

495. A. E. Matthews und W. R. Hodgkinson: Ueber Acetessigesterdarstellung.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 6 November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist uns kürzlich gelungen, den Acetessigester direkt aus dem Acetonchlorür, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$, darzustellen, indem wir das Chlorür durch Digeriren mit verdünntem, alkoholischen Cyankali in das Cyanür, CH_3COCN_2 , überführten und dasselbe, in Alkohol gelöst, mit Salzsäure in der Kälte zersetzten.

Nach Verdünnen mit Wasser hatte sich ein Oel abgeschieden, welches alle Eigenschaften des Acetessigesters besass.

Das Cyanür, CH_3COCN_2 , haben wir noch nicht in ganz reinem Zustande bekommen, doch scheint es zwischen 120 bis 125° C. zu sieden.

Mit wässrigem Cyankali liefert Monochloraceton ein festes Cyanür, welches sich aus Wasser krystallisiren lässt (von Götze zuerst dargestellt) und welches vermuthlich ein Polymer von $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CN}$ ist.

Mit diesem und mit einem Cyanür von sym. Dichloraceton, $\text{CH}_2\text{ClCOCH}_2\text{Cl}$, sind wir jetzt beschäftigt und werden bald darüber analytische Belege der Gesellschaft mittheilen.

London, Royal College of Chemistry, 1. November 1882.

496. Paul Friedländer und Arthur Weinberg: Ueber einige im Pyridinkern substituirte Chinolinderivate.

[Mittheilung aus d. chem. Laboratorium d. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 9. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde auf die grosse Reaktionsfähigkeit des Monochlorchinolins hingewiesen, welches durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Carbostyryl entsteht. In demselben befindet sich das Chloratom in der α -Stellung und die weitere Untersuchung hat gezeigt, dass dasselbe in dieser Stellung seine Reaktionsfähigkeit auch in allen Derivaten des Chinolins beibehält. Schon durch Erhitzen mit Wasser wird es gegen Hydroxyl, durch gelindes Erwärmen mit alkoholischem Kali gegen Aethoxyl ausgetauscht u. s. w. (l. c.).

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob die Ursache dieser leichten Zersetzbarkeit in der weniger festen Bindung der Halogen-

¹⁾ Friedländer und Ostermaier, diese Berichte XV, 332.

atome im Pyridinkern zu suchen sei — ob daher ein Chloratom in der β - oder γ -Stellung ein gleiches Verhalten zeigen würde — oder ob die Nachbarschaft des doppelt gebundenen Stickstoffes hierbei von entscheidendem Einfluss ist.

Die nachfolgende Untersuchung hat die letztere Ansicht bestätigt und ergeben, dass Halogen- oder Hydroxylgruppen in der β - oder γ -Stellung im wesentlichen mit derselben Festigkeit an Kohlenstoff gebunden sind wie im Benzol. Wie bei den Halogensubstitutionsprodukten des Benzols erfolgt auch bei β - oder γ -Chlorchinolinen der Ersatz des Chlors durch Hydroxyl erst bei hoher Temperatur durch schmelzendes Kali und wie bei den Benzolschmelzen, konnten wir auch beim Chinolin die Bildung isomerer Hydroxylderivate constatiren. Entsprechend dem wenig glatten Uebergang von Phenol in Chlorbenzol durch Phosphorpentachlorid wird auch die Ausbeute an Chlorchinolinen aus β - und γ -Oxychinolinen durch Bildung von Phosphorsäureäthern stark beeinträchtigt, während dieselbe Reaktion beim α -Oxychinolincarbostyryl glatt und quantitativ verläuft.

Die abweichenden Eigenschaften des Chlors im α -Chlorchinolin haben daher ihre Ursache wesentlich in der eigenthümlichen Atomgruppierung dieser Verbindung, und wir möchten an dieser Stelle auf die grosse Analogie hinweisen, welche dieser Körper sowie das α -Aethoxychinolin Carbostyryläther mit der Gruppe der Imidchloride¹⁾ (z. B. $C_6H_5 \cdots C \cdot Cl \equiv N C_6H_5$) und der Imidoäther²⁾ (z. B. $C_6H_5 \cdots C(O C_4H_9) \equiv NH$) besitzt, und welche sich in dem fast gleichen Verhalten der Atomgruppierung $\cdots C \cdot Cl \equiv N \cdots$ resp. $\cdots C(O C_2H_5) \equiv N \cdots$ ausspricht. Wie aus den Imidchloriden durch Einwirkung von Amin-

basen Amidine von der Formel $\cdots C \begin{matrix} \nearrow NR'' \\ \searrow NR' \end{matrix}$ entstehen, so bilden sich

auch aus α -Chlorchinolin und einer grossen Reihe secundärer und primärer Amidobasen analoge, amidinartige Verbindungen von der allgemeinen Formel $C_9H_6N \cdots NR$, über die demnächst ausführlicher berichtet werden soll.

β -Chlorcarbostyryl [α -, β -Oxychlorchinolin].

Diese schon früher (l. c.) kurz beschriebene Verbindung bildet sich durch Erwärmen von Dichlorchinolin (Schmp. 104⁰ aus Hydrocarbostyryl) mit alkoholischem Kali und Verseifen des zunächst gebildeten, flüssigen Chlorcarbostyryläthers mit verdünnter Salzsäure, einfacher durch Erhitzen von Dichlorchinolin mit verdünnter Salzsäure

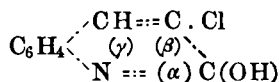
¹⁾ O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 184, 79 und a. a. O.

²⁾ A. Pinner und Fr. Klein, diese Berichte X, 1883.

im Rohr auf 120°. Eine nähere Untersuchung hat gezeigt, dass dasselbe nicht identisch, sondern isomer mit dem von Baeyer und Bloem¹⁾ aus Orthoamidophenylpropionsäure dargestellten Chlorcarbostyryl ist. Beide Körper schmelzen bei nahezu derselben Temperatur (241—242° und 246°) und zeigen dasselbe Verhalten Lösungsmitteln gegenüber. Scharf unterschieden sind sie jedoch durch ihr Verhalten gegen Phosphorpentachlorid; β -Chlorcarbostyryl wird hierbei in Dichlorchinolin vom Schmelzpunkt 104° zurückverwandelt, während die Verbindung von Baeyer und Bloem in ein Dichlorchinolin vom Schmelzpunkt 67° übergeführt wird (l. c.). Die Analyse ergab:

Ber. für C_9H_5NOCl	Gefunden
C 60.17	60.09 pCt.
H 3.34	3.48 »

Da nach den Untersuchungen von Baeyer und Jackson²⁾ das bei 104° schmelzende Dichlorchinolin als α -, β -Derivat zu betrachten ist, kommt dem sich daraus ableitenden Chlorcarbostyryl die folgende Strukturformel zu:



β -Oxycarbostyryl [α -, β -Dioxychinolin].

Schmelzendes Kali bei 180—200° ersetzt das Chloratom des β -Chlorcarbostyryls durch die Hydroxylgruppe. Die wässrige Lösung der Schmelze wird durch Kohlensäure von etwa unangegriffenem Chlorcarbostyryl befreit und durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Man erhält so die neue Verbindung als weissen, fein krystallinischen Niederschlag, der sich nach dem Auswaschen mit Alkohol als rein erwies.

Ber. für $C_9H_7NO_2$	Gefunden
C 67.08	67.15 pCt.
H 4.4	4.4 »

Das α -, β -Dioxychinolin besitzt nur noch schwach basische Eigenschaften; es löst sich in concentrirter Salzsäure, fällt aber auf Zusatz von Wasser oder beim Abkühlen einer heiss gesättigten, salzsauren Lösung in feinen, farblosen Nadeln wieder aus. Dagegen zeigt es den Charakter einer starken Säure und löst sich in Alkalien zu gut charakterisirten, beständigen Salzen. Durch Kochen mit kohlen-saurem Baryt erhält man ein leicht lösliches, saures Barytsalz, aus

¹⁾ Diese Berichte XV, 2147.

²⁾ Diese Berichte XIII, 115.

dem durch Umsetzung mit Silbernitrat ein Silbersalz von der Formel $C_9H_6AgNO_2$

	Berechnet	Gefunden
Ag	40.29	40.60 pCt.

als krystallinischer, schwer löslicher, weisser Niederschlag erhalten wird, der sich am Licht schnell dunkel färbt.

Das β -Oxycarbostryl ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Es schmilzt oberhalb 300° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt. Seine Zugehörigkeit zur α -, β -Reihe wurde durch Ueberführung in α -, β -Dichlorchinolin, Schmelzpunkt 104° , mittelst Phosphorpentachlorid nachgewiesen.

Neben α -, β -Dioxychinolin enthält die Kalischmelze des β -Chlorcarbostryls in sehr geringer Menge einen nicht isolirten vermuthlich höher hydroxyilirten Körper, dessen wässrige Lösung durch Eisenchlorid intensiv blauschwarz gefärbt wird.

γ -Bromcarbostryl [α -, γ -Bromoxychinolin].

Während sich bei energischer Einwirkung von Brom und Chlor auf Carbostryl Substitutionsprodukte bilden, welche die Halogene im Benzolkern enthalten, entsteht bei der Einwirkung von Bromdämpfen in der Kälte auf Carbostryläther zunächst ein unbeständiges Additionsprodukt, welches leicht Brom und Bromwasserstoff verliert und hierbei neben anderen Produkten einen Monobromcarbostryläther liefert. Durch Erhitzen mit Salzsäure erhielten wir hieraus ein Monobromcarbostryl und die nähere Untersuchung ergab, dass sich in demselben das Bromatom im Pyridinkern und zwar in der γ -Stellung zum Stickstoff befindet. Wie wir uns durch direkten Vergleich überzeugen konnten, ist es identisch mit dem von Baeyer und Bloem (l. c.) aus Orthoamidophenylpropionsäure dargestellten Bromcarbostryl.

Wie das β -Chlorcarbostryl wird auch das γ -Substitutionsprodukt durch Kochen mit alkoholischem Kali kaum verändert und der Ersatz des Broms durch Hydroxyl findet erst beim Schmelzen mit Kali bei ca. 200° statt. Indessen bildet das erwartete α -, γ -Dioxychinolin hierbei niemals das einzige Reaktionsprodukt. Neben kleinen Mengen Indol, die sich während des Schmelzens durch den Geruch und die Fichtenspanreaktion nachweisen lassen, enthält die wässrige Lösung der Schmelze nach dem Uebersättigen mit Kohlensäure im wesentlichen drei verschiedene Verbindungen: zwei isomere, in Wasser fast unlösliche Oxycarbostryle, die durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol leicht von einander getrennt werden können, und einen in Wasser löslichen Körper, der von Eisenchlorid intensiv grün gefärbt wird, seiner geringen Menge wegen aber nicht isolirt wurde.

Variiren in der Temperatur der Schmelze änderte hierin wenig und die Anwendung von Aetznatron an Stelle von Kalihydrat erzeugte tiefer gehende Zersetzungen. γ -Chlorcarbostyryl nach der Methode von Baeyer und Bloem dargestellt, lieferte beim Schmelzen mit Kali dieselben Resultate.

γ -Oxycarbostyryl [α -, γ -Dioxychinolin].

Nach dem Ansäuern der wässrigen Schmelze des γ -Brom- oder Chlorcarbostyryls und Extrahiren des entstehenden Niederschlags mit heissem Alkohol hinterbleibt γ -Oxycarbostyryl als weisses Pulver, das aus heisser Salzsäure in schönen Nadeln krystallisirt erhalten wird.

	Ber. für $C_9H_7NO_2$	Gefunden	
C	67.08	67.17	67.01 pCt.
H	4.04	—	4.6 »

Das γ -Carbostyryl stimmt in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel, Säuren und Alkalien, sowie beim Erwärmen fast vollständig mit der β -Verbindung überein. Sein Silbersalz, in der angegebenen Weise dargestellt, unterscheidet sich von dem isomeren β $C_9H_6AgNO_2$ durch grosse Beständigkeit gegen Licht und Wärme. Die Analyse der bei 110^0 getrockneten Substanz ergab:

	Ber. für $C_9H_6AgNO_2$	Gefunden
Ag	40.29	39.94 pCt.

Während das Ammoniaksalz des β -Oxycarbostyryls in wässriger Lösung an der Luft unverändert bleibt, färbt sich die Lösung des γ -Oxycarbostyryls in Ammoniak allmählich unter Bildung eines unbeständigen sauren Farbstoffes blau. Man erhält die Verbindung in kleinen, kupferglänzenden, schwerlöslichen Krystallen beim Stehenlassen einer Lösung von γ -Carbostyryl in ammoniakalischem Alkohol in einem schlecht verschlossenen Gefäss. Säuren entfärben die Verbindung und zersetzen sie nach kurzem Stehen. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff in der Kälte mit intensiv blauvioletter Farbe, die nach kurzem Stehen oder beim Erwärmen in ein schmutziges Braun umschlägt. Seine Lösung in Chloroform zeigt ein dem Indigoblau sehr ähnliches Absorptionsspektrum.

Das auf obigem Wege erhaltene α -, γ -Dioxychinolin erwies sich als identisch mit dem von Baeyer und Bloem aus Orthoamidophenylpropionsäure dargestellten. Zur vollkommenen Constatirung der Identität führten wir es durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in α -, γ -Dichlorchinolin über, wobei wir bemerken, dass die Reaktion bei der γ -Verbindung glatter als bei dem entsprechenden β -Oxycarbostyryl verläuft. Das so erhaltene α -, γ -Dichlorchinolin schmolz bei 67^0 und siedete unzersetzt bei $280-282^0$. Aus verdünntem Alkohol

krystallisirt es in feinen Nadeln, während α -, β -Dichlorchinolin unter denselben Verhältnissen stets in Blättchen erhalten wird. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_9H_5Cl_2N$	Gefunden
C	54.54	54.47 pCt.
H	2.52	2.30 »
Cl	35.86	36.51 »

Durch Erwärmen mit alkoholischem Kali wird das α -Chloratom des Dichlorchinolins unter Bildung von γ -Chlorcarbostyrläther durch Aethoxyl ersetzt. Während die isomere β -Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt und bei 269° siedet, ist der γ -Chlorcarbostyrläther fest und krystallisirt aus Alkohol in grossen, flachen Nadeln, die bei 43° schmelzen und bei 270° unzersetzt destilliren.

	Ber. für $C_9H_5ClNO C_2H_5$	Gefunden
Cl	17.1	17.1 pCt.

Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 110° wird der Aether unter Bildung von γ -Chlorcarbostyrl (Schmelzpunkt 246° identisch mit dem von Baeyer und Bloem dargestellten) verseift.

α -Oxychinophenol [Benzoxycarbostyrl].

Diese gleichzeitig und ungefähr in gleicher Menge neben α -, γ -Dioxychinolin beim Schmelzen von γ -Brom- oder γ -Chlorcarbostyrl entstehende Verbindung wird von ersterem durch heissen Alkohol getrennt. Man verdampft zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus heissem Benzol unter Zusatz von Ligroin um. Die so erhaltenen weissen, meist concentrisch gruppirten Nadeln schmelzen bei 189° und besitzen die Zusammensetzung eines Dioxychinolins.

	Ber. für $C_9H_7NO_2$	Gefunden
C	67.08	67.3 pCt.
H	4.4	4.5 »

Die stark sauren Eigenschaften der Verbindung, die leichte Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sowie der leichte Ersatz nur einer Hydroxylgruppe durch Chlor bei Einwirkung von Phosphor-pentachlorid machen die Annahme wahrscheinlich, dass in der Verbindung ein im Benzolkern hydroxylirtes Carbostyrl vorliegt. Durch Kochen mit Baryumcarbonat wurde ein leicht lösliches, saures Barytsalz erhalten, das sich mit Silbernitrat zu einem in Wasser unlöslichen, krystallinischen, weissen Silbersalz von auffallender Beständigkeit umsetzt.

	Ber. für $C_9H_5AgNO_2$	Gefunden
Ag	40.29	40.50 pCt.

Die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes bleibt an der Luft farblos. Bei gelinder Einwirkung von Phosphor-pentachlorid wird nur

eine Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt. Aether entzieht dem Reaktionsprodukt einen farblosen Körper, der aus verdünntem Alkohol in grossen glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 180° krystallisirt und bei der Analyse folgenden Chlorgehalt zeigte.

Ber. für $C_9H_5Cl(OH)N$	Gefunden
Cl 19.7	19.6 pCt.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers sind von denen des α -Oxychinophenols kaum verschieden, und da er wie dieses noch stark saure Eigenschaften besitzt, dürfte er als α -Chlorchinophenol aufzufassen sein. Der Ersatz des zweiten Hydroxyls durch längeres Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid gelang nicht, da hierbei der grösste Theil verharzt und nur geringe Mengen eines mit Wasserdämpfen flüchtigen, chlorchinolinartig riechenden Körpers vom Schmelzpunkt 160.5 erhalten werden konnten.

497. Ferd. Tiemann: Ueber den dreibasischen Phenylameisensäureäther.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DVI; vorgetragen vom Verfasser.]

Es ist bekannt, dass bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Phenollösung Salicylaldehyd und Paraoxybenzaldehyd neben rosolsäureartigen Farbstoffen entstehen. Man kann mittelst dieser Reaction leicht beliebige Mengen von den genannten beiden Aldehyden darstellen; gleichwohl ist dieselbe weit davon entfernt, quantitativ zu verlaufen. Auch wenn man die Menge der gebildeten Farbstoffe sorgfältig in Rechnung stellt, gelangt man zu keiner befriedigenden Erklärung für die Thatsache, dass immer erhebliche Mengen von Phenol schliesslich unzersetzt zurückgewonnen werden, selbst nachdem man diese Verbindung lange Zeit mit einem Ueberschuss von Chloroform und Alkalilauge erhitzt hat.

Williamson und Kay¹⁾ haben bereits vor mehreren Jahrzehenden dargethan, dass durch Wechselwirkung von Natriumäthylat mit Chloroform der dreibasische Aethylameisensäureäther entsteht und A. Deutsch²⁾ hat vor einigen Jahren mit Hülfe der nämlichen Reaction aus den homologen aliphatischen Alkoholen eine Reihe analog zusammengesetzter Verbindungen erhalten. S. Gabriel³⁾ hat nachgewiesen, dass die Natriumverbindungen der Mercaptane bei dem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XCII, 346.

²⁾ Diese Berichte XII, 115.

³⁾ Diese Berichte X, 185.