

557. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber das Chinaldin.

(Eingegangen am 30. November; vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli von Hrn. Doebner.)

Vor einiger Zeit¹⁾ haben wir die Bildungsweise einer dem Chinolin homologen Base von der Zusammensetzung $C_{10}H_9N$ beschrieben, welche durch Einwirkung von Glycol oder Aldehyd auf ein Gemisch von Anilin, Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure gewonnen wurde und deren Entstehung wir auf die primäre Bildung von Crotonaldehyd zurückführten. Um den Beziehungen dieser Base zum Chinolin und gleichzeitig ihrem Ursprung aus Aldehyd Ausdruck zu geben, haben wir für dieselbe den Namen »Chinaldin« gewählt. Wir erlauben uns heute, der Gesellschaft die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen mitzuthemen, welche die Aufgabe verfolgten, einen klaren Einblick in die Constitution des Chinaldins zu gewinnen.

Die in der ersten Abhandlung aufgestellte empirische Formel des Chinaldins ist durch die Untersuchung seiner Salze und anderer Derivate desselben vollkommen bestätigt worden.

Die Salze des Chinaldins, in welchen es als einsäurige Base fungirt, sind sämmtlich gut krystallisirt. Leicht löslich in Wasser sind das Chlorhydrat, Nitrat, Acetat und Sulfat; schwer löslich sind das pikrinsaure und das chromsaure Salz.

Das pikrinsaure Salz, $C_{10}H_9N + C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt in hellgelben Krystallen; es ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol reichlich löslich.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{10}H_9N + C_6H_3N_3O_7$		
C	51.61	52.01 pCt.
H	3.22	3.77 »

Das saure chromsaure Salz, $(C_{10}H_9N)_2, Cr_2O_7H_2$, welches in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht löslich ist, krystallisirt, ähnlich dem Chinolinchromat, in zolllangen, gelbrothen Nadeln von besonderer Schönheit.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{10}H_9N)_2, Cr_2O_7H_2$		
C	47.54	47.91 pCt.
H	3.96	4.33 »

Chromsäure in wässriger Lösung, sowie Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure wirken auf Chinaldin selbst bei fortgesetztem Kochen nur spurenweise oxydirend ein, so dass die Behandlung mit einer wässrigen Chromsäurelösung ein vortreffliches Mittel zur Tren-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2812.

nung der Base von etwa beigemengtem Anilin in die Hand giebt, welches letztere durch Chromsäure sofort zerstört wird. In eisessigsaurer Lösung wird Chinaldin dagegen von Chromsäure unter starker Wärmeentwicklung energisch angegriffen, indem es grösstentheils eine totale Zersetzung erleidet. Weit gemässiger und glatter erfolgt die Oxydation durch concentrirte Salpetersäure, sowie durch Kaliumpermanganat. Das Studium der unter dem Einfluss dieser beiden Agentien entstehenden Oxydationsprodukte hat Resultate geliefert, welche die Constitution des Chinaldins ausser Zweifel stellen.

Oxydation des Chinaldins mittelst concentrirter Salpetersäure.

Wenn Chinaldin in einen Ueberschuss rauchender Salpetersäure unter Abkühlung eingetragen wird, so entsteht ein Gemisch zweier Mononitroverbindungen, dagegen ist die Wirkung der concentrirten Salpetersäure eine oxydirende, wenn sie durch Wärme unterstützt wird.

20 g Chinaldin wurden mit 200 g concentrirter Salpetersäure (1,4 spezifisches Gewicht) so lange gekocht, bis eine Probe mit Ammoniak versetzt einen im Ueberschuss des Ammoniaks löslichen Niederschlag lieferte. Nach vierzigstündigem Kochen, während dessen sich reichlich Kohlensäure entwickelte, wurde die dunkelgelbe Lösung eingedampft, dann in Wasser gegossen. Es schied sich hierbei eine gelbe, spröde, harzartige Masse aus, die von der wässrigen Lösung getrennt wurde. Letzterer entzog Aether eine weitere Menge derselben, welche mit obiger Ausscheidung vereinigt wurde. Die wässrige Lösung hinterliess beim Eindampfen noch eine nicht unerhebliche Menge unveränderten salpetersauren Chinaldins, welches sich der Oxydation entzogen hatte. Die erwähnte gelbe Masse wurde in concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung von einer harzartigen Beimengung durch Filtriren getrennt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen Krystallen erhalten. Diese Krystalle erwiesen sich als eine bei 219 bis 220° C. schmelzende Säure, welche der Analyse zufolge die Zusammensetzung $C_{10}H_6N_2O_4$ besitzt.

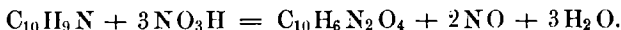
	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	
C_{10}	120	55.05	55.31	55.35	—	pCt.
H_6	6	2.75	3.50	3.63	—	»
N_2	28	12.84	—	—	12.67	»
O_4	64	29.36	—	—	—	»
	218	100.00				

Die Säure ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in farblosen, zwillingsartig verwachsenen Krystallen. Die Säure ist, wie sich aus der Analyse des Silbersalzes ergibt, einbasisch.

Das Silbersalz wird durch Fällen der neutralen, wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat erhalten; es bildet ein farbloses, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver. Die Silberbestimmung ergab Werthe, welche der Formel $C_{10}H_5N_2O_4Ag$ entsprechen.

	Berechnet für $C_{10}H_5AgN_2O_4$	Gefunden
Ag	33.23	32.62 pCt.

Der Bildungsprocess einer Säure von der Formel $C_{10}H_6N_2O_4$ aus Chinaldin durch Einwirkung von Salpetersäure findet in der Gleichung seinen Ausdruck:



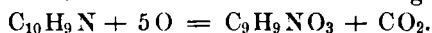
Die Säure ist demnach aus Chinaldin durch Eintritt einer Nitrogruppe entstanden und muss als eine Nitrochinolincarbonsäure, $(NO_2)C_9H_5N(COOH)$, aufgefasst werden. Die Bildung einer Chinolincarbonsäure als Chinaldin, also einer Base von gleichem Kohlenstoffgehalt, ist aber nur durch den Uebergang einer Methylgruppe in eine Carboxylgruppe zu erklären. Die Umwandlung des Chinaldins in eine Nitrochinolincarbonsäure führt demnach zu der Schlussfolgerung, dass das Chinaldin eine Methylgruppe enthält, dass es ein Methylchinolin, $C_9H_6(CH_3)N$, ist. In welcher Stellung diese Methylgruppe im Chinaldinmolekül sich befindet, über diese Frage giebt die Oxydation mit Salpetersäure noch keinen Aufschluss. Diese Frage wird dagegen in entscheidender Weise beantwortet durch das Verhalten des Chinaldins gegenüber der oxydirenden Wirkung des Kaliumpermanganats.

Oxydation des Chinaldins mittelst Kaliumpermanganat.

Die Oxydation wurde in der Weise ausgeführt, dass 6 Theile der Base in 240 Theile Wasser suspendirt und zu der auf dem Wasserbade erwärmten Flüssigkeit allmählich eine Lösung von 25 Theilen Kaliumpermanganat in 900 Theilen Wasser zugegeben wurde. Die vom Mangansuperoxyd abfiltrirte Lösung wurde auf ein geringes Volumen eingedampft, durch Zusatz von Kupfernitrat ein Kupfersalz gefällt, welches abfiltrirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Als Hauptprodukt der Oxydation ergab sich eine bei 184^0 schmelzende Säure, deren Analyse die der Formel $C_9H_9NO_3$ entsprechenden Zahlen ergab.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₉	108	60.33	60.18	60.56	— pCt.
H ₉	9	5.03	5.68	5.82	— »
N	14	7.82	—	—	7.98 »
O ₃	48	26.82	—	—	— »
	179	100.00.			

Die Säure ist aus Chinaldin nach der Gleichung entstanden:



Die Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem, in Alkohol, Benzol und Aether.

Ihr Silbersalz bildet einen krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3\text{Ag}$.

	Berechnet	Gefunden
	für $\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3\text{Ag}$	
Ag	37.76	38.04 pCt.

Die Säure ist mithin einbasisch. Dieselbe erwies sich als identisch mit der Acetylanthranilsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$, welche zuerst von Bedson und King¹⁾ aus Orthoacettoluidid, später von Jackson²⁾ aus Methylketol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, sowie aus Anthranilsäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhalten wurde. Zum directen Vergleich wurde die Säure sowohl aus Orthoacettoluidid wie aus Anthranilsäure dargestellt und ihre Identität mit der Säure aus Chinaldin mit zweifelloser Sicherheit constatirt. Die genannten Beobachter geben den Schmelzpunkt der Acetanthranilsäure bei 179—180° an; nach unseren Beobachtungen zeigte die nach beiden Methoden dargestellte Acetanthranilsäure den Schmelzpunkt 185°, in Uebereinstimmung mit der aus Chinaldin gewonnenen Säure.

Ausser Acetanthranilsäure wurde als Produkt der Oxydation des Chinaldins mit Kaliumpermanganat in erheblicher Menge Oxalsäure aufgefunden, welche in allen ihren Eigenschaften identificirt wurde; ferner wurde eine bei 145° schmelzende Säure isolirt, welche mit Kalk destillirt Anilin lieferte und sich unzweifelhaft als Anthranilsäure kennzeichnete. Die Entstehung der Oxalsäure und Anthranilsäure ist jedenfalls auf eine theilweise weitere Zerlegung der Acetylanthranilsäure durch das Kaliumpermanganat zurückzuführen.

Das beschriebene Verhalten des Chinaldins gegenüber Salpetersäure und Kaliumpermanganat liefert im Zusammenhang mit den sonstigen Eigenschaften der Base einen hinreichend klaren Einblick in ihre Constitution. Dass das Chinaldin eine tertiäre Base von chinolinartiger Structur ist, ergibt sich u. A. aus seinem Verhalten gegen salpetrige Säure, welche dasselbe in keiner Weise, weder unter Bildung einer Diazoverbindung, noch einer Nitrosoverbindung, afficirt. Sein Uebergang in eine Nitrochinolincarbonsäure, sowie namentlich in Acetanthranilsäure, findet eine ungezwungene Erklärung nur in der

¹⁾ Bedson und King, Journ. chem. soc. 1880, 752.

²⁾ Jackson, diese Berichte XIV, 885.

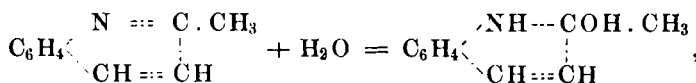
folgenden, aufgelösten Formel: $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup N \equiv C \cdot CH_3 \\ \diagdown CH \equiv CH \end{array}$, und zwar folgt aus der Ueberführung des Chinaldins in Acetorthoamidobenzoësäure, dass der Eingriff des seitlichen Ringes in den Benzolkern in der Orthostellung zum Stickstoffatom stattgefunden hat.

Die durch Oxydation des Chinaldins mittelst Salpetersäure entstehende Nitrochinolincarbonensäure erhält unter dieser Voraussetzung

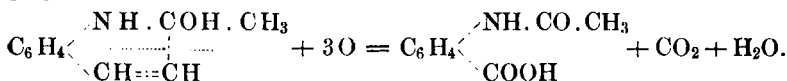
die Formel: $(NO_2)C_6H_3 \begin{array}{l} \diagup N \equiv C \cdot COOH \\ \diagdown CH \equiv CH \end{array}$ Der Uebergang des

Chinaldins in Acetantranilsäure, $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup NH \cdot COCH_3 \\ \diagdown COOH \end{array}$, macht die An-

nahme wahrscheinlich, dass in erster Phase der Einwirkung des Kaliumpermanganats eine Anlagerung eines Moleküls Wasser an Chinaldin im Sinne folgender Gleichung erfolgt:



dass im zweiten Stadium der Einwirkung sodann eine Sprengung der Seitenkette an der durch die Punktirung angedeuteten Stelle, und endlich eine Oxydation der Vinylgruppe, $-CH \equiv CH_2$, zur Carboxylgruppe eintritt.



Das Chinaldin erleidet auch unter der Einwirkung einer Reihe anderer Agentien bemerkenswerthe Umwandlungen. Ueber letztere sowie über weitere Resultate auf dem in unserer ersten Abhandlung gekennzeichneten Untersuchungsgebiet werden wir in Bälde berichten.