

0.1266 g Sbst.: 0.2290 g CO₂, 0.0849 g H₂O.

C₆H₁₁O₃N. Ber. C 49.65, H 7.59.

Gef. » 49.33, » 7.50.

Die Mutterlauge wurde zur Darstellung des Kupfersalzes benutzt. Auch dieses stimmte überein in Farbe, Löslichkeit in Wasser, Unlöslichkeit in Alkohol mit dem Salz des *N*-Methyloxyprolins, dem eben wegen dieses genetischen Zusammenhanges die Bezeichnung als (*b*)-Form gegeben worden ist.

0.1708 g Sbst.: 0.0384 g CuO.

(C₆H₁₀O₃N)₂Cu. Ber. Cu 18.09. Gef. Cu 17.96.

In gleicher Weise wurde das (*a*)-Oxyprolin methyliert, jedoch war die Trennung der Säure sowohl wie die des beim Kochen mit Kupferoxyd entstandenen alkohollöslichen Salzes von beigemengtem Betain zu umständlich.

294. A. Kaufmann und Hans Hüsey: Über die Nitrierung des Chinolins und seiner Mononitroderivate.

[II. Mitteilung.]

(Eingegangen am 29. April 1908).

In einer ersten Mitteilung¹⁾ über denselben Gegenstand hat der eine von uns in Gemeinschaft mit H. Decker nachgewiesen, daß durch Weiternitrierung des 8-Nitrochinolins, entgegen der von Claus und Hartmann²⁾ vertretenen Ansicht, statt des angegebenen 5.8-Dinitrochinolins das 6.8-Dinitroderivat entsteht. Es war uns ferner damals auch gelungen, mit Hilfe einer besonders starken Nitrierungsmethode (unter Druck) das 6-Nitrochinolin — das nach Angaben der Literatur unter gewöhnlichen Bedingungen nicht weiter nitrierbar war³⁾ — zu zwei isomeren Dinitroprodukten zu nitrieren, von denen das eine vom Schmp. 154° mit dem nach anderen Methoden erhaltenen 6.8-Dinitrochinolin sich als identisch erwies.

In beiden Fällen hatte demnach eine Orientierung der zweiten Nitrogruppe in die *m*-Stellung stattgefunden, genau wie in der Benzol-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3648 [1906], Nomenklatur daselbst. Auf Vorschlag von H. Decker wurden die Bezeichnungen *o*-, *m*-, *p*- nur noch für die relative Stellung der Substituenten angewandt und die Bezeichnung der Stellungen im Chinolinkern durch Zahlen ausgedrückt.

²⁾ Claus und Hartmann, Journ. f. prakt. Chem. [2] **53**, 199; siehe auch Claus und Kramer, diese Berichte **18**, 1243 [1885].

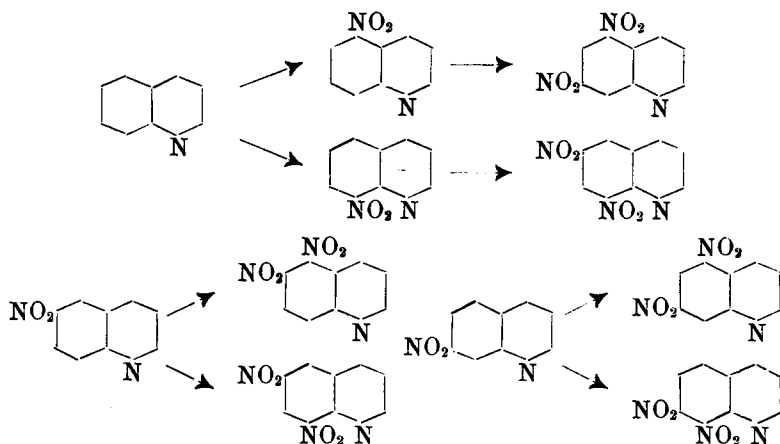
³⁾ Claus und Schnell, Journ. f. prakt. Chem. [2] **53**, 107.

reihe auch, und es schien uns deshalb auch die Nitrierung des 5-Nitrochinolins zum 5.7-Dinitrochinolin führen zu müssen, obwohl Claus und Hartmann¹⁾ daraus in guten Ausbeuten 5.8-Dinitrochinolin erhalten zu haben angaben. Es hat sich diese unsere Ansicht durch den Versuch bestätigt gefunden, indem wir sowohl durch Nitrierung des 5-Nitrochinolins einerseits, des 7-Nitrochinolins andererseits, wie endlich durch Kondensation des symmetrischen Dinitro-anilins mit Glycerin in Gegenwart von Schwefelsäure und einem Oxydationsmittel zu demselben Produkt, dem 5.7-Dinitrochinolin, gelangt sind.

Auch für die aus dem 6- und 7-Nitrochinolin neben den *m*-Dinitroderivaten entstehenden isomeren Dinitrochinoline ist es uns gelungen, den Stellungsnachweis für die zweite Nitrogruppe zu erbringen. Schon in unserer ersten Mitteilung war von uns die Möglichkeit in Betracht gezogen worden, es möchte die Orientierung der zweiten Nitrogruppe in diesen Dinitrochinolinen in die *o*-Stellung erfolgt sein, und in der Tat erwiesen sie sich mit den von uns durch Synthese aus den entsprechenden Dinitroanilinen hergestellten 5.6- und 7.8-Dinitrochinolinen identisch.

Es sind somit heute alle vier *Bz*-Mononitrochinoline mit Erfolg einer Weiternitrierung unterworfen worden. In keinem Falle ist die neu eintretende Nitrogruppe in den Pyridinkern des Chinolins eingetreten.

Die nachstehenden Strukturformeln geben ein deutliches Bild von der Nitrierung des Chinolins und seiner Mononitroderivate.



Es führt also die Nitrierung des Chinolins in gleichen Ausbeuten zum 5- und 8-Nitrochinolin. Aus denselben entstehen durch Weiter-

¹⁾ Claus und Hartmann, Journ. f. prakt. Chem. [2] 53, 199.

nitrierung unter ausschließlicher Orientierung der neu eintretenden Nitrogruppe in die *m*-Stellung unter allen Umständen die 5.7- und 6.8-Dinitrochinoline. Das 6- und 7-Nitrochinolin dagegen liefern je nach den Bedingungen ein Gemisch von je zwei isomeren Dinitroprodukten, dem 6.8- und dem 6.5-Dinitrochinolin einerseits, dem 7.5- und dem 7.8-Dinitrochinolin andererseits. Es orientieren also die β -*Bz*-Mononitrochinoline die neu eintretende Nitrogruppe zum Teil in die *m*-, zum Teil in die *o*-Stellung zur bereits vorhandenen Nitrogruppe.

Es ist nun bis heute nicht gelungen — infolge der Schwerzugänglichkeit des Ausgangsmaterials —, das von Claus und Schülern¹⁾ irrtümlich beschriebene, angeblich sowohl aus dem 5- als auch aus dem 8-Nitrochinolin durch Weiternitrierung erhaltene 5.8-Dinitrochinolin aus dem entsprechenden Dinitroanilin synthetisch herzustellen. Doch werden wir bei nächster Gelegenheit nicht verfehlen, diese Lücke in unserer Beweisführung anzufüllen. Von den nach der Theorie möglichen 6 *Bz*-Dinitrochinolinen bliebe dann allein das 6.7-Dinitroderivat unbekannt, dessen Bildung sich sterische Hindernisse entgegensetzen müssen, da es weder als Nitrierungsprodukt, noch durch Synthese erhalten werden konnte²⁾.

Experimentelles.

Nitrierung des 6-Nitrochinolins.

Wie bereits früher³⁾ erwähnt, wurde bei der »Starknitrierung« des 6-Nitrochinolins mit der berechneten Menge Kalisalpeter und konzentrierter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 130—140° nach etwa 10-stündigem Erhitzen ein Gemenge zweier Dinitrochinoline erhalten, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in verdünnten Säuren leicht von einander zu trennen waren. Dem beim Eintragen des Nitrierungsgemisches in Eiswasser direkt in rein gelben Flocken ausfallenden Dinitrochinolin vom Schmp. 185° kommt, wie wir unten sehen werden, die Konstitution eines 5.6-Dinitroderivates zu, während das durch weiteres Verdünnen mit Wasser oder durch Neutralisation mit Lauge ausfallende Produkt vom Schmp. 154° schon früher als 6.8-Dinitrochinolin identifiziert worden ist. Dieses letztere Produkt war bei Anwendung dieser Methode in sehr untergeordneten Mengen entstanden und konnte nur auf Grund seines Verhaltens gegen Jodmethyl von dem unveränderten 6-Nitrochinolin getrennt werden.

1) l. c. 2) Siehe unten.

3) Diese Berichte **39**, 3648 [1906].

Seither haben wir gefunden, daß sich das 6-Nitro-chinolin verhältnismäßig leicht und in quantitativer Ausbeute ohne jede Beimengung des isomeren Dinitrokörpers, Schmp. 185°, zu 6.8-Dinitrochinolin nitrieren läßt.

Trägt man nämlich in ein Gemisch von 1 Tl. krystallisiertem Schwefelsäureanhydrid und 2 Tln. frisch destillierter, konzentrierter Salpetersäure unter stetem Umrühren und unter allmählicher Erhöhung der Temperatur auf ca. 100° 1 Tl. feinpulverisiertes 6-Nitrochinolin ein, so ist die Nitrierung nach Verlauf von 2 Stunden beendet. Ein starkes Rühren des halbfesten Nitrierungsgemisches mit der Turbine und ein langsames Steigern der Temperatur ist unbedingt erforderlich, indem sonst gar oft — besonders bei Anwendung größerer Mengen — die Reaktion zu stürmisch einsetzt und dann eine vollständige Verkohlung hervorruft. Das durch Aufgießen auf Eis und Verdünnen mit Wasser in weißen Flocken ausfallende Produkt ist reines 6.8-Dinitro-chinolin vom Schmp. 154°. Es ist identisch mit dem durch Nitrieren von 8-Nitrochinolin und dem durch Synthese aus 2.4-Dinitroanilin erhaltenen Dinitrokörper.

Nitrierung des 5-Nitro-chinolins.

Die Nitrierung des 5-Nitrochinolins wurde zuerst nach den Angaben von Claus und Hartmann¹⁾ wiederholt, ohne daß es uns jedoch gelungen wäre, die von genannten Chemikern angegebenen Ausbeuten auch nur annähernd zu erreichen. Auch nach vielfacher Abänderung der Versuche, ja selbst mit den beim 6-Nitrochinolin beschriebenen Methoden, erhielten wir nie mehr als 20% an reinem Dinitrochinolin. Gießt man das Nitrierungsgemisch nach längerem Erhitzen auf viel Eis, so fällt das Dinitrochinolin in weißen Flocken aus. Es kann durch Krystallisation aus Alkohol oder Benzol, in denen es leicht löslich ist, rein erhalten werden. Es gibt mit warmer Natronlauge die von Claus und Schülern²⁾ für das 5.8-Dinitrochinolin angegebene intensiv rote Färbung, ist jedoch — wie wir unten sehen werden — identisch mit dem 5.7-Dinitro-chinolin.

0.2051 g Subst.: 0.3700 g CO₂, 0.0488 g H₂O.

C₉H₅N₃O₄. Ber. C 49.31, H 2.28.

Gef. » 49.19, » 2.64.

Die saure Mutterlauge des Dinitrochinolins scheidet beim langsamen Versetzen mit Natronlauge bald einen körnig-krystallinischen Niederschlag aus, der aus Wasser, Alkohol oder Eisessig umkrystalli-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **53**, 199.

²⁾ Diese Berichte **18**, 1243 [1885].

siert, leicht in großen, weißen, nadelförmigen Büscheln erhalten werden kann. Durch Neutralisation seiner wäßrigen Lösung mit Lauge erhält man in feinen, langen Fäden 5-Nitro-chinolin. Er ist das Nitrat des 5-Nitrochinolins und schmilzt konstant bei 191°.

0.3112 g Sbst.: 0.5203 g CO₂, 0.0859 g H₂O.

C₉H₆N₂O₂.HNO₃. Ber. C 45.57, H 2.95.

Gef. » 45.59, » 3.07.

0.2828 g Sbst.: 44.4 ccm N (18°, 716 mm).

C₉H₆N₂O₂.HNO₃. Ber. N 17.71. Gef. N 17.72.

Von Dufton (Journ. Chem. Soc. 61, 783) ist das Nitrat des 5-Nitrochinolins aus den Nitrierungsprodukten des Chinolins in kleinen, wasserhaltigen Tafeln, die bei 70—75° schmolzen, dann wieder fest wurden, um bei 170° abermals zu schmelzen, erhalten worden. Ein ähnliches Verhalten wurde bei dem von uns gewonnenen Nitrat nicht konstatiert.

Synthese der Dinitro-chinoline aus den entsprechenden Dinitro-anilinen nach Skraup.

Zur Synthese der Dinitrochinoline wurde als Oxydationsmittel teils Arsensäure, teils Pikrinsäure verwendet, nachdem sich Nitrobenzol bzw. die entsprechenden Dinitrobenzole bei allen Versuchen als ungeeignet erwiesen hatten. Es hat sich ferner gezeigt, daß die Herstellung der *m*-Dinitrochinoline nach den bekannten Methoden keine Schwierigkeiten bietet und die gewünschten Chinolinderivate in befriedigender Ausbeute erhalten werden konnten, die *o*-Dinitroaniline dagegen der Kondensation mit Glycerin einen größeren Widerstand entgegensetzen, ihre Amidogruppe leicht abspalten und der Reaktion sich so entziehen.

5.7-Dinitro-chinolin¹⁾.

1 Tl. symmetrisches Dinitroanilin, 2½ Tle. Glycerin, 1 Tl. Arsensäure und 1 Tl. konzentrierte Schwefelsäure wurden gut gemischt in einem Ölbad bis zur beginnenden Reaktion erhitzt und darauf noch ca. 3 Stdn. im schwachen Sieden erhalten. Gießt man das schwarze, schmutzige Reaktionsprodukt auf viel Eis, so fällt in braunschwarzen Flocken ein Produkt aus, das scharf getrocknet mit Benzol extrahiert wurde. Durch längeres Kochen des Benzol-Rückstands mit Tierkohle in alkoholischer Lösung oder durch Sublimation erhält man das Dinitrochinolin rein in weißen, langen Nadeln, die bei 180° schmelzen.

0.1850 g Sbst.: 0.3331 g CO₂, 0.0416 g H₂O.

C₉H₅N₃O₄. Ber. C 49.31, H 2.28.

Gef. » 49.10, » 2.50.

¹⁾ Claus und Hartmann, Journ. f. prakt. Chem. [2] 53, 209.

Eine Mischung des so erhaltenen Dinitroderivates mit dem durch Nitrierung von 5-Nitrochinolin erhaltenen Körper zeigt den Schmp. 180—181°, eine solche mit dem durch Nitrierung des 7-Nitrochinolins erhaltenen Produkte den Schmp. 179—180°. Alle drei Produkte lösen sich in warmer Natronlauge mit der charakteristischen roten Farbe und zeigen auch sonst in ihrer Löslichkeit usw. ein durchaus gleiches Verhalten. Sie sind demnach identisch und müssen als das 5.7-Dinitrochinolin angesprochen werden.

Nach Vorhergehendem wären die von Claus und Hartmann aus dem 5.8-Dinitrochinolin durch partielle Reduktion usw. hergestellten und im Journ. f. prakt. Chem. [2] 53, 202 u. ff. beschriebenen Derivate in der Literatur zu streichen. Wahrscheinlich war das von Claus und Hartmann benutzte Produkt seiner Herkunft nach ein Gemisch von 6.8- und 5.7-Dinitrochinolin, in welchem ersteres infolge der leichteren Nitrierbarkeit des 8-Nitrochinolins überwogen hat. An Stelle von 5.8- wären diese Körper also als 6.8-Derivate zu bezeichnen. Der Unterschied in den Schmelzpunkten wird ihrer Unreinheit zuzuschreiben sein. Es wäre dann:

5-Nitro-8-amidochinolin, Schmp. 184° = 6-Nitro-8-amidochinolin,
Schmp. 194°,
 dessen Acetylderivat, Schmp. 220° = dessen Acetylderivat,
Schmp. 224°,
 dessen Jodmethylat, Schmp. 170° = dessen Jodmethylat,
Schmp. 176°,
 5-Nitro-8-bromchinolin, Schmp. 137° = 6-Nitro-8-bromchinolin
Schmp. 164°.

5.6-Dinitro-chinolin.

Zur Herstellung des erforderlichen 3.4-Dinitroanilins wurde *m*-Nitroacetanilid nach der Vorschrift von Wender, Gazz. chim. Ital. 19, 225, mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte nitriert. Durch Krystallisation des mit Wasser gefällten Produktes aus Alkohol erhält man vorerst in etwa 45 % Ausbeute lange, weiße Nadeln des 2.3-Dinitroacetanilids vom Schmp. 186—187°. Durch vollständiges Eindampfen der alkoholischen Mutterlaugen und Umkrystallisation des Rückstandes aus Benzol oder Toluol gewinnt man dann das 3.4-Dinitroacetanilid neben geringen Mengen von 2.5-Dinitroacetanilid in einer Ausbeute von etwa 25 %.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen wurden 5 g 3.4-Dinitroacetanilid, 10 g Glycerin, 2 g Pikrinsäure, 8 g konzentrierte Schwefelsäure in gewohnter Weise zur Reaktion gebracht und während 5 Stdn. im schwachen Sieden erhalten. Das durch Eiswasser ausgefällte Produkt wurde in Alkohol gelöst und mehrere Stunden mit Tierkohle gekocht. Durch mehrmaliges Um-

krystallisieren aus Alkohol erhält man schließlich feste, farblose, lange Nadeln vom Schmp. 183°. Ausbeute 2 g.

Die Analyse des bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Präparats gab folgende Zahlen:

0.2750 g Subst.: 0.4962 g CO₂, 0.0643 g H₂O.

C₉H₅N₃O₄. Ber. C 49.31, H 2.28.

Gef. » 49.22, » 2.60.

Ein Vergleich mit dem durch Nitrierung unter Druck aus dem 6-Nitrochinolin erhaltenen Derivat vom Schmp. 185° ergab eine vollständige Übereinstimmung der beiden Körper in ihrem chemischen Verhalten.

Die Theorie läßt durch Kondensation des 3.4-Dinitroanilins mit Glycerin zwei isomere Dinitrochinoline erwarten, nämlich das 5.6- und das 6.7-Dinitrochinolin. Tatsächlich konnte ein zweites isomeres Dinitrochinolin in den Reaktionsprodukten der Kondensation nicht aufgefunden werden. Würde jedoch dem durch Synthese erhaltenen Dinitrochinolin vom Schmp. 183° die Struktur eines 6.7-Dinitroderivates zukommen, so müßte das 6-Nitrochinolin bei der Nitrierung die eintretende Nitrogruppe in die 7-Stellung statt in die 5-Stellung des Chinolinkerns orientiert haben. Aus Analogie mit dem Verhalten des 7-Nitrochinolins — bei dem bei der Nitrierung die Orientierung der eintretenden Nitrogruppe in die 8-Stellung des Chinolins durch die Synthese des 7.8-Dinitrochinolins und Identifizierung dieses Produktes mit dem Nitrierungsprodukt festgelegt ist — scheint uns jedoch die Konstitution der beiden, auf verschiedenen Wegen gewonnenen, identischen Dinitroderivate als 5.6-Dinitrochinolin festgelegt.

Das 5.6-Dinitrochinolin vereinigt sich wie alle anderen Dinitrochinoline nicht mit Jodmethyl. Dimethylsulfat dagegen addiert sich leicht nach kurzem Erhitzen auf ca. 150°. Durch Umsetzung mit Jodkalium erhält man ein Jodmethylat, das aus Wasser in prächtigen dunkelrot schillernden Blättern krystallisiert.

0.2354 g Subst.: 0.2857 g CO₂, 0.0527 g H₂O.

C₉H₅N₃O₄.CH₃J, Ber. C 33.24, H 2.22.

Gef. » 33.10, » 2.49.

Das Jodmethylat des 5.6-Dinitrochinolins verpufft bei 125—126°.

7.8-Dinitro-chinolin.

Die Anwendung des 2.3-Dinitroacetanilids zur Synthese erwies sich als ungeeignet. Bei allen Versuchen und mit den verschiedenen gebräuchlichen Oxydationsmitteln wurde die Amidogruppe abgespalten. Sofort zu Beginn der Reaktion, die sehr stürmisch und unter Ausstoßung braunroter Dämpfe verlief, setzten sich im Rückflußkühler lange, gelblichweiße Nadeln fest, die durch Schmp. 118° und durch die Analyse leicht als *o*-Dinitro-benzol er-

kannt werden konnten. Auch aus dem Reaktionsprodukt konnte nur *o*-Dinitrobenzol gewonnen werden.

Dagegen gelang die Kondensation zum Dinitrochinolin mit dem 2.3-Dinitro-anilin und bei Verwendung der Pikrinsäure als Oxydationsmittel, wenn auch mit wenig befriedigenden Ausbeuten.

2 Teile 2.3-Dinitroanilin, 4 Teile Glycerin, 1 Teil Pikrinsäure, 3 Teile konzentrierte Schwefelsäure wurden gut gemischt bis zur eintretenden Reaktion, die sehr lebhaft verläuft, erhitzt. Ohne weiteres Erwärmen wurde hierauf auf Eis gegossen, der Niederschlag in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Durch Konzentration der alkoholischen Lösung erhält man dunkelgelbe Warzen, die nach öfterem Umkrystallisieren aus Benzol oder Alkohol den Schmp. 221—223° zeigen. Durch Sublimation erhält man hellgelbe Nadeln.

0.1925 g Sbst.: 0.3470 g CO₂, 0.0452 g H₂O.

C₉H₅N₃O₄. Ber. C 49.31, H 2.28.

Gef. » 49.16, » 3.61.

Eine Mischung dieses synthetisch gewonnenen Dinitrochinolins mit dem Nitrierungsprodukt des 7-Nitrochinolins zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung. In verdünnter warmer Natronlauge lösen sich beide mit der charakteristischen gelblichen Färbung. Es ist somit für das Nitrierungsprodukt des 7-Nitrochinolins der Stellungsnachweis für die zweite Nitrogruppe erbracht.

Genf, April 1908, Universitätslaboratorium.

295. E. Stern: Die Mikrographie des Zementes.

[Mitteilung aus der Metallograph. Abteilung des Kgl. Materialprüfungsamtes.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. April 1908 vom Verf.; eingegangen am 27. April 1908.)

Ein Überblick über den heutigen Stand der Zementforschung lehrt, daß die rein chemischen Untersuchungsmethoden allein uns schwerlich die Lösung der zahlreichen, noch offenen Fragen dieses Gebietes bringen werden. In der Tat verdanken wir auch der Einführung der Dünnschliff-Untersuchung durch Le Chatelier¹⁾ die wichtigsten Fortschritte, die in neuerer Zeit auf diesem Gebiet zu verzeichnen sind. Die Arbeiten Le Chateliers sind in der Folge von Törnebohm²⁾ und anderen Forschern wiederholt und im wesentlichen bestätigt worden.

¹⁾ Annales des mines 1887, II, 345.

²⁾ Über die Petrographie des Portlandzementes, Stockholm 1897.