

178. Zd. H. Skraup: Ueber Chinolinderivate.

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie.)

[Eingegangen am 12. April.]

Ein Wechsel in meiner Berufsstellung und andere Umstände haben die Vollendung einiger Untersuchungen, die sich jenen über Chinolin, die Toluchinoline und Chinolinbenzcarbonsäuren anschliessen, durch lange Zeit verhindert. Vor kurzem erst wurde es mir möglich, meine Arbeiten wieder aufzunehmen und demnächst wird über einige derselben in den »Monatsheften« ausführlicher berichtet werden. Mit Hinblick auf zwei Veröffentlichungen im letzten Heft dieser Berichte will ich aber schon heute in Kürze die allerwichtigsten Resultate vorführen und gleichzeitig mittheilen, in welcher Art das von mir erschlossene Gebiet weiter durchforscht werden soll.

Beim Erhitzen von *m*-Nitro- und Amidotoluol, Glycerin und Schwefelsäure entsteht das *m*-Toluchinolin, das den isomeren Verbindungen, im Geruche besonders dem *o*-Toluchinolin, sehr ähnlich ist. Hier sei nur hervorgehoben, dass sein Siedepunkt bei 252° (uncorr.) liegt, es also scheint, dass jene im Benzolkern substituirten Chinoline, die aus *m*-Derivaten der Benzolreihe entstehen, allgemein höher siedend oder schmelzend, wie jene aus *p*- und endlich jene aus *o*-Verbindungen,

	Ortho	Para	Meta
Toluchinolin (Sdp.)	236—237	243—246	252 (uncorr.)
Oxychinoline	75	190	um 238
Chinolinbenzcarbonsäure	187	291	über 350

Die drei Oxychinoline, deren Schmelzpunkte in vorstehender Zusammenstellung ersichtlich sind, entstehen aus den Nitro- und Amidophenolen. Mit Wasserdampf ist das *o*-Derivat ziemlich leicht, die anderen so gut wie nicht flüchtig. Sie sind sämmtlich sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, schwer in Aether, am leichtesten in Alkohol löslich, der sie besonders in der Wärme leicht aufnimmt. Das *o*-Oxychinolin löst sich auch leicht in Benzol, die beiden anderen nur sehr schwierig. Oxydirende Agentien greifen sehr leicht an, in vollkommen reinem Zustand sind sie für sich ziemlich beständig, ausserordentlich zersetzlich aber, wenn sie noch stark gefärbt sind, besonders wenn bei Anwesenheit alkalisch reagirender Körper Luft Zutritt hat.

Das Platinsalz des *o*-Oxychinolin bildet lange, weiche, goldgelbe Nadeln, das des *p*- und *m*-Derivates sind röthlich gelbe Niederschläge.

Mit Eisenchlorid giebt das *o*-Oxychinolin eine grüne, das *p*- keine, das *m*- eine schwach röthliche Färbung. Das *o*-Oxychinolin siedet bei 258° uncorr., die Siedepunkte der anderen sind noch nicht genau

festgestellt, doch siedet bestimmt das *m*-Oxychinolin am höchsten. Das *o*-Oxychinolin ist zweifellos identisch mit dem α -Oxychinolin von Bedall und Fischer, sowie mit dem α -Chinophenol von Weidel und Cobenzl. das *p*-Oxychinolin dürfte mit dem β -Chinophenol von Weidel und das *m*-Oxychinolin mit jenem Oxychinolin von Bedall und Fischer identisch sein, das letztere aus der zweiten Chinolinsulfosäure erhalten, aus der nämlich, die die Muttersubstanz der *m*-Chinolinbenzcarbon-säure ist. Die Synthesen der Chinolinbenzcarbon-säuren einerseits und der Oxychinoline andererseits aus Amiden der aromatischen Reihe lassen über die Zusammengehörigkeit der einzelnen Verbindungen keinen Zweifel und so haben sich Bedall und Fischer durch Darstellung des *o*-Oxychinolins nach meiner Methode leicht in dem thatsächlichen Zusammenhang orientiren können.

An diese Versuche möchte ich nur die Bemerkung knüpfen, die Bedall und Fischer zweifellos nur mit Rücksicht auf meine bevorstehende Publication unterlassen haben, dass dieses Resultat, zu dem sie vor kurzer Zeit gelangt sein wollen, für sie schon von vornherein klar lag, nachdem sie lange schon vor ihrer ersten Mittheilung über das α -Oxychinolin von der synthetischen Darstellung der Oxychinoline Kenntniss hatten und damals schon, nicht erst vor kurzem von der Anwendbarkeit meiner Methode überzeugt waren.

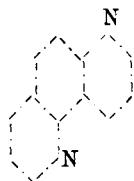
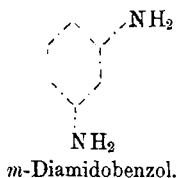
H. Tennenbaum hat die synthetische Darstellung von Chlorchinolinen begonnen, bisher ist aber nur das *p*-Benzchlorchinolin ausführlicher untersucht und als bei gewöhnlicher Temperatur fester Körper vom Siedepunkt 264^0 uncorr. erhalten worden, der sich gegen Kalilauge als sehr beständig zeigt. Die Untersuchung der Chlorchinoline wird anderseitig fortgesetzt und hauptsächlich der Ersatz des Chlors durch andere substituierende Gruppen versucht werden.

Sowohl das *p*-Chlorchinolin, wie die drei Oxychinoline, Tolu-chinoline und das Chinolin liefern Platinsalze, die 2 Moleküle Wasser enthalten, eine Regelmässigkeit, die sich nach La Coste auch auf das *p*-Bromchinolin erstreckt.

Was die Bezeichnung der isomeren Chinolinsubstitutionsprodukte betrifft, so halte ich die von mir bisher geübte als *-o-* etc. Derivate darum für zweckmässig, weil sie nicht nur die Stellung, sondern auch die Entstehung der betreffenden Körper aus aromatischen Amiden klar ausdrückt.

Eine andere Arbeit, die ich in Gemeinschaft mit G. Vortmann durchführte, betraf das Diamidobenzol. Nachdem eine Reihe von substituirt Anilinen in Chinoline mit denselben substituierenden Gruppen übergeführt worden sind, schien es von Interesse zu untersuchen, ob von den zwei Amidgruppen des Diamidobenzols bei der Glycerinreaktion eine erhalten bleibt, also ein Amidochinolin entsteht, oder ob auch

diese in Reaktion tritt und dadurch ein zweifach tertiäres Diamin entsteht. Beim *m*-Diamidobenzol ist letzteres der Fall, indem ein dem Phenanthren analog constituirter Körper entsteht, die Pyridinringe also der graphischen Vorstellung nach in derselben Richtung geschlossen werden.



Phenanthrolin.

Die Base, die Phenanthrolin heissen soll, tritt in den meisten Salzen einsäurig auf, doch ist auch ein neutrales Chlorhydrat darstellbar.

Vollständig rein und wasserfrei erstarrt sie nach der Destillation zu wasserklaren, ineinandergeschobenen Tafeln vom Schmelzpunkt 79°, mit Wasser verbindet sie sich aber ziemlich energisch zu einem bei 66° schmelzenden Hydrat der Formel $C_{12}H_8N_2 + 2H_2O$, das weisse Fäden bildet. Der Siedepunkt liegt weit über 360°. Mit Wasserdampf ist das Phenanthrolin nur sehr wenig flüchtig, in demselben auch in der Hitze schwer löslich, auch Aether, Benzol, Petroleumäther lösen schwierig, leicht dagegen Alkohol.

Eigenthümlich verhält es sich gegen Brom. Die wässrige Lösung des Chlorhydrates addirt auch bei grossem Ueberschuss nur 1 Mol. Brom und liefert ein krystallinisches, gelbes Bibromadditionsprodukt, $C_{12}H_8N_2Br_2$, das mit Wasser gekocht werden kann, ohne sich merklich zu zersetzen; wird es jedoch mit Alkohol übergossen und erhitzt, wandelt es sich rasch in prachtvoll rothe Täfelchen um, die sofort mit Alkohol gewaschen, dann vollkommen beständig sind, und der Analyse nach die Zusammensetzung $2C_{12}H_8N_2Br_3$ oder $2C_{12}H_8N_2HBrBr_2$ besitzen. 2 Atome Brom sind jodometrisch bestimmbar, so dass man den Körper für $C_{12}H_8N_2Br_2 + C_{12}H_8N_2BrH$ ansehen könnte, für welche Auffassung das sonstige Verhalten nicht, wohl aber der Umstand spricht, dass einmal auf Zusatz von Ammoniak unter Gasentwicklung unverändertes Phenanthrolin, bei fortgesetztem Kochen mit Alkohol endlich der Hauptmenge nach nur bromwasserstoffsäures Phenanthrolin entsteht. Zwischen dem rothen Körper und dem letztgenannten Salz liegen noch zwei Zwischenprodukte, die aber kaum zu isoliren sind; der rothe Körper entsteht auch direkt durch Bromirung einer kochenden concentrirten Lösung von Phenanthrolin in Alkohol; bei seiner Entstehung aus dem gelben Additionsprodukte bildet sich auch etwas bromwasser-

stoffsäures Phenanthrolin. Endgültige Aufschlüsse über all' diese Reaktionen sind wohl erst zu erhalten, wenn einfacher zusammengesetzte Körper, wie Pyridin und Chinolin, einem analogen Studium unterworfen werden.

Das Phenanthrolin liefert ferner, im verschlossenen Rohr mit Brom und Wasser erhitzt, ein ziemlich schwer rein destillirbares Dibromphenanthrolin, $C_{12}H_6Br_2N_2$, ein Mononitroprodukt, $C_{12}H_7NO_2N_2$, endlich mit Zinn und Salzsäure reducirt ein nicht krystallisirendes Hydroprodukt, dessen Analyse am besten zur Formel $C_{12}H_{14}N_2$ passt, das aber doch vielleicht nach $C_{12}H_{16}N_2$ zusammengesetzt sein dürfte.

Die oben angenommene Constitution des Phenanthrolins gründet sich auf die seines Oxydationsproductes. Bei vorsichtiger Oxydation mit Chamäleonlösung entsteht in sehr guter Ausbeute eine in grossen, dicken Prismen krystallisirende Säure, die unverwittert die Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2O_4 + 2H_2O$ hat, bei 217° schmilzt, in wässriger Lösung von Eisenvitriol roth gefärbt wird und von der eine Reihe von sauren und neutralen Salzen untersucht sind.

Wird diese Säure, die Dipyridyldicarbonsäure, einige Zeit auf 200° erhitzt, so spaltet sie 1 Molekül Kohlensäure ab und geht in eine Monocarbonsäure des Dipyridyls über, die lange, weisse Prismen bildet, mit Eisenvitriol keine Färbung liefert, im wasserfreien Zustand bei 179° schmilzt und schön krystallisirende Salze giebt.

Beim Erhitzen der Dipyridyldicarbonsäure oder der Monocarbonsäure mit überschüssigem Aetzkalk destillirt ein in Wasser nicht lösliches Oel von ausgesprochenem Pyridingeruche, das ein gelbes Platinsalz giebt und nach der Analyse dieses ein Dipyridyl, $C_{10}H_8N_2$, ist. Dasselbe wird noch eingehender untersucht werden.

Aus dem *p*-Diamidobenzol ist seither eine neue Base der Formel $C_{12}H_8N_2$ vom Schmelzpunkt $172-174^{\circ}$ erhalten worden, deren Oxydation eben im Gange ist.

Mit Cobenzl habe ich die Untersuchung des α -Naphtochinolin wieder aufgenommen und aus dem β -Naphtylamin ein β -Naphtochinolin $C_{13}H_9N$ erhalten, das bei 90° schmilzt, und mit Kaliumpermanganat oxydirt in eine Säure $C_{13}H_9NO_4 + H_2O$ übergeht, die bei 206° unter Kohlensäureentwicklung schmilzt, in wässriger Lösung von Eisenvitriol rothgelb gefärbt wird und mit Aetzkalk erhitzt ein in Wasser lösliches Oel giebt, das dem Pyridin ähnlich riecht. Wir hoffen, aus dieser Base, die vielleicht ein Phenylpyridin ist, eine Monocarbonsäure des Pyridins zu erhalten, deren Stellung selbstverständlich zweifellos wäre, da ja dem β -Naphtochinolin seinem Verhalten nach nur die Constitution



zukommen kann.

Schliesslich möchte ich einige allgemeine Bemerkungen über die Glycerinchinolinreaktion machen. Es hat sich herausgestellt, dass anstatt der freien Amidoverbindungen ebensogut ihre Salze angewendet werden können, so wurden die Oxyphenole vermittelt der Amidophenolchlorhydrate, das Phenanthrolin und die zweite Base der Formel $C_{12}H_8N_2$ sogar direkt mit den Zinnchloriddoppelsalzen dargestellt. Ferner hat sich ergeben, dass es für den Verlauf des Hauptprocesses ziemlich gleichgültig ist, was für ein Nitrokörper in Reaktion tritt. So kam bei Darstellung des β -Naphtochinolins und der Base $C_{10}H_8N_2$ aus *p*-Diamidobenzol Nitrobenzol in Anwendung, wobei in ersterem Falle mitgebildetes Chinolin in halbwegs sicherer Weise nicht constatirt werden konnte. Dies stimmt allerdings mit den Angaben von La Coste überein, nichtsdestoweniger wäre es irrthümlich mit letzterem Chemiker anzunehmen, Nitrobenzol oder der Nitrokörper überhaupt wirken lediglich oxydirend und liefern kein Chinolinderivat. Ich habe doch schon vor längerer Zeit bemerkt, dass beim Erhitzen von *m*-Nitrobenzoesäure Anilin, Glycerin und Schwefelsäure neben viel Chinolin auch kleine Mengen von Chinolinbenzencarbonsäure entstehen, und dieser von La Coste wie es scheint übersehenen Thatsache kann ich noch zufügen, dass unter ähnlichen Verhältnissen *o*-Nitrophenol und Anilin neben Chinolin auch *o*-Oxychinolin (etwa nicht ganz 10 pCt. vom Nitrophenol) geben. Dass der Amidokörper hauptsächlich (in manchen Fällen vielleicht ausschliesslich) die Chinolinreaktion eingeht, war übrigens schon vor La Coste bekannt, wie ich denn auch neben dieser ausdrücklich hervorgehoben habe, dass dafür insbesondere die in der Regel erzielten Ausbeuten sprachen.

In welche Körper die Hauptmenge des Nitroderivates bei der Chinolinreaktion übergeführt wird, ist bis jetzt nicht bekannt, die bisher ausgeführten Versuche blieben resultatlos, werden indess fortgesetzt werden.

Nachdem Glycerin in so vielen Fällen zur Synthese von Chinolinabkömmlingen mit Erfolg angewendet wurde, lag nichts näher, als ähnliche Versuche mit anderen mehrwerthigen Alkoholen und verwandten Körpern vorzunehmen.

Schon vor langer Zeit habe ich in Gemeinschaft mit S. Zeisel gefunden, dass Crotonaldehyd, Anilin und Nitrobenzol eine dem Chinolin ähnlich riechende Base geben, die der Analyse des Platinsalzes

nach ein Lepidin der Formel $C_{10}H_9N$ und zweifellos identisch mit jenem Lepidin ist, das später Doebner und v. Miller (diese Berichte XIV, 2812) mittelst Glycol und Paraldehyd darstellten und von dem sie annehmen, dass es durch Einwirkung von intermediär gebildetem Crotonaldehyd entstehe. Die Fortsetzung dieses Versuches wurde nach der Veröffentlichung der Mittheilung von Doebner und v. Miller aufgegeben.

Gegenwärtig wird die Einwirkung von Erythrit, Mannit u. a. mehratomigen Alkoholen und Säuren auf aromatische Amide und Nitrokörper studirt, Versuche, die im Allgemeinen schon gezeigt haben, dass die entstehenden Körper ziemlich zahlreich, dass die Bedingungen guter Ausbeuten weit schwieriger zu ermitteln sind, so dass ihr Abschluss noch einige Zeit währen wird. So sei nur hervorgehoben, dass aus den Reaktionsprodukten von Mannit, Anilin und Nitrobenzol in ziemlich bedeutenden Mengen (circa 15 pCt. des Anilins) Amidophenol zu isoliren ist. Ich glaube zu der Bitte berechtigt zu sein, dass für die nächste Zeit Synthesen in vorgezeichnetem Sinne mir überlassen bleiben.

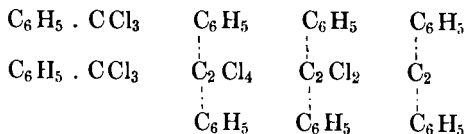
179. U. Hanhart: Ueber die Einwirkung von Kupfer auf Benzotrichlorid.

(Eingegangen am 13. April.)

Unter den Abkömmlingen des Toluols beansprucht das Benzotrichlorid wegen seines grossen Reaktionsvermögens ein hervorragendes Interesse; auch ist es bei zahlreichen Synthesen verwerthet worden.

Ueber eine Enthalogenisirung des Benzotrichlorids, ohne dass zugleich ein eigentlicher Substitutionsprozess stattfindet, liegen aber noch keine Angaben vor und habe ich daher auf Veranlassung der Herren Weith und Merz einige Versuche¹⁾ in dieser Richtung unternommen.

Es liess sich für den Fall einer Enthalogenisirung des Benzotrichlorids noch am ehesten annehmen, dass eine Verankerung je zweier Molekülreste stattfinden und in dieser Weise, so wie je nach dem Betrage der Reaction Tolantetrachlorid, Tolandichlorid oder aber das Tolan selbst entstehen würde.



¹⁾ Vorläufige Mittheilungen. Diese Berichte XIII, 209.