhomboëdern ab, die beim Erwärmen auf 100° gelb werden. Beide Modificationen schmelzen bei 189—190°. Es besitzt einen ausserordentlich bitteren Geschmack.

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(NO_2)CH_2J$	Gefunden
J 38.33	37.96 pCt.
N 8.51	9.00 »

Ana-amidoparatoluchinolin.

Wird aus dem Nitroderivate am besten durch Reduction mit Eisen und Essigsäure erhalten, da man hierbei, selbst bei Anwendung eines Ueberschusses, die Bildung von hydrirten Derivaten nicht zu befürchten hat.

Man erhitzt 38 g Nitrochinolin unter Rückfluss mit circa einem Liter Wasser, dem 40—50 ccm Eisessig zugesetzt sind, und trägt nach und nach 24 g Eisenpulver ein. Die Flüssigkeit färbt sich sehr bald dunkelroth, und nach drei bis vier Stunden ist die Reduction beendet. Man neutralisirt sodann mit Ammoniak bis zum Verschwinden der rothen Färbung und extrahirt wiederholt mit viel kochendem Wasser. Die filtrirten und erkalteten Lösungen scheiden das Amidochinolin in Form von wenig gefärbten Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol völlig gereinigt werden. Die Mutterlaugen werden angesäuert, auf ein kleines Volumen eingedampft und die Base mit Alkali gefällt, wodurch noch eine gewisse Menge erhalten wird. Ausbeute im Ganzen etwa 90 pCt. der theoretischen.

Das reine Amidotoluchinolin bildet blassgelbe Nadeln, welche bei 145° schmelzen. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, ziemlich leicht in siedendem, sehr schwer in kaltem Wasser. Es sublimirt und destillirt unzersetzt. Es bildet zwei Reihen von Salzen; die einsäurigen sind roth, die zweisäurigen sehr wenig gefärbt oder farblos.

Die Lösungen der letzteren werden durch Wasserzusatz, wahrscheinlich unter Zersetzung in die letzteren, roth gefärbt.

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(NH_2)$		Gefunden
C	75.95	75.73 pCt.
H	6.35	6.51 »
N	17.72	17.51 »

Acet-ana-amidoparatoluchinolin

wird sehr leicht erhalten, indem man die Base in möglichst wenig Eisessig löst, Acetanhydrid hinzufügt und kurze Zeit erwärmt. Die rothe Farbe verschwindet alsbald; man giesst in Wasser, fällt mit Ammoniak und krystallisirt aus siedendem Wasser um. Man erhält schöne weisse, bei 160° schmelzende Nadeln, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in siedendem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer löslich sind. Die Acetylverbindung bildet mit Säuren farblose Salze; durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird sie leicht verseift.

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)[NH.(C_2H_3O)]$		Gefunden
C	72.0	71.96 pCt.
H	6.0	6.05 »
N	14.0	13.8 »

Ana-oxyparatoluchinolin.

Man löst 15 g Amidotoluchinolin in 3—400 ccm Wasser und 30 ccm Salzsäure, und fügt zu der auf 0° abgekühlten Flüssigkeit 6.9 g Natriumnitrit (100 ccm Normallösung). Die Lösung entfärbt sich vollständig unter Bildung der Diazoverbindung; dieselbe wird nach und nach bis zum Sieden erhitzt, wobei sie sich rothbraun färbt, indem sich das salzsaure Salz des Oxytoluchinolins bildet. Man fällt mit Natriumacetat und krystallisirt den zuerst braun sich ausscheidenden Niederschlag aus Alkohol unter Zusatz von Blutkohle um, und erhält flache, etwas röthlich gefärbte Nadeln, welche durch Sublimation völlig farblos werden. Das Oxytoluchinolin schmilzt bei 230° , es ist in kaltem Wasser so zu sagen unlöslich, in siedendem sehr schwer löslich, leicht in Alkohol u. s. w. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig¹⁾.

¹⁾ Erwähnt möge noch sein, dass man dasselbe Oxytoluchinolin noch auf folgende, einfachere Weise darstellen kann. Sulfonirt man Paratoluchinolin mit rauchender Schwefelsäure von 25 pCt. Schwefelsäureanhydrid bei circa 90° , so erhält man eine Sulfosäure, welche von der von Herzfeld (diese Berichte XVII, 905 und 1550) erhaltenen verschieden ist, und bei der Kalischmelze ein bei 230° schmelzendes, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oxytoluchinolin liefert, welches mit obigem identisch ist. Herzfeld, welcher

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(OH)$	Gefunden
C 75.47	75.48 pCt.
H 5.65	5.99 »
N 8.81	9.12 »

Mit Säuren sowohl als auch mit Alkalien bildet es gut krystallisierende Salze. Mit Diazobenzolchlorid verbindet es sich zu einer aus Alkohol in kleinen rothen Nadeln krystallisirenden Oxyazoverbindung, welche bei 176° schmilzt und sich in Alkalien löst.

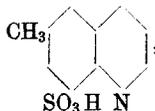
Nitrosooxyparatoluchinolin (Paratoluchinolin-
4,1-chinonoxim).

Man löst ein Molekül Oxychinolin in $2\frac{1}{2}$ bis 3 Molekülen mässig concentrirter Salzsäure und fügt unter Eiskühlung ein Molekül Natriumnitrit hinzu. Nach einiger Zeit scheidet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag ab, das Chlorhydrat der Nitroverbindung (Toluchinolinchinonoxim). Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure wird die Ausscheidung vermehrt. Wenn man von der reinen Oxyverbindung ausgeht, so ist das Oxim auch sofort rein; man kann aber auch das nicht umkrystallisirte Phenol benutzen, und braucht das Chlorhydrat des Oxims alsdann nur einmal aus mässig concentrirter Salzsäure umzukrystallisiren. Das freie Oxim wird aus der Lösung des salzsauren Salzes mittelst Natriumacetat abgeschieden. Dasselbe ist in siedendem Wasser, aus dem es sich beim Erkalten in gelblichen Nadeln abscheidet, sehr wenig löslich, ebenso in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig, wenig in kaltem Alkohol. Aus Alkohol krystallisirt es in schönen gelblichen Blättchen. Es zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 200° .

Das Chlorhydrat ist, besonders bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure, schwer löslich und bildet prachtvolle gelbe Nadeln. Das Natriumsalz scheidet sich aus heisser Lösung in schönen gelben Blättchen ab; in überschüssigem Alkali ist es unlöslich.

Ber. für $C_9H_4N(CH_3)O(NO H)$	Gefunden
C 63.83	63.86 pCt.
H 4.25	4.26 »
N 14.89	14.96 »

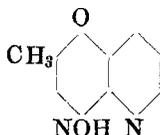
mit rauchender Schwefelsäure von 1.89, also von circa 13 pCt. Schwefelsäureanhydrid-Gehalt und bei höherer Temperatur ($135-140^{\circ}$) sulfonirt hatte, erhielt die Orthosulfosäure,



und aus derselben das Orthooxytoluchinolin.

Das Nitrosooxyparatoluchinolin färbt gebeizten Stoff an; mit Eisenbeize liefert es ein schönes lebhaftes Grün, welches licht- und seifenbeständig ist.

Da das Oxy-Paratoluchinolin, wie weiter oben entwickelt, die Anaverbindung ist, so kann in dem Oxim die Isonitrosogruppe nur in Parastellung zum Sauerstoff stehen, und muss demselben die Constitution



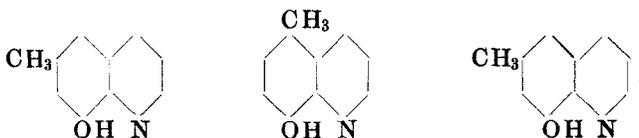
zukommen. Die Fähigkeit desselben, auf Beizen zu ziehen, scheint mit der von Kostanecki¹⁾ aufgestellten Regel, nach welcher nur Orthochinonoxime (Ortho-nitrosophenole) beizenziehend sind, in Widerspruch zu stehen. Aus diesem Grunde hatten wir sogar lange gezögert dem Oxytoluchinolin die Ana-Stellung zuzuschreiben. Der scheinbare Widerspruch findet aber durch folgende Betrachtungen vielleicht seine Erklärung.

Das Chinolin selbst ist schon ein Chromogen, wenn auch nur ein sehr schwaches, so sind z. B. die Salze der Amidochinoline roth gefärbt. Das Oxychinolin wird sogar ein wirklicher Beizfarbstoff, wenn das Hydroxyl zu dem Stickstoff in der Peri-Stellung steht.

Das Orthooxychinolin



hat nämlich, wie der Eine von uns (Trautmann) beobachtet hat, die Eigenschaft Thonerdebeize intensiv gelb, Eisenbeize grau anzufärben. Ebenso verhalten sich die drei Oxytoluchinoline²⁾:

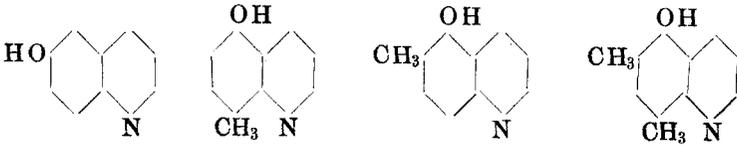


welche das Hydroxyl in Orthostellung zum Stickstoff haben, während diejenigen Oxychinoline, in denen das Hydroxyl sich in einer anderen Stellung befindet, auf Beizen nicht ziehen.

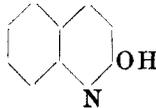
¹⁾ Diese Berichte XX, 3146 und XXII, 1347.

²⁾ Dieselben sind weiter unten näher beschrieben.

Untersucht wurden:



Das Carbostyryl¹⁾, mit Orthostellung des Hydroxyls zum Stickstoff



zieht ebenfalls nicht.

Was die Nitroso-Oxychinoline, die Oxime, anbetrifft, so sind dieselben beizenziehend, wenn sie sich von einem Orthochinon, nicht beizenziehend wenn sie sich von einem Parachinon ableiten, gerade wie in der Naphtalinreihe.

So sind z. B. beizenfärbend (grün auf Eisen):

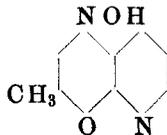


dagegen sind es nicht:

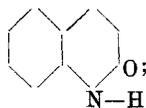


Steht nun aber in den Parachinonderivaten eine salzbildende Gruppe in der Peri-Stellung zum Stickstoff, so erlangt das Derivat wieder die Eigenschaft, Beizen anzufärben.

Behandelt man z. B.

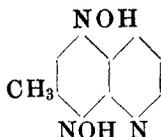


¹⁾ Carbostyryl verhält sich überhaupt vielfach mehr wie Dihydro-keto-chinolin:

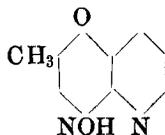


so verbindet es sich z. B. nicht mit Diazoverbindungen.

mit salzsaurem Hydroxylamin in salzsaurer Lösung, so bildet sich ein Dioxim:



welches, obgleich es die beiden Oximgruppen in Parastellung enthält, Eisenbeize grün anfärbt. Diese Eigenschaft hängt also wohl mit der Peri-Stellung der einen Oximgruppe zum Stickstoff zusammen. Ebenso erklärt sich denn die Eigenschaft des Orthonitroso-ana-oxyparatoluchinolins



Beizen anzufärben.

Orthonitro-anaoxy-paratoluchinolin.

Diese Verbindung lässt sich unschwer durch Oxydation des weiter oben beschriebenen Oxims erhalten. Man löst dasselbe in verdünnter heisser Natronlauge (in concentrirter ist das Natriumsalz unlöslich), und fügt zu der rothbraunen kochenden Lösung Ferricyankalium. Die Flüssigkeit wird alsbald heller, und nach einigen Minuten scheidet sich ein orangegelber Niederschlag aus, welcher das Alkalisalz des gebildeten Nitrooxychinolins ist. Damit sich dieses Salz abscheide, muss man das Ferricyankalium in ziemlich grossem Ueberschuss zusetzen. Da nun aber andererseits das überschüssige Oxydationsmittel auf das Nitrooxychinolin zerstörend einwirkt, so ist es rathsam, den Ballon schnell abzukühlen, wenn die Menge des ausgeschiedenen Salzes sich nicht weiter vermehrt. Nach dem vollständigen Erkalten filtrirt man ab, wäscht die Mutterlauge mit Aetznatronlösung weg, löst dann in siedendem Wasser, filtrirt und fällt mit Essigsäure. Die Nitroverbindung scheidet sich als gelber, krystallinischer Niederschlag ab, welcher durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure oder Alkohol gereinigt wird. Gelbbraune, glänzende Blättchen, welche sich ohne zu schmelzen zersetzen. Bildet Salze sowohl mit Säuren als wie mit Alkalien; zieht nicht auf Beizen.

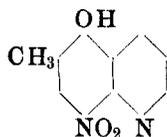
Ber. für $C_9H_4N(CH_3)(OH)(NO_2)$

N 13.72

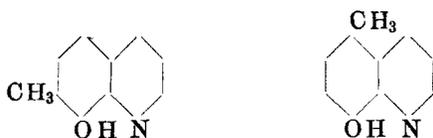
Gefunden

13.31 pCt.

Die Constitutionsformel derjenigen des Oxims entsprechend, ist:



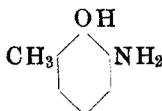
Im Vorhergehenden ist von zwei Oxytoluchinolen



die Rede gewesen, welche bisher noch nicht bekannt waren, und welche gelegentlich der Untersuchungen über die Constitution des nitrirten Paratoluchinolins dargestellt wurden. Es möge hier Einiges über ihre Darstellung und ihre Derivate Platz finden.

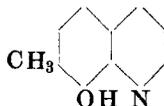
Orthooxy-metatoluchinolin.

Dasselbe wurde aus dem benachbarten Amido-orthokresol



in bekannter Weise dargestellt, und zwar kamen zur Verwendung:

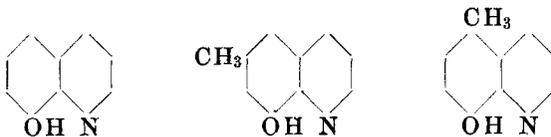
10 g salzsaures Amidokresol, 24 g Glycerin, 20 g concentrirte Schwefelsäure und 2 g Pikrinsäure. Das Reactionsproduct wird mit Wasser verdünnt, mit Aetznatron eben alkalisch gemacht, dann wieder mit Essigsäure angesäuert und mit Wasserdampf destillirt. Das gelbe, Essigsäure enthaltende Destillat wird so lange aufgefangen als es mit Ammoniak noch einen Niederschlag giebt. Aus der übergegangenen Flüssigkeit fällt Ammoniak das schon fast reine Oxytoluchinolin; Ausbeute 24 g aus 30 g Amidokresolchlorhydrat, also ungefähr 80 pCt. der Theorie. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose 1 bis 2 cm lange Nadeln, welche zwischen 72 bis 74° schmolzen. Einen absolut scharfen Schmelzpunkt zu erlangen ist uns nicht geglückt. Das Orthooxy-metatoluchinolin, dem nach seiner Bildungsweise die Formel



zukommt, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und wird auch aus seiner essigsaurer Lösung übergetrieben. Es destillirt unzersetzt und sublimirt schon ziemlich leicht bei Wasserbadtemperatur. Sein Geruch gleicht demjenigen des Orthooxychinolins, welchem es überhaupt sehr ähnlich ist. Wie letzteres giebt es mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung.

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(OH)$		Gefunden
C	75.47	75.86 pCt.
H	5.66	5.33 »
N	8.80	8.46 »

Da das Oxytoluchinolin nicht auf einen ganz scharfen Schmelzpunkt zu bringen war, so vermutheten wir darin eine Spur Unreinigkeit und prüften unter Anderem auch auf Chlor. In der That gab es am Platindraht mit Kupferoxyd eine intensive Grünfärbung der Flamme. Da das Amidokresol aus dem Nitroderivate mit Zinn und Salzsäure dargestellt war, so wäre es ja möglich gewesen, dass sich etwas Chloramidokresol und aus diesem Chloroxychinolin gebildet hätte. Wir stellten demnach eine neue Partie Amidokresol, diesmal durch Reduction mit Schwefelammonium dar. Das daraus erhaltene Oxychinolin schmolz wieder zwischen 72 und 74° und zeigte dieselbe grüne Flammenfärbung. Die Gegenwart von Chlor war hier ausgeschlossen und in der That zeigte eine nach Carius im Rohr ausgeführte Bestimmung die völlige Abwesenheit jeglichen Halogens. Es ist also eine charakteristische Eigenschaft dieses Oxychinolins, mit Kupferoxyd in die Flamme gebracht, dieselbe grün zu färben. Die drei anderen Oxychinoline:



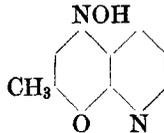
welche, wie das Obige, gebeizte Baumwolle anfärben, zeigen in der Flamme dasselbe Verhalten, während bei allen übrigen, in dieser Abhandlung erwähnten Oxychinolinen, diese Reaction nicht eintritt. Man kann also aus der Grünfärbung der Flamme mit Kupferoxyd nicht immer mit Sicherheit auf die Anwesenheit von Halogen schliessen.

Erhitzt man die Oxychinoline mit Natrium, behandelt mit verdünnter Salpetersäure und setzt Silbernitrat hinzu, so erhält man einen weissen Niederschlag von Cyansilber. Dies ist zu berücksichtigen, wenn man einen stickstoffhaltigen Körper mit Natrium auf Halogen prüft.

Ana-Nitroso-o-oxy-m-toluchinolin.

m-Toluchinolin 1.4-chinonoxim.

Man löst das soeben beschriebene Oxychinolin in etwas heissem Eisessig, verdünnt mit Wasser, kühlt gut ab und setzt die theoretische Menge Natriumnitrit hinzu. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Bildung eines gelben Niederschlages, welcher nach ein oder zwei Stunden abfiltrirt wird. Da derselbe noch etwas unzersetztes Oxychinolin enthalten kann, löst man ihn in Aetznatron und fällt wieder mit Essigsäure, wobei das Oxychinolin in Lösung zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder mit etwas Wasser verdünntem Eisessig erhält man das Oxim in Form von gelben Nadeln, welche ohne zu schmelzen sich gegen 200° zersetzen. Das Oxim ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich; es bildet lösliche Salze sowohl mit Säuren als wie mit Alkalien. Es zieht nicht auf gebeizter Baumwolle. Seine Constitution kann nur durch folgende Formel ausgedrückt werden:



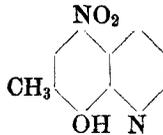
Berechnet		Gefunden	
für $C_9H_4N(CH_3)O(NO_2)$			
N	14.86	14.87	14.94 pCt.

Ananitro-orthooxymetatoluchinolin.

Durch Oxydation des Oxims in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium erhalten, unter denselben Bedingungen wie das Ortho-nitro-anaoxy-paratoluchinolin. Das Rohproduct wird in Aetznatron gelöst und mit Essigsäure wieder ausgefällt in Form gelber Nadeln, welche aus Alkohol umkrystallisirt roth werden. Krystallisirt man diese rothen Nadeln aus Benzol um, so werden sie wieder gelb, und diese letzteren gehen durch eine weitere Krystallisation aus Alkohol abermals in die rothe Modification über. Der Schmelzpunkt liegt bei 192—193°. In Wasser ist die Nitroverbindung wenig löslich; sie bildet Salze sowohl mit Säuren wie mit Alkalien. Im Gegensatz zu dem Oxim, von dem sie sich ableitet, zieht sie auf gebeizter Baumwolle; auf Thonerde schön gelb, auf Eisen bräunlich.

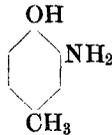
Berechnet		Gefunden	
für $C_9H_4N(CH_3)(OH)(NO_2)$			
N	13.72	13.38	pCt.

Die Constitution des Nitrooxyderivates ist derjenigen des Oxims entsprechend



Orthooxy-anamethyl-chinolin.

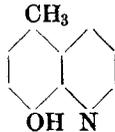
Als Ausgangsmaterial diente das Amidoparakresol



Je 10 g salzsaures Amidoparakresol, 24 g Glycerin, 20 g Schwefelsäure und 2 g Pikrinsäure werden etwa 3—4 Stunden erhitzt. Man verdünnt mit Wasser, macht schwach alkalisch, übersättigt sodann stark mit Essigsäure und leitet Wasserdampf ein. Aus dem essigsauren Destillat wird das Oxychinolin mit Ammoniak gefällt und bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lange, farblose, bei 122—124° schmelzende Nadeln. Ausbeute circa 65 pCt. der Theorie. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas leichter in siedendem. Löslich in Säuren und Alkalien mit gelber Farbe. Destillirt unzersetzt und sublimirt schon auf dem Wasserbade. Ist in seinem ganzen Verhalten dem Orthooxymetatoluchinolin ausserordentlich ähnlich und hat auch den gleichen Geruch. Färbt Thonerdebeizen gelb an.

	Berechnet	Gefunden
	für $C_9H_5N(CH_3)(OH)$	
C	75.47	76.05 pCt.
H	5.66	5.27 »
N	8.80	8.64 »

Seine Constitution wird durch seine Bildungsweise als



festgestellt¹⁾.

Nitroso-ortho-oxy-anamethyl-chinolin.

Anamethyl 1.2-chinolinchinonoxim.

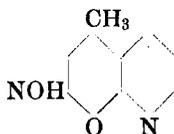
Die Darstellung und Reinigung dieser Verbindung wird in der gleichen Weise wie diejenige der Isomeren ausgeführt, welcher sie

¹⁾ Wir beabsichtigen aus dieser Verbindung das noch sehr wenig bekannte Anamethylchinolin darzustellen.

überhaupt sehr ähnlich ist, von der sie sich aber durch ihre Eigenschaft, Beizen anzufärben (Eisen grün) unterscheidet.

Berechnet	Gefunden
für $C_9H_4N(CH_3)O(NOH)$	
N 14.86	15.44 pCt.

Die Constitution kann nur durch die Formel

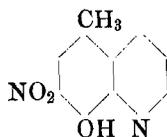


ausgedrückt werden.

Orthoxy-metanitro-ana-methylchinolin.

Bildet sich durch Oxydation des Oxims in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium (vergl. oben). Es bildet aus Alkohol krystallisirt lange, feine, gelbe Nadeln, die bei 205—206° schmelzen. In Wasser ist es wenig löslich.

Constitutionsformel

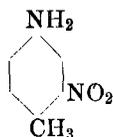


Ber. für $C_9H_4N(CH_3)(NO_2)(OH)$	Gefunden
N 13.72	13.85 pCt.

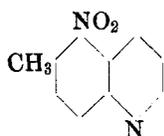
Es zieht mit gelber Farbe auf Thonerdebeize, braun auf Eisenbeize.

Ananitroparatoluchinolin aus Nitroparatoluidin, Schmp. 76°.

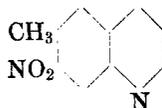
Das Nitroparatoluidin, Schmp. 76°,



konnte bei der Behandlung nach Skraup's Methode die Ana- oder die Metaverbindung liefern:



oder



Der Versuch zeigte, dass das erstere, wenigstens vorwiegend, der Fall ist. Man erhitzt während 8 Stunden auf 160° je

10 g Nitrotoluidin,
24 g Glycerin,
20 g concentrirte Schwefelsäure (66° Baumé),
2 g Pikrinsäure.

Nimmt man statt der 94procentigen 100procentige Schwefelsäure, so ist die Reaction viel energischer und schon nach 1—2 Stunden beendigt. (Man sieht das Ende der Reaction daran, dass kein diazotirbares Nitrotoluidin mehr vorhanden ist.) Da die Einwirkung im Anfang sehr heftig ist, ist es vortheilhaft, mit kleinen Mengen, 10 oder höchstens 20 g Nitrotoluidin zu arbeiten.

Man giesst die Masse in Wasser (1 Liter bei Anwendung von 10 g Nitrotoluidin), wobei ein brauner Niederschlag entsteht. Ohne zu filtriren, lässt man alsdann die saure Flüssigkeit in überschüssige kalte Natronlauge einfließen, wobei man einen Niederschlag und eine braune Lösung erhält. Diese letztere enthält einen phenolartigen Körper, der nicht näher untersucht wurde. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit verdünnter heisser Salzsäure aufgenommen, wobei ein schwarzes Harz zurückbleibt, und die Lösung wieder in Alkali gegossen. Der so erhaltene Niederschlag ist grau und besteht schon aus ziemlich reinem Nitrotoluchinolin. (Es ist geboten, stets die sauren Lösungen in das kaustische Alkali zu giessen, und nicht umgekehrt; im letzteren Falle erhält man ein schmieriges sehr schwer zu reinigendes Product, indem sich die phenolartigen Substanzen ebenfalls ausscheiden). Zur weiteren Reinigung wird das Nitrochinolin aus Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Nach zweimaliger Krystallisation ist es rein. Man kann, statt aus Alkohol zu krystallisiren, auch eine Reinigung durch das Chromat vornehmen. Das Rohproduct wird in verdünnter heisser Schwefelsäure gelöst, siedend mit Kaliumbichromatlösung versetzt und einige Zeit gekocht. Die Unreinigkeiten werden hierbei oxydirt, während das Chinolin unangegriffen bleibt. Man lässt erkalten, filtrirt das schwerlösliche Chromat ab, löst es in viel siedendem Wasser, fällt die Base mit Ammoniak und krystallisirt sie einmal aus Alkohol um. Ausbeute 6.5 g aus 10 g Nitrotoluidin.

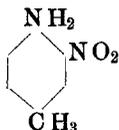
Die so erhaltene Base schmilzt bei $116 - 117^{\circ}$ und stimmt in jeder Beziehung mit dem Ananitrotoluchinolin überein.

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(NO_2)$	Gefunden
N 14.83	15.08 pCt.

Aus derselben wurden das Amidotoluchinolin, das Acetylderivat des letzteren und das Oxytoluchinolin dargestellt, welche alle mit den entsprechenden aus dem Ananitrotoluchinolin erhaltenen Verbindungen völlig übereinstimmten.

Orthonitroparatoluchinolin

wird aus dem Nitroparatoluidin, Schmelzpunkt 114°.

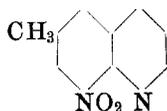


nach der Skraup'schen Reaction erhalten. Bei Anwendung von Nitrobenzol ist die Ausbeute sehr schlecht, mit Pikrinsäure erheblich besser. Man erhitzt auf dem Sandbade:

20 g Nitroparatoluidin,
46 g Glycerin,
40 g concentrirte Schwefelsäure,
4 g Pikrinsäure,

bis zur beginnenden heftigen Reaction, worauf man die Flamme entfernt. Nachdem dieselbe beendigt ist, erwärmt man weiter im Oelbade auf 150—160°, bis keine diazotirbare Base mehr vorhanden ist, was gewöhnlich nach etwa 6 Stunden zutrifft. Nimmt man 100 procentige Schwefelsäure, so verläuft die Chinolinbildung weit schneller. Die schwarzbraune Flüssigkeit wird in etwa 1 Liter Wasser gegossen, und diese Lösung dann in überschüssige Aetzlauge. Der dunkelbraune Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, in verdünnter heisser Säure gelöst, die Lösung von etwas Harz abfiltrirt und wieder in Aetzlauge fließen gelassen. Der zweite schon reinere Niederschlag wird aus Alkohol unter Thierkohlezusatz umkrystallisirt, oder, wie beim isomeren Derivate beschrieben, durch das Chromat gereinigt. Ausbeute ca. 60 pCt. der Theorie.

Das Orthonitroparatoluchinolin,



ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich und krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösungen in prachtvollen hellgelben Nadeln, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Es schmilzt bei 122°. Seine Salze, welche gut krystallisiren, werden durch Wasser leicht dissociirt. Mit Jodmethyl verbindet es sich nicht.

	Ber. für C ₉ H ₅ N(NO ₂)(C H ₃)	Gefunden
C	63.83	64.31 pCt.
H	4.25	4.36 »
N	14.89	14.87 »

Orthoamidoparatoluchinolin.

Verschiedene Reductionsmittel wurden ohne Erfolg versucht. Eisen, bei Gegenwart von Salzsäure oder Essigsäure, führt nicht zum Ziele, Zinn- und Salzsäure liefern neben dem Amin das Chlorderivat derselben; gute Resultate ergab nur Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung. Die Amidverbindung ist ziemlich leicht mit Wasserdämpfen flüchtig und folglich leicht zu reinigen; es ist deshalb nicht nöthig zur Reduction ganz reine Nitrobase anzuwenden, sondern man kann von dem Rohproducte ausgehen. Dasselbe wird in Alkohol suspendirt, zum Sieden erhitzt, mit etwas Ammoniak versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die Nitroverbindung löst sich auf, und nach kurzer Zeit ist die Reduction beendigt. Man giesst in verdünnte Salzsäure, lässt eine Zeit lang kochen, um den Alkohol und den Schwefelwasserstoff zu verjagen, filtrirt vom Schwefel, übersättigt mit Soda und destillirt mit Wasserdampf. Durch Umkrystallisiren oder Sublimiren erhält man endlich sehr feine bei 62—64° schmelzende Nadeln. Trotz sehr vielfachen Krystallisirens konnte kein absolut scharfer Schmelzpunkt erhalten werden, sondern derselbe schwankte immer zwischen 2 Graden. Das Amidotoluchinolin ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich; die wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Haufwerk von äusserst feinen Nadeln. Die Base sublimirt schon auf dem Wasserbade.

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(NH_2)$		Gefunden
C	75.95	76.14 pCt.
H	6.33	6.39 »
N	17.72	17.99 »

Das Chlorhydrat ist ziemlich schwer löslich und bildet sehr schöne orange Nadeln.

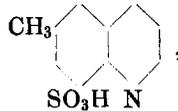
Acetorthoamidoparatoluchinolin.

Dasselbe wird sehr leicht erhalten, wenn man das Amidotoluchinolin in wenig Eisessig löst und tropfenweise Essigsäureanhydrid hinzufügt; die rothe Farbe des Acetates verschwindet schon in der Kälte. Man giesst in Wasser, fällt mit Ammoniak, löst in heissem Alkohol und fügt Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu. Nach dem Erkalten scheidet sich die Acetverbindung in grossen Blättern ab, welche bei 91—92° schmelzen. Auch aus siedendem Wasser kann man es krystallisiren. Die Acetverbindung bildet mit Säuren farblose gut krystallisirende Salze.

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)[NH(C_2H_3O)]$		Gefunden
C	72.0	72.27 pCt.
H	6.0	6.16 »
N	14.0	14.44 »

Orthoxyparatoluchinolin.

Durch Diazotiren des Orthoamidoparatoluchinolins und Kochen der so erhaltenen Diazoverbindung mit Wasser wird das Orthoxyparatoluchinolin erhalten und durch Destillation mit Wasserdampf leicht im Zustande völliger Reinheit erhalten. Dasselbe ist von O. Fischer und Wittmack¹⁾ und Herzfeld²⁾ aus der Toluchinolin-sulfosäure,

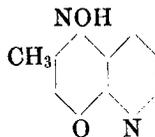


bereits dargestellt worden, und stimmen unsere Beobachtungen mit denjenigen der genannten Forscher in jeder Beziehung überein. Das nachstehend beschriebene Oxim wurde aus Producten beiderlei Ursprungs dargestellt.

Nitrosoorthoaxyparatoluchinolin. Paratoluchinolin-chinon-1-4-oxim.

Die Darstellung ist absolut die gleiche wie bei den weiter oben beschriebenen Isomeren. Das Oxim bildet braune Blättchen, welche sich bei 200° unter Schwärzung zersetzen. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Es zieht nicht auf geheiztem Stoffe. Es gelang nicht, dasselbe in die entsprechende Nitroverbindung überzuführen.

Seine Constitution ist höchst wahrscheinlich



denn, wenn es ein 1-2(Ortho-)Chinonoxim wäre, müsste es Beizen anfärben.

Ber. für C ₉ H ₄ N(CH ₃)O.(NOH)	Gefunden
N 14.86	14.7 pCt.

Orthoamidochlorparatoluchinolin.

Wie oben erwähnt, bildet sich dasselbe neben Amidotoluchinolin, wenn man die Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure reducirt. Die Darstellung und Reinigung geschieht in folgender Weise:

Man löst 18 g Orthonitroparatoluchinolin in 56 cm concentrirter Salzsäure und 300 cm Wasser und setzt langsam die Lösung von 36 g

¹⁾ Diese Berichte XVII, 441.

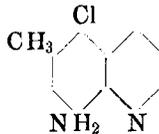
²⁾ Diese Berichte XVII, 1552.

Zinn in Salzsäure hinzu. Schon in der Kälte bildet sich ein gelblicher Niederschlag, wahrscheinlich das Zinndoppelsalz des Nitrochinolins. Man erhitzt einige Zeit, wobei die Farbe des Niederschlages in ziegelroth übergeht. Man macht jetzt alkalisch und destillirt mit Wasserdampf. Das übergehende Product dokumentirt sich als ein Gemisch von Amidochinolin mit Amidochlorchinolin. Das erstere haben wir nicht in absolut reinem Zustande erhalten, konnten es jedoch durch Ueberführung in das entsprechende Oxychinolin identificiren. Die Reindarstellung des gechlorten Chinolins gelingt leicht durch das schwer lösliche Chlorhydrat, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren rein ist. Die aus demselben in Freiheit gesetzte und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Base bildet schöne seidenartige Nadeln, welche leicht eine Länge von 10 cm erreichen. Das Chloramidochinolin schmilzt bei $129 - 130^{\circ}$; es ist in siedendem Wasser sehr schwer, in den übrigen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Seine einsäurigen Salze sind orange-gelb gefärbt und krystallisiren sehr schön; durch Wasser werden sie sehr leicht dissociirt.

Ber. für $C_9H_4N \cdot Cl (CH_3) (NH_2)$		Ge-funden
C	62.37	63.01 pCt.
H	4.68	4.74 »
N	14.55	15.04 »
Cl	18.38	18.65 »

Gleichzeitige Chlorirung des Amins bei der Reduction der Nitroverbindungen mit Zinnchlorür ist schon häufig beobachtet worden, und zwar stellt sich das Chlor im Allgemeinen in Para zur Amidogruppe. Dass dieses auch hier der Fall ist, ist wahrscheinlich. In der That vereinigt sich das Chloramidotoluchinolin nicht mit Diazoverbindungen, während das Amidotoluchinon, in welchem die Parastelle frei ist, mit denselben Amidoazoverbindungen bildet.

Die Constitution wäre demnach wohl



Acetorthoamidochlorparatoluchinolin.

Wird durch Auflösen der Base in Eisessig und Versetzen mit Acetanhydrid erhalten. Die gelbe Farbe verschwindet alsbald. Man giesst in Wasser, fällt mit Ammoniak und krystallisirt aus siedendem Wasser oder verdünntem Alkohol, wodurch man schöne, seidenglanzende, bei $136 - 137^{\circ}$ schmelzende Nadeln erhält.

Ber. für $C_9H_4N \cdot Cl (CH_3) (NH \cdot C_2H_3O)$		Gefunden
C	61.44	61.36 pCt.
H	4.69	4.74 »
N	11.95	12.34 »
Cl	15.09	15.18 »

Nitrirung des Orthotoluchinolins.

Ananitroorthotoluchinolin.

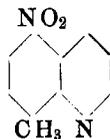
Die Nitrirung des Orthotoluchinolins geht sehr glatt von Statten.

Man löst 143 g Orthotoluchinolin in 572 g concentrirter Schwefelsäure und versetzt mit 72 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.39, welche mit 200 g Schwefelsäure vermischt ist.

Man braucht nicht zu kühlen und beendigt die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Man giesst hierauf in viel Wasser, übersättigt mit Soda, filtrirt und krystallisirt aus Alkohol um. Ausbeute nahezu theoretisch. Das Nitrotoluchinolin bildet hellgelbe bei 93° schmelzende Nadeln; es ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in siedendem löst es sich wenig, aber immerhin etwas mehr als das Ananitroparatoluchinolin. Mit Wasserdämpfen ist es auch etwas leichter flüchtig als das letztere. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln löst es sich leicht. Seine Salze krystallisiren gut und sind durch Wasser dissociirbar. Es verbindet sich nicht mit Jodmethyl.

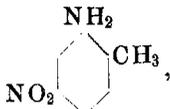
Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali verhält es sich ähnlich wie Paranitrotoluol, indem sich die zuerst violette Flüssigkeit bald sehr stark fuchsinroth färbt. An der Luft geht die rothe Farbe in ein schmutziges Braun über. Es bildet sich wahrscheinlich ein dem Klinger'schen Azoxystilben analoges Produkt. Die Reaction ist ausserordentlich empfindlich. Eine alkoholische Lösung, welche im Cubikcentimeter 0.00001 g Substanz enthält, färbt sich beim Erwärmen mit Kali gelb, dann grünlich und endlich fuchsinroth.

Dass die Nitrogruppe in der Ana-Stelle steht, geht aus der Synthese des Nitrotoluchinolins aus dem bei 107° schmelzenden Nitroorthotoluidin hervor. Seine Formel ist also



Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(NO_2)$		Gefunden
C	63.83	63.9 pCt.
H	4.25	4.3 »
N	14.89	14.92 »

Zur Darstellung des Chinolins aus dem Nitrotoluidin, Schmp. 107°,



werden 20 g dieser Base, 48 g Glycerin, 40 g concentrirte Schwefelsäure und 4 g Pikrinsäure in ähnlicher Weise erhitzt und weiter verarbeitet, wie es oben bei den Nitroparatoluidinen angegeben ist. Das erhaltene Chinolin schmilzt bei 93° und stimmt in jeder Beziehung mit dem durch Nitriren erhaltenen überein. (Berechnet N 14.89, gefunden 15.14 pCt.)

Ana-amidoorthotoluchinolin.

Wird aus dem Nitroderivate durch Reduction mit Eisen und Essigsäure in vorzüglicher Ausbeute erhalten; wendet man statt der Essigsäure Salzsäure an, so erhält man ebenfalls die Amidoverbindung, aber neben einer Azo- und einer Azoxyverbindung, welche weiter unten beschrieben werden sollen.

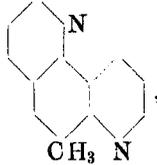
Zur Verwendung kamen 36 g Nitrochinolin 40—50 g Eisessig, 1 L Wasser und 24 g Eisenfeile. Man erhitzt 3 bis 4 Stunden am Rückflusskühler, übersättigt die dunkelrothe Lösung mit Ammoniak, extrahirt mit siedendem Wasser und krystallisirt schliesslich aus Wasser oder verdünntem Alkohol um. Lange gelbliche Nadeln, die bei 143° schmelzen. Das Monochlorhydrat wird in rothen, schön ausgebildeten Krystallen erhalten, das Dichlorhydrat ist gelb. Die Verbindung ist der Isomeren aus Paratoluchinolin zum Verwechseln ähnlich.

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(NH_2)$	Gefunden
C 75.95	76.3 pCt.
H 6.33	76.3 »
O 17.72	18.0

Das Amidoorthotoluchinolin liefert, der Skraup'schen Reaction unterworfen, ein Methylphenanthrolin, während, wie oben erwähnt, aus dem isomeren Amidoparatoluchinolin keine derartige Verbindung erhalten werden konnte.

Zur Darstellung des Phenanthrolins erhitzt man 10 g Amin, 24 g Glycerin, 20 g Schwefelsäure und 2 g Pikrinsäure während ungefähr drei Stunden, bis alle primäre Base verschwunden ist. Man giesst alsdann in Wasser und versetzt mit Natronlauge. Der ausgeschiedene schwarze, theerige Niederschlag wird mit Benzol extrahirt und die Benzollösung sodann mehrmals mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, bis alles basische Product in Lösung gegangen ist. Die schwefelsaure Lösung wird nun mit Kaliumbichromat versetzt und der ausgeschiedene Niederschlag, das Chromat des Phenanthrolins, aus

siedendem Wasser umkrystallisirt. Die aus dem Chromat mit Ammoniak abgeschiedene, und zweimal aus Ligroin umkrystallisirte Base bildet kleine, bei 95—96° schmelzende Krystalle. Das Pikrat schmolz bei 252—253°. Nach diesen Eigenschaften zu urtheilen, lag das Methylphenanthrolin,



vor. Ein directer Vergleich mit dem aus Metatoluyldiamin dargestellten Derivate bestätigte die Identität.

Acet-ana-amidoorthotoluchinolin.

Das Amidotoluchinolin wird leicht durch ein Gemisch von Acetanhydrid und Eisessig acetylirt. Wenn die zuerst rothe Flüssigkeit farblos geworden ist, giesst man in Wasser, fällt mit Ammoniak und krystallisirt den Niederschlag zuerst aus Alkohol, sodann aus siedendem Wasser um. Kleine seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 187°. Bildet farblose Salze. Wird durch Kochen mit Säuren ziemlich leicht verseift.

Ber. für $C_9H_8N(CH_3)(NH.COCH_3)$	Gefunden
C 72.0	71.6 pCt.
H 6.0	6.24 »
N 14.0	14.06 »

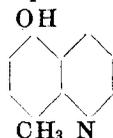
Ana-oxyorthotoluchinolin.

Lässt sich aus der Amidoverbindung nicht sehr leicht erhalten. Man löst 15 g Amin in 3—400 ccm Wasser und 30 ccm Salzsäure von 1.19 und versetzt die gut gekühlte Lösung mit 100 ccm Natriumnitrit, wobei die rothe Farbe verschwindet, und erhitzt sodann bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Die braune Flüssigkeit wird mit Natriumacetat versetzt und der rothbraune Niederschlag mit kalter verdünnter Natronlauge aufgenommen, wobei ein dunkles Harz zurückbleibt. Man fällt mit Essigsäure und wiederholt mit dem jetzt erhaltenen fleischfarbenen Niederschlag dieselbe Reinigung noch einmal. Zur Darstellung des Nitrosoderivates ist das Product jetzt rein genug, allein man bringt es nicht zum Krystallisiren. Zur völligen Reinigung führt man in das Chlorhydrat über, krystallisirt dasselbe ein- oder zweimal aus Salzsäure um; das Phenol fällt jetzt durch Natriumacetat weiss und krystallinisch aus und wird aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln erhalten. Schnell erhitzt, schmilzt es

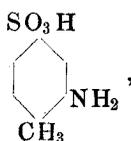
bei 262—263°. Erhitzt man dagegen langsam, so schwärzt es sich schon gegen 240° und schmilzt unregelmässig.

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(OH)$	Gefunden
N 8.81	8.96 pCt.

Der Amidoverbindung entsprechend, hat es die Formel:



Es muss demnach mit dem von Herzfeld¹⁾ und den Farbwerken Höchst²⁾ aus Orthotoluidinsulfosäure,



durch Ueberführen in Chinolin und Schmelzen mit Alkali, erhaltenen Oxytoluchinolin identisch sein. Herzfeld findet als Schmelzpunkt 245—248°, Höchst 238°. Dieser Unterschied beruht aber nur auf der Art und Weise des Erhitzens bei der Schmelzpunktbestimmung. Wir stellten zum Vergleich das Herzfeld'sche Product dar und fanden bei raschem Erhitzen den Schmelzpunkt ebenfalls bei 262—263°.

Mit Diazobenzolchlorid bildet das Oxychinolin eine Oxyazoverbindung, welche aus Alkohol in rothen, bei 138—139° schmelzenden Nadeln erhalten wird. In Wasser ist sie unlöslich, jedoch löst sie sich im Gegensatz zu den Orthooxyazoverbindungen der Benzol- und Naphtalinreihe in wässerigen Alkalien.

Nitroso-anaoxy-orthotoluchinolin, Orthotoluchinolin-4.3-chinonoxim.

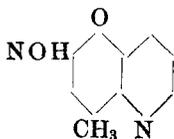
Ein Molekül Oxytoluchinolin wird in Eisessig gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und nach Abkühlung mit Eis mit einem Molekül Natriumnitrit versetzt. Nach etwa einer Stunde filtrirt man den gelben Niederschlag ab, löst ihn in verdünnter Natronlauge und fällt wieder mit Essigsäure. Eine oder zwei Krystallisationen aus Alkohol oder mässig verdünnter Essigsäure genügen, um ein völlig reines Product zu erhalten. Das Oxim bildet gelbbraune Blätter, welche sich über 200°, ohne zu schmelzen, zersetzen. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich, auch etwas in Wasser, welches es gelb färbt.

¹⁾ Herzfeld, diese Berichte XVII, 905 und 1550.

²⁾ Farbwerke Höchst. D. R.-P. No. 29123 vom 9. Juni 1883. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication, S. 184.

Als Orthooxim bildet es mit den Schwermetallen unlösliche Lacke und zieht auf gebeiztem Stoffe. (Eisen grün.)

Constitutionsformel:



Ber. für $C_9H_4N(CH_3)(NOH)O$		Gefunden
C	63.83	63.41 pCt.
H	4.25	4.26 »
N	14.79	14.76 »

Paranitro-ana-oxyorthotoluchinolin.

Bildet sich leicht durch Oxydation des Oxims in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium und wird aus Alkohol in Form orangener bei $181-182^\circ$ schmelzender Nadeln erhalten. Im Gegensatz zum Oxim, von dem es sich ableitet, zieht es nicht auf Beizen.

Ber. für $C_9H_4N(CH_3)(NO_2)(OH)$		Gefunden
N	13.72	13.59 pCt.

Ana-azoorthotoluchinolin.

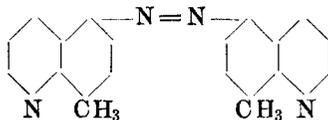
Als wir einmal das Ananitroorthotoluchinolin mit Eisen und Salzsäure zu reduciren versuchten, färbte sich die Flüssigkeit, wie bei der Reduction mit Essigsäure, roth, und alsbald schieden sich rothe Nadeln ab, das Chlorhydrat einer neuen vom Amidotoluchinolin verschiedenen Base, während salzsaures Amidotoluchinolin in den Mutterlaugen enthalten war. Die Ausbeute an der neuen Substanz war eine sehr geringe. Da dieselbe in Salzsäure fast unlöslich ist und in Folge dessen aus stark saurer Lösung ausfallen und sich der weiteren Einwirkung des Reducionsmittels entziehen muss, so war zu hoffen, dass unter diesen Umständen eine bessere Ausbeute zu erzielen wäre. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung, und unter folgenden Bedingungen wurde ein ziemlich zufriedenstellendes Resultat erhalten. 12 g Nitroorthotoluchinolin werden in 100 ccm Wasser und 40 ccm concentrirter Salzsäure gelöst und unter häufigem Umschütteln mit 10 g Eisenfeile allmählich versetzt. Die Abscheidung des rothen Chlorhydrates beginnt sehr bald. Nach einigen Stunden filtrirt man ab und erhält etwa 4 g Rohproduct. Man löst nun dasselbe siedend in Salzsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, und filtrirt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat in reinerer Form ab, während in den Mutterlaugen ein anderer, weiter unten zu beschreibender Körper zurückbleibt. Zur vollständigen Abscheidung dieses letzteren muss das Umkrystallisiren aus Salzsäure mehrmals

wiederholt werden, was übrigens wegen der Schwerlöslichkeit des rothen Salzes in der Kälte keine grossen Verluste mit sich bringt. Um die Base aus dem salzsauren Salze abzuscheiden, löst man es in viel heissem Wasser, wobei es schon theilweise dissociert wird, und versetzt mit Ammoniak in der Siedehitze. (In der Kälte scheidet sich die Base gelatinös aus und lässt sich schlecht filtriren.) Der Niederschlag wird aus heissem Eisessig krystallisirt und scheidet sich in Form orangener, bei 260° schmelzender Nadeln ab. Die neue Base ist in siedendem Wasser ganz unlöslich, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in siedendem Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in siedendem, schwer in kaltem Eisessig. Das rothe Chlorhydrat zeichnet sich durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit aus. In mässig concentrirter Salzsäure ist es in der Kälte fast unlöslich, löst sich darin jedoch bei Siedehitze.

Die Analyse des neuen Körpers stimmt auf die Formel eines Azotoluchinolins.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_9H_5N(CH_3)N=N-C_9H_5N(CH_3)$			
C	76.92	76.91	77.13 pCt.
H	5.13	5.26	5.28 »
N	17.95	18.34	— »

Die Constitutionsformel desselben wäre:



Wenn man das Azotoluchinolin in salzsaurer Lösung mit Zinnchlorür reducirt, sodann mit Ammoniak alkalisch macht und mit siedendem Wasser extrahirt, so geht Amidotoluchinolin in Lösung, welches leicht durch seinen Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften identificirt werden konnte. Bei dem Zinnoxid bleibt noch ein zweiter in Wasser unlöslicher Körper zurück, welcher rothe Salze bildet und noch nicht näher studirt worden ist. Möglicherweise ist es die Hydrazoverbindung. Das gleiche Product scheint sich zu bilden, wenn man die Azoverbindung mit alkoholischem Schwefelammonium behandelt.

Azoxyorthotoluchinolin.

Das Azotoluchinolin ist nicht das einzige Product, welches sich neben dem Amin bei der Reduction des Nitrochinolins mit Eisen und Salzsäure bildet. In dem rohen Azotoluchinolin ist noch ein anderer Körper enthalten, welcher bei dem Umkrystallisiren aus Salzsäure in den Mutterlaugen bleibt und daraus neben wenig Azotoluchinolin, durch Ammoniak gefällt wird. Von letzterem wird er durch kochenden Alkohol getrennt, in welchem er ziemlich leicht löslich ist. In

Wasser ist er unlöslich, in nicht zu verdünnter Salzsäure ziemlich löslich. Aus Alkohol krystallisirt er in Form einer gelben Gallerte, welche aus einem Haufwerk feiner Nadeln besteht; Schmelzpunkt 201°. Die Menge des so erhaltenen Körpers war eine sehr geringe.

Wie erwähnt, erhält man aus 12 g Nitrotoluchinolin nur etwa 4 g salzsaures Azotoluchinolin; die Mutterlauge wurde mit Ammoniak gefällt und das Amidotoluchinolin mit siedendem Wasser ausgezogen. Es wurde so etwas mehr des neuen gelben Körpers erhalten. Da derselbe in Wasser unlöslich, in Salzsäure jedoch etwas löslich ist, so war zu erwarten, dass eine gewisse Menge desselben, nach dem Alkalischemachen bei dem Eisenrückstand geblieben war; und in der That liess er sich aus demselben, nachdem er vorher getrocknet worden war, mit Alkohol ausziehen, jedoch in ziemlich verunreinigter Form. Da Eigenschaften und Analyse dieses Körpers es wahrscheinlich machten, dass er ein weniger reducirtes Product sei als der Azokörper, nämlich ein Azoxy, versuchten wir durch Anwendung von weniger Reductionsmittel ihn mit besserer Ausbeute zu gewinnen und erhielten unter folgenden Bedingungen ein ganz gutes Resultat.

12 g Nitroorthotoluchinolin werden in 400 ccm Wasser und 40 ccm concentrirter Salzsäure gelöst und unter fortwährendem Schütteln mit Eisenpulver versetzt. Die Ausscheidung eines rothen krystallinischen Niederschlages beginnt alsbald. Von Zeit zu Zeit nimmt man einige Tropfen der Flüssigkeit heraus und erhitzt sie mit alkoholischem Kali oder Natron. So lange noch die fuchsinrothe von der Einwirkung des Alkalis auf die Nitroverbindung herrührende Farbe erscheint, schüttelt man weiter. So wie dieselbe verschwindet, giesst man die rothe Flüssigkeit von dem überschüssigen, unangegriffenen Eisen ab und verdünnt sie mit Wasser bis auf einen Liter. Man hat alsdann etwa 6 g Eisen verbraucht, während zur Bildung der Amidoverbindung 8 g nöthig gewesen wären. Aus der mit Wasser versetzten Lösung scheidet sich ein orangegelber gelatinöser Niederschlag ab, durch partielle Dissociation des Chlorhydrates gebildet. Man filtrirt denselben ab und versetzt die Lösung mit Ammoniak, bis der zuerst ausgeschiedene gelbe Niederschlag durch ausfallendes Eisenoxydul grün gefärbt wird. Man setzt jetzt wenig Säure hinzu, um das Eisen wieder aufzulösen, filtrirt, zieht den Niederschlag mit siedendem Wasser aus, um das Amidotoluchinolin zu lösen, und vereinigt den in Wasser unlöslichen Antheil mit dem beim Verdünnen der salzsauren Lösung ausgefallenen. Die vereinigten Niederschläge werden nun heiss in einem Gemisch von gleichen Theilen concentrirter Salzsäure und Wasser gelöst. Beim Erkalten scheidet sich nicht ganz reines Azoorthotoluchinolinchlorhydrat aus.

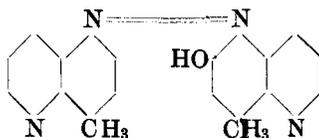
Man filtrirt und fällt siedend mit Alkali. Der Niederschlag ist durch etwas Eisen braun gefärbt; man filtrirt, wäscht und extrahirt ihn mit siedendem Alkohol. Das beim Erkalten ausgeschiedene Product wird nun noch ein- oder zweimal aus Alkohol umkrystallisirt und zeigt alsdann den Schmelzpunkt 201°. Die Analyse giebt auf Azoxytoluchinolin gut stimmende Zahlen.

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)N=N-C_9H_5N(CH_3)$	Gefunden
$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad O \end{array}$	
C 73.17	73.08 pCt.
H 4.84	5.01 »
N 17.07	17.24 »

Die Eigenschaften des Azoxytoluchinolins sind grösstentheils schon weiter oben erwähnt. In Eisessig, Alkohol und den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es ziemlich gut löslich, weit leichter als das Azoderivat. Seine Salze werden durch Wasser leicht dissociirt. Das Chlorhydrat ist in concentrirter Salzsäure ziemlich schwer, in mässig verdünnter dagegen verhältnissmässig leicht löslich, und scheidet sich beim Erkalten einer heissen Lösung in Form eines citronengelben Magma ab, welches aus einem Gewirr von feinen Nadeln besteht. Lässt man dieselben mit der Mutterlauge in Berührung, so verwandeln sie sich in Zeit von einigen Wochen in dicke Nadeln von dunklerer Farbe.

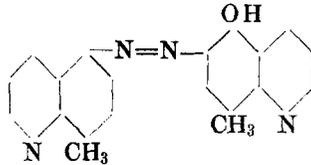
Die Auffassung des Körpers als Azoxyverbindung wird durch die bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf denselben erhaltenen Resultate bestätigt. Wallach & Belli¹⁾ erhielten beim Erwärmen von Azoxybenzol mit Schwefelsäure Oxyazobenzol; in ähnlicher Weise scheint sich hier eine Oxyazoverbindung des Toluchinolins zu bilden. Löst man den Azoxykörper in 10 Theilen Schwefelsäure und erhitzt auf 110—115° während einiger Stunden, so geht die Farbe der Lösung von rothgelb in violettroth über. Man giesst in Wasser und neutralisirt mit Natron. Es fällt ein brauner Niederschlag aus, welcher in wässerigen Alkalien unlöslich, in alkoholischen leicht mit rother Farbe löslich ist und wohl zweifellos die entsprechende Oxyazoverbindung vorstellt.

Dass dieselbe in wässerigen Alkalien nicht löslich ist, ist erklärlich, denn es ist wahrscheinlich eine Orthooxyazoverbindung,



¹⁾ Diese Berichte XIII, 525.

und die Verbindung:



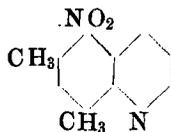
welche wir zum Vergleich aus diazotirtem Amidotoluchinolin und Oxytoluchinolin darstellten, löst sich ebenfalls nicht in wässrigen Alkalien. Andererseits ist freilich die weiter oben beschriebene Ortho-oxy-azoverbindung aus Diazobenzolchlorid und demselben Oxytoluchinolin in Alkalien löslich; die Unlöslichkeit dürfte von der stärkeren Basicität des diazotirten Amidotoluchinolins herrühren.

Ananitrometaxylochinolin.

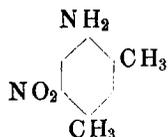
Die Nitrirung des Metaxylochinolins geht unter den folgenden Bedingungen gut vor sich. Man löst 50 g Xylochinolin in 200 g concentrirter Schwefelsäure und setzt nach und nach 23 ccm Salpetersäure, $d = 1.39$, die mit 50 ccm Schwefelsäure vermischt ist, hinzu. Zu starke Erhitzung wird durch zeitweiliges Kühlen mit Wasser vermieden; zur Beendigung der Reaction erwärmt man schliesslich noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbade. Hierauf wird in viel Wasser gegossen und das Nitroxylchinolin durch Soda in Form eines gelblichen krystallinischen Niederschlages ausgefällt. Das Rohproduct, welches in theoretischer Ausbeute erhalten wird, ist schon fast absolut rein. Durch Umkrystallisiren wird der Schmelzpunkt kaum verändert. Aus Alkohol erhält man sehr lange gelbliche Nadeln, deren Schmelzpunkt bei $107-108^{\circ}$ liegt. Das Nitroxylchinolin löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in siedendem, fast gar nicht in kaltem Wasser. Mit Wasserdampf ist es sehr schwer flüchtig. Seine Salze krystallisiren gut, werden aber leicht durch Wasser dissociirt. Es verbindet sich nicht mit Jodmethyl.

Ber. für $C_9H_4N(C H_3)_2(NO_2)$	Gefunden
C 65.34	65.49 pCt.
H 4.95	5.24 >
C 13.86	14.06 >

Die Nitrogruppe nimmt die Anstellung ein,



was durch die Thatsache bewiesen wird, dass das gleiche Nitroxylochinolin aus dem Nitroxyloidin Schmelzpunkt 125°



nach der Skraup'schen Reaction erhalten wird.

Zu diesem Zwecke erhitzt man 20 g Nitrometaxyloidin, 40 g Glycerin, 40 g concentrirte Schwefelsäure und 4 g Pikrinsäure auf dem Sandbade, bis alle primäre Base verschwunden ist. Das Reactionsproduct wird sodann in derselben Weise aufgearbeitet wie es bei den drei Nitrotoluidinen beschrieben ist. Die so erhaltene Base schmolz bei 107—108°, und zeigte mit der durch Nitrirung erhaltenen völlige Uebereinstimmung.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)$	Gefunden
N 13.86	13.92 pCt.

Zum Vergleich wurden aus derselben das Amido- und das Amidoacetderivat dargestellt, welche beide ebenfalls mit den, aus der durch Nitrirung erhaltenen Base bereiteten Verbindungen identisch waren.

Obgleich in dem Nitroxylochinolin, wie in dem Ananitroorthotolu-chinolin, die Nitrogruppe und eine Methylgruppe sich in der Parastellung zu einander befinden, giebt dasselbe nicht die dem letzteren eigenthümliche charakteristische Reaction mit alkoholischem Kali.

Anaamidometaxylochinolin.

Die Reduction des Nitroxylochinolins lässt sich sowohl mit Eisen und Essigsäure als wie auch mit Zinnsalz und Salzsäure bewerkstelligen. Im ersteren Falle macht man direct alkalisch und zieht die Amidoverbindung mit siedendem Wasser aus, in letzterem ist es besser das Zinn erst mit Schwefelwasserstoff zu fällen.

Obgleich die Nitroverbindung vollkommen rein war, schmolz das Amin doch nicht ganz regelmässig gegen 90°; erst durch Ueberführen in die Acetverbindung, Verseifen derselben mit verdünnter Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus etwas verdünntem Alkohol konnte es auf den constanten Schmelzpunkt 91° gebracht werden. Lange gelbliche Nadeln, schwer in siedendem, sehr schwer in kaltem Wasser löslich, ziemlich leicht in den anderen Lösungsmitteln. Die einsäurigen Salze sind roth; die zweisäurigen farblos.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)$	Gefunden
C 76.74	76.23 pCt.
H 6.98	7.0 >
N 16.28	16.36 >

Acetanaamidometaxylochinolin.

Man löst die Amidverbindung in wenig Eisessig, fügt Acetanhydrid bis zum Verschwinden der rothen Färbung hinzu, giesst in Wasser, neutralisirt mit Ammoniak und krystallisirt den Niederschlag aus siedendem Wasser um. Weisse, bei 201° schmelzende Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht in Alkohol. Bildet mit Säuren farblose Salze.

Ber. für $C_9H_4N(CH_3)_2(NH \cdot C_2H_3O)$		Gefunden
C	72.89	72.65 pCt.
H	6.54	6.9 »
N	13.08	13.36 »

Anaoxymetaxylochinolin.

Die Amidverbindung wird in Salzsäure gelöst, mit der theoretischen Menge Natriumnitrit diazotirt und die braune Lösung bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erhitzt, wobei die Farbe in hellgelb übergeht. Man dampft nun stark ein und versetzt mit concentrirter Salzsäure, worauf sich das Chlorhydrat des Phenols in Form von gelben Krystallen abscheidet. Man löst das Salz wieder in möglichst wenig Wasser, fällt wiederum mit Salzsäure, löst in heissem Wasser und neutralisirt mit Ammoniak, wodurch das freie Phenol in Form von kleinen weissen Krystallen ausgeschieden wird. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform, in dem es schwer löslich ist, wird es in weissen, bei $197-198^{\circ}$ schmelzenden Tafeln erhalten. In kaltem Wasser ist es schwer, in siedendem nicht leicht löslich, leicht in Alkohol, schwerer in Benzol und Chloroform. Es sublimirt unzersetzt in kleinen, weissen Nadeln. Es bildet Salze mit Alkalien und Säuren. Das Chlorhydrat krystallisirt in gelben Nadeln, welche in concentrirter Salzsäure sehr schwer löslich sind.

Ber. für $C_9H_4N(CH_3)_2(OH)$		Gefunden
C	76.3	76.61 pCt.
H	6.36	6.03 »
N	8.09	8.36 »

Mülhausen i./E. Chemie-Schule.