

324. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber Phenylchinolin.

(Vorgetragen von Hrn. Doebner.)

Bereits in unserer ersten Mittheilung¹⁾ über das durch Wechselwirkung von Anilin, Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure mit Aldehyd oder Glycol dargestellte Chinaldin, $C_{10}H_9N$, haben wir die Auffassung ausgesprochen, dass die Entstehung dieser Base auf die primäre Bildung von Crotonaldehyd, Methylacrolein, $(CH_3)CH = CH \cdot CHO$ zurückzuführen sei, gleich wie die Darstellung des Chinolins mittelst Glycerin nach Skraup jedenfalls auf der primären Bildung von Acrolein $CH_2 = CH \cdot CHO$ beruhe. Diese Auffassung hat in der späteren Untersuchung des Chinaldins²⁾ eine weitere Stütze gefunden, insofern es sich als ein Methylchinolin

von der Constitution $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N = C \cdot CH_3 \\ \diagdown CH = CH \end{matrix}$ erwies. Wir bemerkten

schon in unserer ersten Notiz, dass wir die Untersuchung auch auf andere Amidverbindungen und Aldehyde auszudehnen beschäftigt seien. Dies ist inzwischen geschehen, und wir erlauben uns heute, einige die Einwirkung anderer Aldehyde auf Anilin in Gegenwart concentrirter Säuren betreffende Erfahrungen mitzutheilen. — Die mit den Homologen des Acetaldehyds, namentlich Butyraldehyd und Valeraldehyd in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben, wie vorauszusehen, dass hierbei keine chinolinartigen Basen entstehen, und bestärkten die Annahme, dass nur eine bestimmte Klasse von Aldehyden, nämlich die Aldehyde der Crotonreihe, die Alkylacroleine $(R)CH = CH \cdot CHO$ zur Bildung von Alkylchinolinen $(R)C_9H_8N$ vom Typus des Chinaldins befähigt seien. Die Versuche, zu den kohlenstoffreicheren Alkylchinolinen mit Alkoholradikalen der Fettreihe zu gelangen, sind noch nicht abgeschlossen; Versuche, dieselben durch Behandlung des Anilins mit Gemischen von Acetaldehyd mit Butyraldehyd, Valeraldehyd u. s. w. direkt zu gewinnen, zeigten, dass hierbei ausschliesslich der Acetaldehyd an der Reaction sich theiligt, indem Chinaldin entsteht, während die kohlenstoffreicheren Aldehyde unverändert bleiben.

Zur Acroleinreihe gehört indess noch ein anderer Aldehyd, der Zimmtaldehyd, das Phenylacrolein, $C_6H_5CH = CH \cdot CHO$, und dieser musste, wenn die im Vorhergehenden entwickelte Anschauung über die Bildung der Alkylchinoline richtig war, mit Anilin in Wechselwirkung tretend ein Phenylchinolin, $(C_6H_5)C_9H_8N$, erzeugen. Unsere

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2816.

²⁾ Diese Berichte XV, 3075.

schon vor geraumer Zeit zu diesem Zweck ausgeführten Versuche haben diese Voraussetzung in der That vollkommen bestätigt.

Anilin und Zimmtaldehyd (je ein Molekül) verbinden sich beim Erwärmen sehr leicht zu Zimmtanilid, $C_9H_8 \cdot NC_6H_5$, nach der Gleichung: $C_9H_8O + C_6H_7N = C_{15}H_{13}N + H_2O$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättern vom Schmelzpunkt 109° , ist in Wasser schwer, in Aether und heissem Alkohol leicht löslich. Die Analyse desselben ergab die der Formel $C_{15}H_{13}N$ entsprechenden Zahlen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{13}N$
C	87.21	86.96 pCt.
H	6.60	6.28 >
N	7.03	6.76 >

Das Zimmtanilid wird theilweise schon beim Kochen mit Wasser, rascher beim Erhitzen mit Alkalien in seine Componenten, Zimmtaldehyd und Anilin zerlegt. Es bildet mit Salzsäure ein ziemlich beständiges, aus heissem Wasser in gelben, langen Nadeln krystallisirendes Salz, welches unter Wärmeentwicklung sofort entsteht, wenn Zimmtaldehyd, Anilin und concentrirte Salzsäure vermischt werden, dessen Bildung somit der im Folgenden zu beschreibenden Darstellung des Phenylchinolins vorausgeht.

Phenylchinolin.

Zur Darstellung des Phenylchinolins werden 30 Theile Zimmtaldehyd, 20 Theile Anilin und 20 Theile rohe (rauchende) Salzsäure am Rückflusskühler im Paraffinbad zwei Stunden auf $200-220^{\circ} C$. erwärmt. Die braune Masse wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Ein röhlicher harzartiger Körper, der noch nicht näher untersucht wurde, bleibt ungelöst. Die nach dem Erkalten filtrirte Flüssigkeit wird mit Natronlauge übersättigt, welche das Phenylchinolin, gemengt mit etwas Zimmtanilid abscheidet. Die Rohbase wird durch Aether aufgenommen und durch Destilliren gereinigt. Das Phenylchinolin destillirt erst über 300° ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol wird es leicht rein erhalten. Es bildet dann zolllange, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt $83^{\circ} C$.

Die Analyse ergab Werthe, welche die Formel $C_{15}H_{11}N$ bestätigen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}N$
C	87.38	87.80 pCt.
H	5.93	5.37 >
N	6.46	6.83 >

Die Bildung der Base $C_{15}H_{11}N$ wird durch die Gleichung wiedergegeben:



In welcher Form der in dieser Gleichung fungierende Wasserstoff auftritt, wird das nähere Studium der Reaktion noch aufklären.

Das Phenylchinolin ist wenig löslich in Wasser; Aether und siedender Alkohol nehmen es leicht auf. Es bildet krystallisirte Salze, von welchen das Chlorhydrat, Nitrat und Sulfat leicht in Wasser löslich sind.

Das Platinsalz, $(C_{15}H_{11}N, HCl)_2, PtCl_4$, stellt gekrümmte gelbe Nadeln dar und ist in Wasser auch in der Wärme wenig löslich.

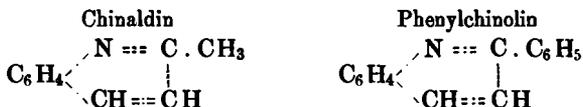
	Gefunden		Berechnet
Pt	23.57	23.52	23.78 pCt.

Das Chromat, $C_{15}H_{11}N, Cr_2O_7H_2$, ist gleich demjenigen des Chinolins und Chinaldins sehr charakteristisch. Es bildet schwer lösliche goldgelbe Blättchen und ist ausserordentlich beständig.

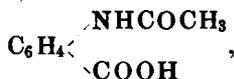
	Gefunden	Berechnet
Cr_2O_3	24.46	24.30 pCt.

In dem gesammten chemischen Verhalten des Phenylchinolins dokumentirt sich seine Zugehörigkeit zur Chinolinreihe. Als tertiäre Base erweist es sich u. A. gegenüber der salpetrigen Säure, welche dasselbe, ebenso wie das Chinolin und Chinaldin, nicht afficirt.

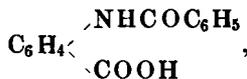
Die Constitution des Phenylchinolins, welche durch seine weitere Untersuchung noch ihre Bestätigung finden muss, ist offenbar der für das Chinaldin nachgewiesenen entsprechend:



Wie das Chinaldin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Acetylanthranilsäure,



liefert, so wird das Phenylchinolin bei gleicher Behandlung sehr wahrscheinlich eine Benzoylanthranilsäure,



ergeben.

Unsere Anschauung über die Bildung der Alkylchinoline aus den Alkylacroleinen, welche die Veranlassung zu den vorstehend beschrie-

benen Versuchen gab, findet durch die Resultate derselben ihre volle Bestätigung.

Nachdem die hier mitgetheilte Untersuchung des Phenylchinolins bereits vollendet war, hat Hr. Grimaux ¹⁾, dem, wie es scheint, unsere früheren Arbeiten über diesen Gegenstand entgangen waren, denselben von uns bereits früher entwickelten Gedankengang über den Bildungsprocess der Chinolinbasen experimentell verfolgt, indem er die zur Darstellung des Chinaldins aus Acetaldehyd von uns angewandte Reaction — Wechselwirkung des Aldehyds mit Nitrobenzol, Anilin und concentrirter Schwefelsäure — auf Zimmtaldehyd in Anwendung brachte. Das von Grimaux hierbei erhaltene und nur kurz charakterisirte Phenylchinolin ist mit der von uns beschriebenen Base offenbar identisch. Die Untersuchung des Phenylchinolins und analoger Basen setzen wir fort.

¹⁾ Grimaux, Comptes rendus 96, 584.