

WANDA BRYDÓWNA.

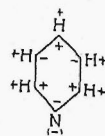
## O pewnych pochodnych chinoliny.

Sur quelques dérivés de la quinoléine.

(Otrzymano d. 14.X.1931).

Marckwald w pracach nad pochodnymi pirydyny<sup>1)</sup>, stwierdza, że atom azotu, zawarty w pierścieniu pirydynowym wywiera pomimo swego zasadowego charakteru działanie, podobne do wpływu silnie kwaśnego podstawnika. Przypisać to należy nienasyconemu w danym przypadku charakterowi trójwartościowego azotu. Pirydyna zachowuje się według autora tak, jak benzen, podstawiony przez „ujemną“ grupę. Dlatego też podstawniki wstępują stale w pozycję  $\beta$ , to jest w pozycję meta do atomu azotu. Grupa nitrowa nie daje się wprowadzić do pierścienia bezpośrednio, a grupa sulfonowa daje się wprowadzić z wielką trudnością<sup>2)</sup>. Podobny wpływ azotu, jako podstawnika kwaśnego widać u  $\alpha$  i  $\gamma$ -chloropochodnych pirydyny. W związkach tych chlorowiec wydaje się być równie ruchliwy, jak u orto i para chlorowcopochodnych nitrobenzenu, podczas gdy chlor w  $\beta$ -chloropirydynie jest nadzwyczaj silnie związany i nie wykazuje żadnej ruchliwości, podobnie jak u *m*-chloronitrobenzenu.

Na powyższe prace Marckwalda powołuje się w r. 1919 Vorländer<sup>3)</sup>, który przeprowadza porównanie między pirydyną a jednopodstawionym benzenem z punktu widzenia teorii przeciwieństw śródcząsteczkowych. Pirydynie przypisuje on wzór następujący (rys. 1), z którego wynika jej podobieństwo z „ujemnie“ podstawionym benzenem: a więc wchodzenie podstawników w pozycję  $\beta$ , wymienialność chloru w pozycjach  $\alpha$  i  $\gamma$ . W miejsce



Rys. 1

<sup>1)</sup> W. Marckwald, Ber. 26, 2187, (1893); 27, 1317 (1894); 31, 2496 (1898); 33, 1556 (1900).

<sup>2)</sup> O. Fischer i E. Renouf. Ber. 17, 763 (1884).

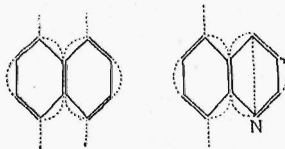
<sup>3)</sup> D. Vorländer, Ber. 52, 263 (1919).

ujemnego podstawnika w benzenie posiada najprawdopodobniej azot pirydynowy, podobnie jak inne aminy jeden ujemny ładunek zewnętrzny, który przy przyłączaniu kwasów, względnie chlorowcoalkilów, bywa pobrany przez wodór kwasowy, względnie przez alkyl.

W r. 1922 Crocker<sup>1)</sup> podaje oktetowy wzór dla pirydyny, przyczem podobnie jak poprzedni autorzy porównywa ją z nitrobenzenem i w analogiczny do poprzedniego sposób wyjaśnia jej zachowanie się chemiczne.



Rozważania powyższe można w całej rozciągłości zastosować do chinoliny. W tym jednak przypadku warunki substytucji są bardziej skomplikowane ze względu na obecność pierścienia benzenowego. Problem substytucji w pierścieniu chinolinowym rozpatrują wyczerpująco Roberts i Turner<sup>2)</sup>. Polemizują oni z panującym dotąd przeświadczeniem, że warunki substytucji chinoliny należy odnieść jedynie do obecności azotu i udowadniają, że dopiero porównanie chinoliny z naftalenem wyjaśnia jej zachowanie. Biorą pod uwagę wzory Thiele'go:



Rys. 2.

Naftalen posiada dwa centralne atomy węgla połączone wiązaniem podwójnym<sup>3)</sup>. Pierścień pirydynowy jest niereaktywny, co wyjaśnia powyższy wzór, gdzie silnie nienasycony atom azotu zużywa poboczną wartościowość pozycji 4. Należy w nim oczekiwać natomiast reaktywności wodorów w pozycjach 5 i 8, co odpowiada reaktywności czterech pozycji  $\alpha$  naftalenu. I rzeczywiście, nitrowanie i sulfonowanie chinoliny i jej pochodnych przebiega stale w tym sensie, że grupy nitrowa i sulfonowa wstępują przedewszystkiem w pozycje 5 i 8, na co autor przytacza wiele przykładów, zaczerpniętych z literatury chemicznej. Podobieństwo pomiędzy chinoliną i naftalenem zaznacza się również w tem, że kwas 5-chinolinosulfonowy zmienia się w 250° — 300° w izomer 6, podobnie jak kwas  $\alpha$ -naftalenosulfonowy zmienia się w podobnych warunkach w izomer  $\beta$ .

I. Obermiller<sup>4)</sup> przyjmuje istnienie wiązań przekątnych dla pierś-

<sup>1)</sup> E. C. Crocker, J. Am. Chem. Soc. 44, 1618 (1922).

<sup>2)</sup> E. Roberts i E. E. Turner, J. Chem. Soc. 1832 (1927).

<sup>3)</sup> W. H. Mills i L. B. Smith, J. Chem. Soc. 121, 2724 (1922).

<sup>4)</sup> I. Obermiller, J. prakt. chem. [2] 126 257 (1930).

cienia aromatycznego rys. 3: Według niego orto pozycje zajmują najbliższe sobie miejsca w cząsteczce, pozycje para są również ze sobą bezpośrednio połączone, jednak nieco bardziej oddalone od siebie, niż orto, co autor zaznacza falistymi linjami przekątnymi, wreszcie pozycje meta, najbardziej są od siebie oddalone. Autor omawia szczegółowo t. zw. orientację orto-para w cząsteczce, oraz orientację meta. Orientację orto-para należy rozumieć jako wzmożenie reaktywności w pozycjach orto i para, zaś orientację meta jako działanie hamujące w tych pozycjach. Tak na przykład grupa  $\text{NO}_2$  w pierścieniu aromatycznym zmniejsza w wysokim stopniu reaktywność atomów wodoru w orto i para, co wynika z jej meta-orientacji, czyni natomiast atom chloru, znajdujący się w tych pozycjach łatwo wymiennalnym. Te same wiązania przekątne należy przyjąć, zdaniem autora, dla pierścienia pirydynowego, oraz chinolinowego, gdyż tłumaczą one dobrze zachowanie się tych związków. Zawarty w pierścieniu atom azotu wywiera wpływ orientujący w meta i dlatego pirydyna i chinolina podobne są do nitrobenzenu i  $\alpha$ -nitronaftalenu. Podczas nitrowania i sulfonowania w pirydynie zostaje zajęta pozycja 3, w chinolinie 5, lub 8. Chloropirydyny przejawiają łatwość wymiany chloru w pozycjach 2 i 4. Ten sam wpływ pierściennego azotu objawia się u metylopirydyn i metylocholin, gdzie wodory grup metylowych są bardzo reaktywne, tak jak u nitrotoluenów.



Rys. 3.

Z prac przytoczonych autorów wynikałoby zatem, że chlorowce we wszystkich pozycjach pierścienia chinolinowego są silnie związane i nie ulegają wymianie, za wyjątkiem chlorowców, stojących w pozycjach 2 i 4, co okazało się całkowicie zgodne z doświadczeniem. Gdy natomiast oprócz chlorowca znajduje się w pierścieniu chinolinowym inny podstawnik, to położenie i natura tego ostatniego określa zachowanie się chlorowca, Ruchliwość chlorowca w położeniu 2 została stwierdzona na całym szeregu przykładów i to zarówno dla  $\alpha$ -chlorochinoliny<sup>1)</sup>, jak też i dla związków, zawierających obok chloru inne podstawniki<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> P. Friedländer, Ber. 15, 333 (1882); W. Roser, Ann. 282, 376 (1894); A. Claus i S. Schaller, J. prakt. chem. [2] 56, 204 (1897); W. H. Perkin jun. i R. Robinson, J. Chem. Soc. 103, 1973 (1913); O. Fischer i K. Demeler, Ber. 32, 1307 (1899); G. Scheibel i G. Schmidt, Ber. 55, 3157 (1922); E. Besthorn i B. Geisselbrecht, Ber. 53 1017 (1920); A. Claus i G. Pollitz, J. prakt. Chem. [2] 41, 41 (1890); E. Steinhäuser i E. Diepolder, J. prakt. Chem. [2] 93 396 (1916); E. Diepolder, J. prakt. Chem. [2] 106, 41 (1923); E. Scheibel i E. Rosner, Ber. 53, 2064 (1920); E. Rosenhauer, H. Hoffmann i W. Heuser, Ber. 62, 2730 (1929); E. Diepolder i E. Deuerlein, J. prakt. Chem. [2] 106, 58 (1923).

<sup>2)</sup> O. Fischer i H. Guthmann, J. prakt. Chem. [2] 93 378 (1916); I. Tröger i H. Meinecke, J. prakt. Chem. [2] 106 203 (1923); O. Fischer i K. Demeler, Ber. 32 1307 (1899); K. Klotz, Ann. 245, 382 (1888).

Dla  $\gamma$ -chlorochinoliny, zawierającej oprócz chloru inne podstawniki ruchliwość chloru została również stwierdzona na dość obfitym materiale doświadczalnym<sup>1)</sup>, jedynie z  $\gamma$ -chlorochinoliną, jako taką zostało wykonanych zaledwie parę oderwanych prób, być może ze względu na dość trudną dostępność tego związku. Stwierdzono mianowicie, że  $\gamma$ -chlorochinolina ogrzewana z rozcieńczonym kwasem solnym daje kynurynę<sup>2)</sup>, z metylanem<sup>3)</sup>, względnie etylanem<sup>4)</sup> sodowym daje etery kynuryny, z kwaśnym siarczynem sodowym<sup>5)</sup> daje  $\gamma$ -sulfonowy kwas chinoliny, z aniliną<sup>6)</sup> daje  $\gamma$ -fenyloaminochinolinę.

Dla uzupełnienia przytoczonych spostrzeżeń wypróbowano reakcję  $\gamma$ -chlorochinoliny z amonjakiem, hydrazyną, oraz jodkiem metylowym. W reakcjach tych  $\gamma$ -chlorochinolina zachowywała się analogicznie do  $\alpha$ -chlorochinoliny z drobnymi tylko odchyleniami. Z jodkiem metylowym dała ona podobnie jak  $\alpha$ -chlorochinolina<sup>7)</sup> jodek *N*-metylo,  $\gamma$ -jodochinolinowy. W związku tym jod związany jest bardzo luźno i ulega nadzwyczaj łatwo wymianie na reszty zasadowe. Reakcje te przebiegają w sposób gwałtowny już na zimno. Tę łatwość reagowania grup podstawionych w pierścieniu u soli czwartorzędowych zauważono już kilkakrotnie<sup>8)</sup> a dzięki badaniom Vorländera<sup>9)</sup> wiemy, że reszta amonjowa nie nadaje wprawdzie grupom, podstawionym w pierścieniu reaktywności, ale wzmacnia silnie ich ruchliwość. Wspomniany jodek *N*-metylo,  $\gamma$ -jodochinolinowy wykazuje większą trwałość od odpowiedniej  $\alpha$ -pochodnej; przy gotowaniu z wodą nie zmienia się bowiem, dopiero ogrzanie z ługiem rozkłada go na *N*-metylo, 4-chinolon.

$\gamma$ -chlorochinolinę, używaną do powyższych reakcji otrzymywano z  $\gamma$ -aminochinoliny na drodze reakcji Sandmeyera<sup>10)</sup>. Przejście od estru etylowego kwasu cynchoninowego do 4-aminochinoliny poprzez amid jest dość kłopotliwe, jeśli chodzi o przerobienie większej ilości materiału. Z tego względu zastosowano dla otrzymywania  $\gamma$ -aminochino-

1) M. Conrad i L. Limpach, Ber. 20, 956 (1887); I. Ephraim, Ber. 26, 2227 (1893) O. Fischer, E. Diepolder i E. Wölfel, J. prakt. Chem. [2] 109, 59 (1925); H. John, J. prakt. Chem. [2] 128, 211 (1930); 119, 49 (1894) W. O. Kermack i I. F. Smith, J. Chem. Soc. 1356, (1930); E. Rosenhauer, H. Hoffmann i W. Heuser, Ber. 62, 2730 (1929).

2) H. Skraup, Monatsh. 10, 726 (1889).

3) H. Meyer, Monatsh. 27, 256 (1906)

4) F. Wenzel, Monatsh. 15, 461 (1894).

5) E. Besthorn i B. Geisselbrecht. Ber. 53, 1017 (1920).

6) I. Ephraim, Ber. 26, 2227 (1893).

7) W. Roser, Ann. 282, 376 (1894).

8) E. Vongerichten i W. Rotta, Ber. 44, 1420 (1911); A. Kaufmann i L. G. Valette, Ber. 45, 1737 (1912).

9) l. c.

10) F. Wenzel, l. c.

liny metodę Curtiusa<sup>1)</sup>, a mianowicie przejście od estru kwasu cynchoninowego poprzez jego hydrazyd → azyd → uretan do 4-aminochinoliny. Jest to metoda zastosowana przez H. Johna<sup>2)</sup> w analogicznym przypadku i, jakkolwiek napozór bardziej skomplikowana, w praktyce okazała się wygodna ze względu na szybki przebieg i dobrą wydajność reakcyj tam zachodzących.

Przy bezpośrednim bromowaniu chinoliny otrzymuje się 3-bromochinolinę<sup>3)</sup>. Tę ostatnią poddano również działaniu amonjaku, a także ługu potasowego, ogrzewając ją przez kilkanaście godzin w zatopionych rurach. Okazało się przytem, że jest ona, zgodnie z przewidywaniem, związkiem nadzwyczaj trwałym, gdyż przy wyżej wspomnianych operacjach nie uległa zmianie. Podobną odporność na działanie ługu, oraz amonjaku wykazała bromowana w pierścieniu benzenowym 6-bromochinolina. Ta ostatnia poddana nitrowaniu daje 6-bromo, 5-nitrochinolinę<sup>4)</sup>, która ogrzewana w zatopionej rurze z amonjakiem nadzwyczaj łatwo odzepia brom, dając w niemal teoretycznej wydajności 5-nitro, 6-aminochinolnę, związek otrzymany przez Kaufmanna<sup>5)</sup> przy nitrowaniu 6-aminochinoliny.

W r. 1904 Sachs<sup>6)</sup> badał reakcję pomiędzy bromochinolimą i magnezem. Użył do tego celu dwóch bromowanych w pierścieniu benzenowym pochodnych chinoliny—których mianowicie—niewiadomo. W obydwu przypadkach reakcja nie zaszła. Jest to jedyna w literaturze na ten temat wzmianka.

Chcąc przekonać się, czy reakcja ta wogóle nie zachodzi czy też wspomniany autor użył do niej nieodpowiedniej pochodnej bromowej, próbowano wytworzyć związek Grignarda, używając do tego celu kolejno 6-bromochinoliny, 3-bromochinoliny oraz 4-chlorochinoliny. Reakcje przeprowadzano w zwykły sposób w roztworze eterowym, także w wyższej temperaturze w roztworze anizolu, wreszcie podług Gilmana<sup>7)</sup> bez rozpuszczalnika. We wszystkich powyższych przypadkach reakcja nie przebiegła wcale, gdyż jakościowa próba na obecność związku magnezooorganicznego wypadła ujemnie<sup>8)</sup>, a po reakcji można było zregenerować cały materiał wyjściowy.

1) Th. Curtius, Ber. 27, 778 (1894).

2) H. John, Ber. 59, 1447 (1928).

3) A. Claus i F. Collischonn, Ber. 19, 2763 (1886); A. Edinger, J. prakt. Chem. [2] 54, 356 (1896).

4) A. Claus i G. Zuschlag, J. prakt. Chem. [2] 40, 460 (1889).

5) A. Kaufmann i O. Zeller, Ber. 50, 1626 (1917).

6) F. Sachs i L. Sachs, Ber. 37, 3088 (1904).

7) H. Gilman i R. E. Braun, J. Am. Chem. Soc. 52, 3330 (1930).

8) H. Gilman i F. Schulze, J. Am. Chem. Soc. 47, 2002 (1925).

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

*Hydrazyd kwasu cynchoninowego:*

13 g estru etylowego kwasu cynchoninowego, sporządzonego podług metody Wenzla<sup>1)</sup> ogrzewano z 5 g wodzianu hydrazyny przez 6 godzin na łaźni wodnej. Po oziębieniu mieszanina reagująca zestaliła się na białą masę krystaliczną. Po trzykrotnej krystalizacji z alkoholu absolutnego, a potem z benzenu otrzymano białe igły hydrazynu kwasu cynchoninowego o temp. topn. 154—155°. Wydajność 9 g, czyli 75% wyd. teor. Związek ten opisany jest w literaturze chem. przez E. Thielepape'a<sup>2)</sup>.

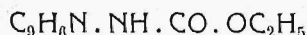
*Azyd kwasu cynchoninowego:*

8 g hydrazynu kwasu cynchoninowego rozpuszczono w 120 cm<sup>3</sup> 1/2 n kwasu solnego i ochłodzono roztwór do -3°. Podczas chłodzenia roztwór zamienił się na gęstą masę krystaliczną. Potem wśród mieszania wkroplono w ciągu mniej więcej pół godziny 100 cm<sup>3</sup> oziębionego lodem 1/2 n roztworu azotynu sodowego, bacząc aby temperatura nie przekroczyła -2°. W miarę wkraplania azotynu wydzielał się biały osad w formie drobnych, jedwabistych igiełek. Przy końcu reakcji mieszanina reagująca przedstawiała gęstwą krystaliczną o wyglądzie całkiem odmiennym, niż na początku. Osad zebrano na sączku i silnie odessano. Waga produktu po 8 godzinach suszenia na talerzu i 12 godzinach suszenia w próżni nad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wynosiła 8 g. Krystalizacja z eteru naftowego dała długie, jedwabiste igły, które topiły się w 69—70° wśród lekkiego pienienia się. Związek ten pod wpływem wody ulega zmianie, rozpuszcza się dobrze w alkoholu na zimno, trudno w eterze naftowym i acetonie, nie rozpuszcza się w eterze i chloroformie. Po dwukrotnej krystalizacji z eteru naftowego poddano go analizie.

Z 3,189 mg subst. otrzymano: 0,7987 cm<sup>3</sup> N (t = 23°; p = 758).

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>4</sub> wymaga: 28,29% N.

znaleziono: 28,01% N.

*4-Chinolilouretan:*

5 g azydu kwasu cynchoninowego rozpuszczono w 60 cm<sup>3</sup> absolutnego alkoholu i gotowano pod chłodnicą zwrotną przez 1 1/2 godz. Po

<sup>1)</sup> F. Wenzel, Monatsh. 15, 454 (1894).

<sup>2)</sup> F. Thielepape, Ber, 55, 127 (1922).

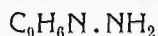
oziębieniu krystalizują odrazu duże białe pryzmaty. W ługach pokrystalicznych zostają tylko bardzo drobne ilości ciała rozpuszczonego. Po dwukrotnej krystalizacji z alkoholu absolutnego temp. topn. bez zmiany 206—207°. Wydajność 3,5 g, czyli 92% wyd. teor. Związek ten rozpuszcza się dość dobrze w alkoholu, dość trudno w chloroformie, bardzo słabo w eterze. nierozpuszczalny jest w wodzie i benzenie.

Z 4,692 mg subst. otrzymano: 0,5537 cm<sup>3</sup> N (t = 24,5; p = 750)

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wymaga: 12,96% N

Znaleziono: 12,97% N.

#### 4-Aminochinolina:



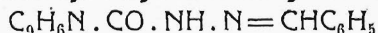
3,5 g 4-chinolylouretanu i 70 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego gotowano przez 8 godzin pod chłodnicą zwrotną. Potem stężono otrzymany roztwór na łaźni wodnej do połowy objętości — po oziębieniu wypadło 2 g kryształów. Przy dalszym stężeniu ługu pokrystalicznego uzyskano jeszcze 0,1 g związku krystalicznego. Powyższy produkt rozpuszczono w bardzo małej ilości wody i dodano stężonego amoniaku aż do reakcji alkalicznej. Wydzielony osad przekrystalizowano z benzenu. Temp. topn. 152—153°. Tę samą temperaturę topnienia wykazała mieszanina powyższego związku i 4-aminochinoliny, uzyskanej na innej drodze<sup>1)</sup>. Wydajność 91% teor.

Z 4,432 mg subst. otrzymano: 0,793 cm<sup>3</sup> N (t = 24°; p = 748)

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> wymaga: 19,44% N

znaleziono: 19,63% N.

#### Benzylideno-hydrazyd kwasu cynchoninowego:



2 g hydrazynu kwasu cynchoninowego gotowano z 2 g benzaldehydu i 140 cm<sup>3</sup> alkoholu absolutnego przez 6 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu roztworu, dodatkiem wody wytrącono 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> g białego, krystalicznego osadu. Osad ten przekrystalizowano dwukrotnie z 70% alkoholu. Otrzymano drobne igły o temp. topn. 213—215°. Po wyklóceniu z roztworem NaHSO<sub>3</sub> dla usunięcia resztek benzaldehydu i ponownym przekrystalizowaniu z alkoholu temp. topn. 220—221°. Związek ten rozpuszcza się w alkoholu, acetonie, chloroformie i benzenie, nie rozpuszcza się w wodzie i eterze.

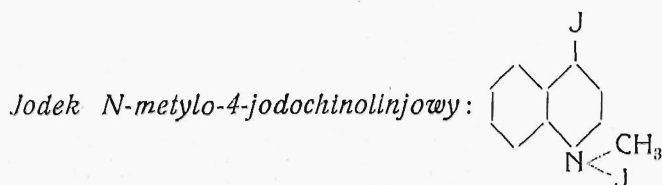
Z 4,505 mg subst. otrzymano: 0,620 cm<sup>3</sup> N (t = 25°; p = 746).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub> wymaga: 15,27% N.

znaleziono: 15,01% N.

Wydajność: 91% teor.

<sup>1)</sup> F. Wenzel, l. c.



Do 5,5 g 4-chlorochinolinoliny, otrzymanej z 4-aminochinolinoliny według Wenzla<sup>1)</sup> dodano 11 g jodku metylowego. Już na zimno po paru godzinach mieszanina reagująca zestaliła się na żółtą, krystaliczną masę. Dla dokończenia reakcji ogrzano ją w rurze zatopionej w ciągu 10 godzin w temp. 80—90°. Po otwarciu rury zawartość jej przemyto kilkakrotnie eterem. Surowego produktu otrzymano 11,6 g. Krystalizacja z alkoholu dała drobne, żółte igiełki, które ogrzane do 200° zaczynały ciemnieć, stopiły się z rozkładem w 230—237°. Dla celów analizy przekrystalizowano powyższy związek dwukrotnie z wody z dodatkiem węgla kostnego, potem raz jeszcze z alkoholu. W ten sposób oczyszczony produkt zaczynał ciemnieć przy ogrzaniu do 224°, topił się z rozkładem w 234—237°. Rozpuszczał się dobrze w wodzie na gorąco, przyczem roztwór był niemal bezbarwny, słabo we wrzącym alkoholu i acetonie, nie rozpuszczał się w eterze i benzenie:

z 5,340 mg subst. otrzymano: 0,1813 cm<sup>3</sup> N ( $t = 25^{\circ}$ ;  $p = 748$ )  
 z 0,1805 g " " " 0,2140 g AgJ  
 C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NJ<sub>2</sub> wymaga: 3,53% N i 63,95% J  
 znaleziono: 3,71% N i 64,09% J

Przy gotowaniu z wodą i alkoholem powyższy związek nie zmienia się, przy ogrzaniu z ługiem sodowym, lub potasowym wydziela momentalnie jod, dając *N*-metylo-4-chinolon, zidentyfikowany na podstawie temp. topn.

Jodek *N*-metylo-4-fenylaminochinolinjowy: C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N(CH<sub>3</sub>J)·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Do 1 g jodku *N*-metylo-4-jodochinolinowego dodano 0,5 g aniliny. Przy zmieszaniu obudwu ciał nastąpiło gwałtowne wydzielanie się ciepła. Dla dokończenia reakcji ogrzano przez 20 minut na łaźni wodnej. Po oziębieniu wszystko zakrzepło. Krystaliczną masę rozdrobniono i przemyto na sączku kilkakrotnie eterem. Surowego produktu otrzymano 0,9 g. Związek ten rozpuszcza się w wodzie już po lekkim podgrzaniu, po oziębieniu krystalizuje w długich igłach barwy żółtej; rozpuszcza się w eterze. Po trzykrotnej krystalizacji z wody temp. topn. 220—222°.

z 2,603 mg subst. otrzymano: 0,1878 cm<sup>3</sup> N ( $t = 23^{\circ}$ ;  $p = 751$ )  
 z 0,1176 g " " " 0,0757 g AgJ  
 C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>J wymaga: 7,74% N i 35,05% J  
 znaleziono: 7,99% N i 34,80% J

<sup>1)</sup> l. c.



Jodek *N*-metylo-4-fenylohydrazynochinolinowy:  $C_9H_6N(CH_3J)NH.NH.C_6H_5$ .

Do 1 g jodku *N*-metylo-4-jodochinolinowego dodano 0,5 g fenylhydrazyny, przyczem mieszanina ta silnie się rozgrzała. Ogrzano jeszcze przez parę minut na łaźni wodnej. Po ostudzeniu masę krystaliczną rozdrobniono, przemyto na sączku kilkakrotnie eterem. Surowy produkt ważył 0,9 g. Krystalizowano go czterokrotnie z mieszaniny alkoholu i eteru. Przy ogrzaniu do  $190^0$  produkt ciemnieje, w  $204-205^0$  topi się z rozkładem. Pozostawiony na świetle ciemnieje po paru godzinach; tak samo zmieniają się jego roztwory. Rozpuszcza się w wodzie i alkoholu, nie rozpuszcza się w eterze.

z 4,967 mg subst. otrzymano:  $0,500 \text{ cm}^3 \text{ N } (t = 24^0; p = 749)$

z 0,1379 g " " " 0,0862 g AgJ

$C_{16}H_{16}N_3J$  wymaga: 11,14% N i 33,65% J

znaleziono: 11,05% N i 33,79% J

Jodek *N*-metylo-4-aminochinolinowy:  $C_9H_6N(CH_3J).NH_2$ .

1 g jodku *N*-metylo-4-jodochinolinowego ogrzewano przez 5 minut na łaźni wodnej z  $15 \text{ cm}^3$  alkoholowego roztworu amonjaku. Po oziębieniu, dodatkiem eteru wytrącono osad w postaci bezbarwnych, długich igieł. Przekrystalizowano go dwukrotnie z alkoholu absolutnego. Temp. topn.  $224^0$ . Przez oznaczenie temperatury topnienia mieszaniny zidentyfikowano powyższy związek z jodkiem *N*-metylo-4-aminochinolinowym, otrzymanym z 4-aminochinoliny według Clausa i Frobeniusa <sup>1)</sup>.

4-hydrazynochinolina:  $C_9H_6N.NH.NH_2$ .

2 g 4-chlorochinoliny i 10 g wodzianu hydrazyny ogrzewano przez 40 minut do wrzenia. Już po 20 minutach gotowania mieszanina staje się przejrzysta i jednorodna — oleiste krople 4-chlorochinoliny znikają. Po oziębieniu krystalizują bezbarwne, jedwabiste igły, które w świetle i w zetknięciu z wilgocią szybko ciemnieją i stają się maziste. Po krystalizacji z benzenu temp. topn.  $100-105^0$ . Powtórna krystalizacja z benzenu przy użyciu węgla kostnego dała igły o temp. topn.  $140-142^0$  ciemniejące dużo poniżej temp. topn. Po trzeciej krystalizacji z benzenu związek ten ogrzany w  $130^0$  zaczyna ciemnieć, topi się w  $140-142^0$ . Rozpuszcza się w alkoholu, acetonie, benzenie i chloroformie, trudno w eterze.

z 3,377 mg subst. otrzymano:  $0,8036 \text{ cm}^3 \text{ N } (t = 22,5^0; p = 755)$

$C_9H_6N_3$  wymaga: 26,41% N

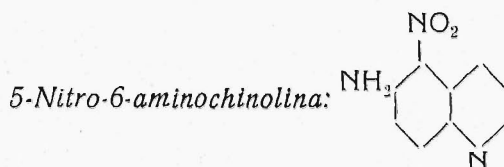
znaleziono: 26,58% N.

<sup>1)</sup> A. Claus i W. Frobenius, J. prakt. Chem. [2] 56, 184 (1897).

*Reakcja pomiędzy 4-chlorochinoliną i amonjakiem.*

5 g 4-chlorochinoliny i 15 cm<sup>3</sup> 25% roztworu amonjaku ogrzewano w zatopionej rurze w temp. 200—210° w ciągu 10 godzin. Po otwarciu rury zawartość jej przedstawiała się jako jednorodna ciecz, przez którą przepuszczono parę wodną w celu odpędzenia resztek niezmiennionej 4-chlorochinoliny. Okazało się przytem, że cała ilość 4-chlorochinoliny weszła w reakcję, gdyż z parą wodną nic nie przeszło. Pozostałość wyciągnięto eterem; z tego wyciągu wyodrębniono tylko 0,5 g 4-aminochinoliny. Z wodnego roztworu wypadło po zagęszczeniu 2 g krystalicznego osadu. Ten ostatni po oczyszczeniu przez krystalizację z wody zidentyfikowano na podstawie temp. topn. i innych własności z kynuryną.

Z powyższego widać, że 4-chlorochinolina reaguje z amonjakiem podobnie do 2-chlorochinoliny<sup>1)</sup>, to jest stężony roztwór wodny amonjaku zamienia ją tylko częściowo w aminochinolinę, reszta przechodzi w oksychinolinę.



15 g 5-nitro, 6-bromochinoliny, otrzymanej przez nitrowanie 6-bromochinoliny<sup>2)</sup> i 15 cm<sup>3</sup> 25% roztworu amonjaku ogrzewano w zatopionej rurze przez 9 godzin w temp. 150—160°. Po otwarciu rury zawartość jej przedstawiała masę krystaliczną, intensywnie żółtą. Rozpuszczono ją w alkoholu i dodatkiem wody wytrącono żółty osad w postaci igieł. Dwukrotna krystalizacja z alkoholu, a potem z wody dała drobne, żółte igiełki o temp. topn. 173—174°. Kaufmann i Zeller<sup>3)</sup> podają dla tego związku temp. topn. 168—169°. Wydajność oczyszczonego produktu wynosiła 10 g t. j. 89% wyd. teor. Związek ten rozpuszcza się dość trudno w wodzie na gorąco, na zimno krystalizuje w drobnych igiełkach, łatwiej rozpuszcza się w alkoholu, acetonie, trudno w chloroformie, benzenie i eterze.

z 0,1901 g subst. otrzymano: 36,3 cm<sup>3</sup> N ( $t = 18^{\circ}$ ;  $p = 756$ )

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wymaga: 22,23% N

znaleziono: 22,28% N

Warszawa. Politechnika.  
Zakład Chemji Organicznej.

<sup>1)</sup> A. Claus i S. Schaller, J. prakt. Chem. [2] 56, 204 (1897).

<sup>2)</sup> A. Claus i G. Zuschlag, J. prakt. Chem. [2] 40, 460 (1889),

<sup>3)</sup> l. c.

*R é s u m é.*

On a étudié la réactivité de l'halogène dans le noyau quinoléique. On a constaté que la chloro-4-quinoléine, réagissant avec l'iodure de méthyle, donne comme produit l'iodométhylate de la iodo-4-quinoléine. Ce dérivé à l'iode est très labile et réagit à froid facilement avec l'aniline, la phénylhydrazine et l'ammoniac, en donnant des dérivés, dans lesquels l'iode est remplacé par le radical basique. La chloro-4-quinoléine donne avec l'hydrate de l'hydrazine la hydrazino-4-quinoléine; avec une solution aqueuse concentrée de l'ammoniac elle donne environ 10% d'amino-4-quinoléine et environ 50% d'oxy-4-quinoléine. Par contre la bromo-6-quinoléine et la bromo-3-quinoléine sont très stables et ne changent pas, même lorsqu'on les chauffe avec de la potasse caustique ou de l'ammoniac dans des tubes scellés. La nitro-5-bromo-6-quinoléine réagit avec l'ammoniac en donnant la nitro-5-amino-6-quinoléine.

On a essayé aussi d'obtenir des composés organomagnésiens, en faisant agir le magnésium sur la bromo-6-quinoléine, la bromo-3-quinoléine et la chloro-4-quinoléine, et en variant les conditions, mais on n'a obtenu que des résultats négatifs. On a préparé l'amino-4-quinoléine d'après la méthode de Curtius par la suite de réactions suivantes: cinchonate d'éthyle  $\rightarrow$  hydrazide cinchonique  $\rightarrow$  azide cinchonique  $\rightarrow$  uréthane correspondante  $\rightarrow$  amino-4-quinoléine.

---