

466. E. Jacobsen und C. L. Reimer: Ueber Condensationsprodukte methylirter Chinoline und Pyridine.

(Eingegangen am 16. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Reimer.)

Vor einiger Zeit¹⁾ haben wir mitgetheilt, dass beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Chinaldin resp. mit rohem Steinkohlentheerchinolin ein gelber Farbstoff von der Formel $C_{18}H_{11}NO_2$ entsteht, sowie dass wir ähnliche Farbstoffe auch aus den Homologen des Chinaldins und aus Pyridin erhalten haben. Die nähere Untersuchung dieser dem Chinolingelb analogen Verbindungen hat gezeigt, dass dieselben ebenfalls durch Condensation von 1 Molekül Phtalsäureanhydrid mit 1 Molekül der betreffenden Base entstehen, dass aber die aus Pyridin erhaltene Verbindung nicht dem Pyridin selbst, sondern einem demselben beigemengten Picolin ihre Entstehung verdankt, während reines Pyridin ebenso wie reines Chinolin von Phtalsäureanhydrid nicht angegriffen wird. Es besitzen demnach methylirte Pyridine und im Pyridinkern methylirte Chinoline die Eigenschaft mit Phtalsäureanhydrid eine Klasse von Körpern von der allgemeinen Formel $R::C_2O_2::C_6H_4$ zu bilden. Eine augenscheinlich zu dieser Klasse gehörige Verbindung ist von Traub²⁾ aus Cinchoninchinolin erhalten und als Chinophtalon bezeichnet worden. Wie wir schon früher nachgewiesen haben, wirkt reines Chinolin auf Phtalsäureanhydrid nicht ein; da das reine Cinchoninchinolin nach den Untersuchungen von Hoogewerff und van Dorp unzweifelhaft identisch mit dem reinen Steinkohlentheerchinolin ist, so ist Traub's Verbindung höchst wahrscheinlich aus einem dem Cinchoninchinolin beigemengten Methylchinolin entstanden und besitzt die Formel $C_{18}H_{11}NO_2$. Die von Traub bei der Analyse gefundenen Zahlen passen zu dieser Formel fast ebenso gut, wie zu der Formel $C_{17}H_9NO_2$.

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{11}NO_2$
	I.	II.	
C	78.76	78.67	79.12 pCt.
H	3.92	3.82	4.03 »
N	5.72	5.42	5.13 »

Die Traub'schen Verbindung ist daher wohl, wenn nicht identisch, so doch isomer mit dem Chinolingelb. Wir wollen die Körper, welche durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf methylirte Pyridine und Chinoline entstehen, allgemein als Phtalone bezeichnen und daher das Chinolingelb selbst vorläufig Chinophtalon nennen. Erweist sich Traub's Chinophtalon als isomer mit dem unsrigen, so würde man ein α - und β -Chinophtalon zu unterscheiden haben.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1032.

²⁾ Diese Berichte XVI, 297.

Para-Methylchinophtalon.

Von den Homologen des Chinolingelb haben wir dasjenige näher untersucht, welches aus Paramethylchinaldin entsteht. Die letztere Base wurde aus Paratoluidin mittelst Aldehyd nach dem Verfahren von Döbner und v. Miller dargestellt. Ihre Reinigung geschah zunächst durch Fraktioniren und sodann durch Ueberführung in das chromsaure Salz, welches schwer löslich ist und aus Wasser in schönen Nadeln krystallisirt. Dasselbe lieferte bei der Analyse:

	Gefunden		Ber. für $(C_{11}H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$
	I.	II.	
Cr	19.67	19.84	19.70 pCt.

Die aus dem Bichromat abgeschiedene Base siedet constant bei 259—261°. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallinisch und schmilzt bei 55°. Mit Chlorzink liefert sie ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Doppelsalz.

Beim Erhitzen der Base mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink auf 200° resultirt eine braune Schmelze, aus welcher durch Auskochen mit Salzsäure ein unlösliches, gelbes Pulver erhalten wird. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man daraus lange, goldgelbe Nadeln, welche in ihrem Aussehen dem Chinolingelb vollkommen gleichen, aber schon bei 203° schmelzen. Die Analyse der bei 100° getrockneten, etwas hygroskopischen Substanz ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{19}H_{13}NO_2$
	I.	II.	
C	79.28	78.61	79.44 pCt.
H	4.92	4.81	4.53 »

Das Methylchinophtalon färbt Wolle und Seide fast ebenso, wie Chinolingelb. Es ist, wie dieses, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig und in concentrirter Schwefelsäure. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt sublimirt es zum Theil unzersetzt.

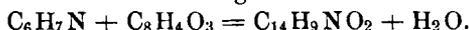
Pyrophtalon.

Die Darstellung des, wie bereits erwähnt, von uns aus Pyridin erhaltenen Phtalons geschah in folgender Weise: 20 g Pyridin aus Steinkohlentheer, welches wir der Güte des Hrn. Dr. Krämer verdanken, wurden mit 5 g Phtalsäureanhydrid und 20 g wasserfreiem Chlorzink in einem zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden auf 200° erhitzt. Der Röhrinhalt bestand grösstentheils aus farblosen Krystallen, war aber mit gelbbraunen Körnchen durchsetzt. Beim Behandeln mit heisser verdünnter Salzsäure ging der grösste Theil der Krystalle in Lösung, aus der letzteren wurde durch Natronlauge der grösste Theil des angewandten Pyridins unverändert abgeschieden. Der in Salzsäure unlösliche Antheil wurde zunächst aus Eisessig und alsdann aus Alko-

hol umkrystallisirt. Es wurden so hellgelbe, seidenglänzende Blättchen erhalten, welche unter dem Mikroskop als vierseitige Tafeln erscheinen. Der Körper ist, ebenso wie das Chinolingelb, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig. Sein Schmelzpunkt liegt über 260°; er konnte nicht genau bestimmt werden, weil bei dieser Temperatur bereits theilweise Zersetzung beginnt. Bei noch höherem Erhitzen sublimirt ein Theil der Substanz in glänzenden, irisirenden Blättchen. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	C ₁₄ H ₉ N O ₂	C ₁₃ H ₇ N O ₂
C	75.13	74.62	75.17	75.33	74.64 pCt.
H	4.39	4.42	4.51	4.04	3.35 »

Diese Zahlen sprechen offenbar dafür, dass dies Phtalon nicht aus dem Pyridin selbst, sondern aus einem in demselben enthaltenen Picolin entsteht nach der Gleichung:



In der That konnte diese Verbindung aus ganz reinem Pyridin nicht erhalten werden, sie entsteht hingegen in reichlicher Menge bei der Behandlung von Steinkohlentheerpicolin mit Phtalsäureanhydrid. Das hierzu benutzte Picolin, welches uns ebenfalls Hr. Dr. Krämer freundlichst zur Verfügung stellte, siedete zum grössten Theil zwischen 133 und 140°. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink auf 200° verwandelte es sich in eine feste, rothbraune Masse, aus welcher durch Salzsäure nur eine geringe Menge unangegriffener Basen ausgezogen wurde.

Der Rückstand lieferte nach mehrfacher Krystallisation aus Eisessig und Alkohol ein Produkt, welches mit dem aus dem unreinen Pyridin erhaltenen in jeder Hinsicht übereinstimmte. Neben dieser Verbindung, welche vorläufig als Pyrophtalon bezeichnet sein möge, konnte aber eine zweite isolirt werden, welche in Alkohol bedeutend leichter löslich ist, aus Eisessig in feinen, orangerothern Nadeln krystallisirt und bereits unter 200° schmilzt. Wir haben diesen Körper noch nicht im Zustande völliger Reinheit erhalten können, seine Zusammensetzung scheint aber dieselbe zu sein, wie die des Pyrophtalons. Hiernach ist es wahrscheinlich, dass im Steinkohlentheer, ebenso wie nach Weidel¹⁾ im animalischen Theer, zwei verschiedene Picoline vorkommen. Die weitere Untersuchung wird hoffentlich Aufschluss darüber geben, welche Picoline den obigen Verbindungen zu Grunde liegen.

Die beiden aus Picolin erhaltenen Phtalone färben Wolle und Seide gelb, aber weit schwächer als Chinolingelb.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1889.

Constitution der Phtalone.

Wir hatten früher angenommen, dass das Chinolingelb Chinaldin sei, in welchem zwei Wasserstoffatome des Pyridinkerns durch Phtalyl ersetzt sind, weil es damals schien, als ob reines Pyridin ebenfalls ein Condensationsprodukt mit Phtalsäure liefere. Nachdem sich diese Annahme als irrig erwiesen hat, muss es sehr zweifelhaft erscheinen, ob die früher aufgestellte Constitutionsformel des Chinophtalons richtig ist. Die Thatsache, dass nur methyilirte Pyridine und Chinoline auf Phtalsäure einwirken, spricht vielmehr dafür, dass hierbei Wasserstoffatome der Methylgruppe substituirt werden, dass also die Constitution des Chinolingelbs z. B. durch die Formel $C_9H_6N---CH::=C_2O_2::=C_6H_4$ ausgedrückt wird. Diese Annahme findet eine Stütze in dem Verhalten der Phtalone gegen Oxydationsmittel. Wenn die Phtalone durch Substitution von Wasserstoff im Pyridinkern der betreffenden Basen entstanden, so würden sie bei der Oxydation voraussichtlich unter Zerstörung der Phtalylgruppe in Carbonsäuren des Pyridins resp. Chinolins verwandelt werden. Nun werden dieselben aber von den meisten Oxydationsmitteln ungemein leicht angegriffen und liefern dabei einerseits Phtalsäure, andererseits stickstoffhaltige Säuren. Erhitzt man z. B. Chinolingelb mit Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewicht, so tritt sehr bald, noch bevor die Flüssigkeit ins Kochen kommt, eine lebhaftere Entwicklung rother Dämpfe ein, und in kurzer Zeit ist alles Chinolingelb gelöst. Kocht man noch einige Zeit und überlässt dann die Flüssigkeit sich selbst, so scheiden sich nach einiger Zeit bräunliche Krystallwarzen aus, welche beim Umkrystallisiren reine Phtalsäure geben. Die von den Krystallen abgegosene Lösung enthält neben Phtalsäure und harzigen Bestandtheilen eine zweite, stickstoffhaltige Säure, welche sich in Wasser ziemlich schwer, dagegen sehr leicht in Mineralsäuren löst. Es gelang uns aber nicht, diese Säure vollkommen rein zu erhalten.

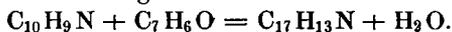
Eine Säure von ähnlichen Eigenschaften entsteht bei der Oxydation des Chinolingelbs mit einem Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure. Beim Kochen hiermit findet rasche Oxydation unter starker Kohlensäureentwicklung statt. Das Reaktionsprodukt enthält keine Phtalsäure, letztere ist vermuthlich interimistisch gebildet, aber durch die überschüssige Chromsäure sogleich zu Kohlensäure verbrannt worden. Sättigt man die Lösung mit Barytwasser, filtrirt vom ausgeschiedenen Baryumsulfat und Chromoxyd ab und dampft das Filtrat ein, so beginnt sich bald ein schwerlösliches Baryumsalz abzuscheiden. Aus letzterem wurde durch Zersetzung mit wenig Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether eine in schönen farblosen Nadeln krystallisirende, bei 157° schmelzende Säure gewonnen. Dieselbe löst sich sehr leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser, sehr leicht in verdünnten Mineralsäuren. Mit Platinchlorid giebt sie eine in gelb-

rothen Prismen krystallisirende Verbindung. Beim Erhitzen der Säure mit Kalk entwickelt sich der Geruch des Chinolins. Bisher haben wir diese Säure noch nicht in hinreichender Menge erhalten, um ihre Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen, es scheint jedoch, dass hier eine neue Chinolinmonocarbonsäure vorliegt. Wir hoffen hierüber bald näheres mittheilen zu können.

Das Pyrophtalon wird durch Salpetersäure ebenfalls mit grosser Leichtigkeit unter Bildung von Phtalsäure oxydirt. Die daneben entstehende stickstoffhaltige Säure haben wir noch nicht näher untersucht. Sollte dieselbe, wie zu erwarten, eine Pyridincarbonsäure sein, so würde man durch Vergleich derselben mit den bekannten Säuren dieser Zusammensetzung einen Schluss auf die Natur des Picolins ziehen können, aus welchem das Pyrophtalon entsteht.

Benzyldenichinaldin.

In unserer vorigen Mittheilung erwähnten wir bereits, dass das Chinaldin gegenüber vielen sauerstoffhaltigen organischen Körpern dieselbe Reaktionsfähigkeit zeigt, wie gegen Phtalsäureanhydrid, und dass u. A. durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Chinaldin und Chlorzink ein schön krystallisirender Körper entsteht, welcher auch aus dem rohen Theerchinolin erhalten werden kann. Beim Erhitzen von 1 Molekül Chinaldin mit 1 Molekül Benzaldehyd und etwas Chlorzink auf 160—170° erhält man eine harte, braune Masse, welche sich leicht in heisser concentrirter Salzsäure löst. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich ein aus feinen gelblichen Nadeln bestehender Niederschlag aus, welcher aus heissem Wasser leicht umkrystallisirt werden kann. Dieser Körper ist das salzsaure Salz einer festen Base, welche letztere daraus durch Ammoniak abgeschieden wird. Die Base ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. Aus letzterem krystallisirt sie in farblosen, glänzenden, bei 99—100° schmelzenden Nadeln. Bei stärkerem Erhitzen sublimirt sie ohne Zersetzung, ihre Dämpfe besitzen einen chinolinartigen Geruch. Die Analyse ergab, dass diese Base durch Condensation von 1 Molekül Chinaldin mit 1 Molekül Benzaldehyd entsteht nach der Gleichung:



	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	88.07	88.00	88.57	88.31 pCt.
H	5.79	5.81	5.88	5.63 «

Diese Base ist also ein Benzyldenichinaldin. Ihre Salze sind in kaltem Wasser sämmtlich schwer löslich. Das saure chromsaure Salz, welches sich durch besondere Schwerlöslichkeit, auch in siedenden

dem Wasser, auszeichnet und feine, röthlichgelbe Nadeln bildet, besitzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $(C_{17}H_{13}N)H_2Cr_2O_7 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
C	56.03	—	—	—	56.10 pCt.
H	4.87	—	—	—	4.54 »
Cr	—	14.45	14.53	14.38	14.46 »

Ganz dieselbe Base entsteht auch durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Chinaldin bei Gegenwart von Chlorzink.

Von Oxydationsmitteln wird Benzylidenchinaldin leicht angegriffen, wenn auch nicht so rasch wie das Chinolingelb. Beim Behandeln mit Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht wird ein Gemenge mehrerer Säuren erhalten, aus welchem durch oftmalige Krystallisation Paranitrobenzoësäure isolirt werden konnte. Bei der Oxydation der Base mit Chromsäure und Schwefelsäure wird Benzoësäure gebildet.

Aus Picolin wird durch Erhitzen mit Benzaldehyd und Chlorzink auf 200° ebenfalls leicht ein Condensationsprodukt erhalten, welches sich dem aus Chinaldin dargestellten vollkommen analog verhält. Reines Pyridin wird dagegen von Benzaldehyd nicht angegriffen. Es ist daher wahrscheinlich, dass auch bei diesen Reaktionen Wasserstoff der Methylgruppe austritt und dass dem Benzylidenchinaldin die Formel $C_9H_6N \text{---} CH:::CH \text{---} C_6H_5$ zukommt.

Eine mit dem Benzylidenchinaldin identische Verbindung ist in No. 13 dieser Berichte (S. 2007) von Wallach und Wüsten beschrieben worden; die Angaben dieser Herren über die Eigenschaften und die Zusammensetzung ihrer Base stimmen mit unseren Beobachtungen im Wesentlichen überein. Auch konnten wir durch Behandlung des Benzylidenchinaldins mit Brom leicht das von Wallach und Wüsten beschriebene Additionsprodukt erhalten. Nach ihrer Darstellung gewinnt es den Anschein, als hätten Wallach und Wüsten die Reaktionsfähigkeit des Chinaldins gegen Aldehyde ganz unabhängig von unseren Versuchen erkannt; sie stellten nämlich das Chinaldin nicht mittelst Aldehyd, sondern durch Erhitzen von Anilin mit Nitrobenzol, Schwefelsäure und Milchsäure dar, untersuchten das Verhalten des so gewonnenen Körpers gegen Aldehyde und wollen erst am Schluss ihrer Arbeit zur Erkenntniss seiner wahren Natur gekommen sein. Uns will es scheinen, dass die genannten Herren sich, wenn sie gewollt hätten, von der Identität ihrer Base mit dem Chinaldin wohl früher hätten überzeugen können. Bei dem bekannten Verhalten der Milchsäure gegen Schwefelsäure war doch von vornherein zu erwarten, dass man mit ihrer Hilfe aus Anilin dasselbe Produkt, wie mit Aldehyd gewinnen würde. Diesen Schluss haben Döbner

und v. Miller, nachdem sie das Chinaldin entdeckt hatten, alsbald gezogen, auch die Möglichkeit der technischen Darstellung des Chinaldins mittelst Milchsäure ist bereits vor längerer Zeit erwogen worden. Dass auch Wallach und Wüsten die Natur der aus Milchsäure entstehenden Base bereits vermutheten, bevor sie deren Einwirkung auf Aldehyde studirten, ergibt sich aus der Sicherheit, mit welcher sie die Zusammensetzung der Base aus dem Platingehalt ihres Platinsalzes ableiteten. Sie fanden 28.10 und 28.22 pCt. Platin, das Platinsalz der Base $C_{10}H_9N$ verlangt 28.33, das der Base $C_{10}H_{11}N$ 28.16, das der Base $C_{10}H_{13}N$ 28.01 pCt.¹⁾ u. s. w. Wenn also Wallach und Wüsten über die Natur ihrer Base anfangs im Unklaren gewesen wären, so hätten sie aus ihren Platinbestimmungen nicht gut einen Schluss auf deren Zusammensetzung ziehen können. Die Schlussweise, durch welche diese Herren ihre Base endlich als ein Methylchinolin erkannt haben wollen, ist besonders merkwürdig. Sie beschreiben das Benzylidenchinaldin und dessen Bromverbindung und fahren dann fort:

»Es ist mithin das Vorhandensein einer doppelten Kohlenstoffbindung in der Benzaldehydbase mehr als wahrscheinlich, eine solche könnte aber nur zu Stande kommen, wenn die Base $C_{10}H_9N$ eine Methylgruppe enthält. Damit drängt sich natürlich der Gedanke auf, dass die bei 246—247° siedende Base ein Methylchinolin ist und dass den beschriebenen Verbindungen die Formeln $(C_9H_6N)CH::=CH---C_6H_5$; $(C_9H_6N)CHBr---CHBrC_6H_5$ u. s. w. zukommen«.

Weshalb könnte denn eine doppelte Bindung nur zu Stande kommen, wenn die Base $C_{10}H_9N$ eine Methylgruppe enthält? Würde nicht hierzu das Vorhandensein einer Methylengruppe vollkommen genügen, und konnten den beschriebenen Verbindungen nicht ebensogut die Formeln $(C_9H_7N)C::=CHC_6H_5$; $(C_9H_7N)CBr---CHBrC_6H_5$ u. s. w. zukommen? Der Schluss, durch welchen Wallach und Wüsten das Vorkommen einer Methylgruppe in der Base $C_{10}H_9N$ ableiten, ist also ganz evident ein Trugschluss.

Wir bemerken zum Schluss, dass das Chinaldin und das Picolin auch mit andern Säureanhydriden, ferner mit Säureimiden, z. B. Phtalimid, und mit Säurechloriden, z. B. Benzoylchlorid, Condensationsprodukte liefern. Die Anzahl der auf diesem Wege darstellbaren Verbindungen ist eine sehr grosse, die Untersuchung der hauptsächlichsten Repräsentanten unter ihnen wird voraussichtlich noch längere Zeit in Anspruch nehmen. Wir dürfen aber wohl die Bitte aussprechen, dass das Studium dieser Condensationen vorläufig uns überlassen bleiben möge.

Berlin, October 1883.

¹⁾ Pt = 198.