

In analoger Weise habe ich durch Einwirkung von Anilin, Paratoluidin und β -Naphthylamin die am Stickstoff substituirten Pyrrolderivate gewonnen.

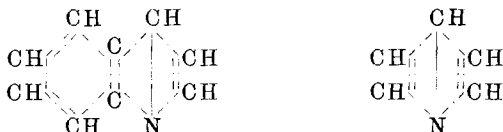
In ähnlicher Weise werden voraussichtlich alle primären Aminbasen auf den Diacetbernsteinsäureester reagieren. In ihrem gesammten Verhalten sind alle diese Produkte dem früher beschriebenen Dimethylpyrroldicarbonsäureester ausserordentlich ähnlich. Da die ausführliche Untersuchung dieser Körper wohl noch längere Zeit in Anspruch nehmen wird, so möchte ich mir durch diese kurze Notiz die ungestörte Bearbeitung dieses Capitels sichern.

617. Ludwig Knorr und Otto Antrick: Zur Constitutionsfrage des Chinolins.

[Aus dem Laboratorium der Universität Erlangen.]

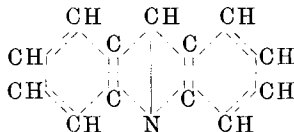
(Eingegangen am 12. December.)

Den älteren Formeln für Chinolin und Pyridin sind in neuerer Zeit bekanntlich die Formeln



entgegengestellt worden.

Dieselben unterscheiden sich von den älteren Formeln wesentlich darin, dass sie die Verkettung des Stickstoffs auch mit dem in Parastellung befindlichen Kohlenstoffatom ausdrücken. Sie stützen sich auf die von Riedel¹⁾ und Bernthsen²⁾ aufgestellte Acridinformel



sowie auf die Synthese des γ -Phenyllutidindicarbonsäureesters aus Benzaldehyd, Ammoniak und Acetessigester von A. Hantzsch³⁾.

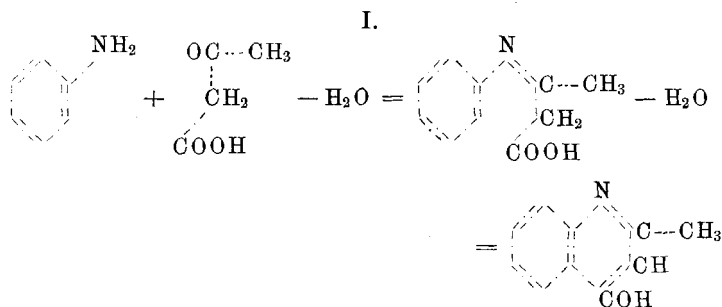
¹⁾ Diese Berichte XVI, 1609.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1802.

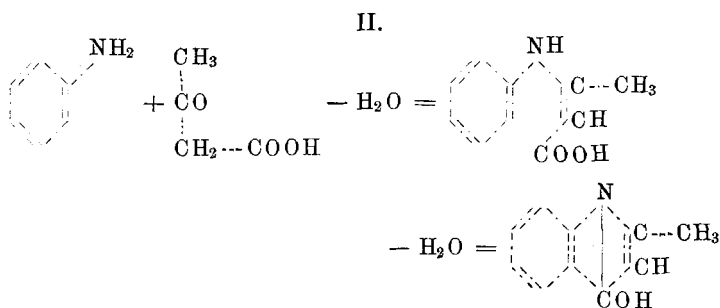
³⁾ Diese Berichte XVII, 1512.

Gegenüber diesen Gründen hat E. Fischer¹⁾ gezeigt, dass im reducirten Pyridin keine Neigung des Stickstoffs besteht, mit dem in Parastellung befindlichen Kohlenstoffatom in Bindung zu treten.

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns²⁾ eine Chinolinsynthese beschrieben, welche er vorläufig durch folgende Formulierung anschaulich gemacht hat:



Natürlich kann die Reaktion ebenso gut in anderem Sinne verlaufen und so zu einem Oxychinaldin führen, das der neueren Auffassung entsprechen würde:



Wir haben diese Reaktion nun eingehender studirt, in der Hoffnung, diese Frage entscheiden und damit eine Stütze für die eine oder die andere Chinolinformel gewinnen zu können.

Der Versuch hat gezeigt, dass die Synthese, wenigstens in der ersten Phase, nach dem unter II. gegebenen Schema verläuft.

Zunächst gelang uns der Nachweis einer doppelten Bindung zwischen dem α - und β -Kohlenstoffatom der Anilacetessigsäure. Dieselbe verbindet sich mit 2 Atomen Brom zu einem Dibromadditionsprodukt, welches in der Wärme in Bromwasserstoff und eine monobromsubstituirte Säure zerfällt. Aus der Mono-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1798.

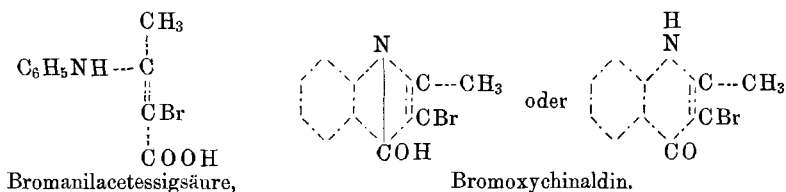
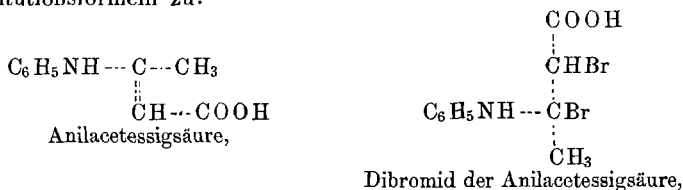
²⁾ Diese Berichte XVI, 2593; XVII, 540.

bromanilacetessigsäure lässt sich durch alkoholisches Kali leicht Bromwasserstoff abspalten, es kann sich also das Brom nur in der fetten Seitenkette, nicht im Benzolkern der gebromten Säure befinden.

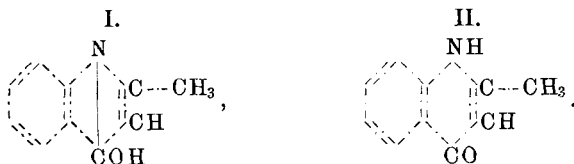
Unter dem Einflusse condensirender Mittel, am besten der concentrirten Schwefelsäure, verliert die Bromanilacetessigsäure Wasser und geht in ein bromirtes Oxychinaldin über. Das Brom muss in dieser Verbindung die Py₂-Stelle einnehmen, da die Py₁- und Py₃-Stellen durch Methyl und Sauerstoff besetzt sind.

Daraus lässt sich rückwärts schliessen, dass das Brom in der Bromanilacetessigsäure die α-Stelle einnimmt, dass also α- und β-Kohlenstoff in der Anilacetessigsäure doppelt gebunden sind, mithin diese Säure als Phenyl-β-amidocrotonsäure¹⁾ aufzufassen ist.

Den beschriebenen Produkten kommen demnach die folgenden Constitutionsformeln zu:



Für das γ-Oxychinaldin bleibt dann nur die Wahl zwischen den beiden folgenden Formeln:



Wie im Folgenden gezeigt werden soll, scheinen beide Formen, welche sich zu einander wie Lactim zu Lactam verhalten, zu exi-

¹⁾ Versuche zur Darstellung der Anilacetessigsäure durch Condensation von β-Chlorcrotonsäure mit Anilin sind bereits in Angriff genommen.

Das aus Acetessigester durch Einwirkung von Ammoniak gewonnene Produkt ist jedenfalls in analoger Weise zusammengesetzt und als β-Amidocrotonsäureester aufzufassen.

Knorr.

stiren. Wir bezeichnen dieselben wegen gewisser Analogien mit dem Indoxyl als

1) Py-1-Methylchinoxyl und 2) Py-1-Methylpseudochinoxyl.

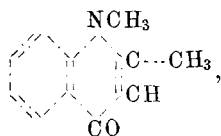
Das γ -Oxychinaldin scheint nach seinen wichtigsten Reaktionen das Py-1-Methylchinoxyl zu sein.

Salpetrige Säure, Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid bei 130°, Jodmethyl bei Temperaturen bis 180°, kochendes Hydrazin, Hydroxylamin in alkalischer und saurer Lösung sind ohne Einwirkung auf den Körper, wodurch das Vorhandensein einer Imido- und Carbonylgruppe in demselben äusserst unwahrscheinlich wird.

Für die Anwesenheit eines Hydroxyls in demselben spricht die grosse Aehnlichkeit des Körpers mit Carbostyryl, die Löslichkeit in Alkali, die quantitative Ueberführung in ein Monochlorchinaldin beim Zusammenschmelzen mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und die glatte Bildung von Chinaldin bei der Zinkstaubdestillation.

Für die Formel II. dagegen spricht nur das interessante Verhalten des γ -Oxychinaldins bei der Methylierung in alkalisch-alkoholischer Lösung.

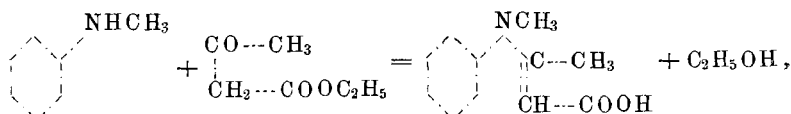
Während aus einem Oxychinaldin bei dieser Reaktion die Bildung eines Methyläthers zu erwarten war, entstand dabei ein Körper, dem ohne Zweifel die Constitution eines am Stickstoff methylieren Py-1-Methylpseudochinoxyls,

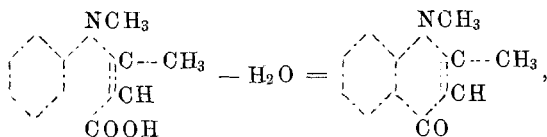


zukommt.

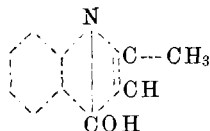
Schon die Beständigkeit des Körpers gegen 20 procentige Salzsäure, welche denselben bei Temperaturen selbst gegen 200° nicht angreift, machte es wahrscheinlich, dass er das Methyl nicht an Sauerstoff, sondern an Stickstoff gebunden enthalte.

Diese Vermuthung wurde zur Gewissheit, als es uns gelang denselben Körper durch Condensation von Methylanilin mit Acetessigäther unter denselben Umständen zu gewinnen, unter welchen das γ -Oxychinaldin aus Anilin und Acetessigester erhalten worden war. Diese Condensation kann nur nach folgendem Schema verlaufen:

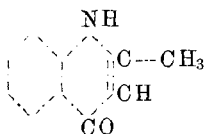




und muss zu dem am Stickstoff methylirten Py-1-Methylpseudochinoyl führen. Die Bildung dieses Körpers aus dem γ -Oxychinaldin kann nur durch den Uebergang der Lactimform



in die Lactamform



erklärt werden und setzt eine Bindung des Stickstoffs im γ -Oxychinaldin mit dem in Parastellung befindlichen Kohlenstoffatom voraus.

Sollte es gelingen, die oben für das γ -Oxychinaldin wahrscheinlich gemachte Lactimform durch weiteres experimentelles Material endgiltig zu beweisen, so wäre damit die Richtigkeit der neuen Chinolinformel ausserordentlich wahrscheinlich gemacht.

Das bis jetzt vorliegende Material halten wir indess bei der Wichtigkeit dieser Frage noch nicht für ausreichend, um schon heute zwischen den beiden für das γ -Oxychinaldin möglichen Formeln endgiltig zu entscheiden.

Im Folgenden geben wir kurz die experimentellen Belege zu dieser Arbeit:

Bromanilacetessigsäure.

Ein Molekül Anilacetessigsäure, in Chloroform gelöst, nimmt ein Molekül Brom unter Entfärbung auf. Die Lösung enthält offenbar das Dibromadditionsprodukt, welches wir bisher nicht isolirt haben. Erwärmt man nun diese Lösung bis auf den Siedepunkt des Chloroforms, so entweichen Ströme von Bromwasserstoff und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung der in Chloroform ziemlich schwer löslichen Bromanilacetessigsäure.

Zur Analyse wurde dieselbe aus Weingeist umkrystallisirt; wir erhielten so perlmutterglänzende Blättchen, die bei 138° unter Zer-

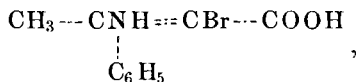
setzung schmelzen. In vacuo, über Schwefelsäure getrocknet, haben sie die Zusammensetzung: $C_{10}H_{10}NO_2Br$.

	Gefunden	Berechnet
C	46.97	46.87 pCt.
H	4.02	3.9 »
Br ¹⁾	32.94	31.25 »
N	5.45	5.47 »

Die Bromanilacetessigsäure ist in Wasser, Chloroform und Aether schwer löslich; leicht löst sie sich in heissem Alkohol und in alkalischen Flüssigkeiten.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird sie in eine bromfreie Säure verwandelt; sie enthält also das Brom in der fetten Seitenkette, nicht im Benzolkern.

Wie schon oben angegeben, besitzt der Körper die Constitution:



ist also als α -Bromphenyl- β -amidocrotonsäure aufzufassen.

Unter dem Einflusse condensirender Mittel spaltet die Bromanilacetessigsäure Wasser ab, indem sie in ein gebromtes Oxychinaldin in Py-1 Methyl-2 Brom-3 Oxychinolin übergeht.

Zur Darstellung dieses Produkts wurde die Bromanilacetessigsäure mehrere Stunden in der Kälte mit concentrirter Schwefelsäure digerirt. Beim Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser schied sich ein Körper in weissen Flocken aus, welcher mit dem γ -Oxychinaldin die grösste Aehnlichkeit zeigte.

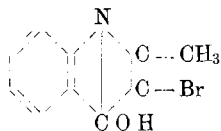
Er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform; löslich in Alkalien und Säuren. Aus Alkohol wurde er in feinen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln erhalten, die bei ca. 258^o schmolzen und bei der Analyse die für die Formel $C_{10}H_8NOBr$ berechneten Werthe ergaben:

	Gefunden	Berechnet
C	50.37	50.42 pCt.
H	3.58	3.36 »
Br	34.89	33.61 »
N	5.8	5.88 »

Beim Kochen mit alkoholischem Kali verliert der Körper allmählich sein Brom.

¹⁾ Beim Glühen des Bromids mit Kalk destillirt Anilin in die Vorlage über, welches durch die bekannten Reaktionen als solches charakterisirt wurde.

Wie oben angegeben, muss demselben wahrscheinlich folgende Constitutionsformel:



zugeschrieben werden.

Az¹⁾-Methyl-Py-1 Methyl-Pseudochinoxyl.

Dieser Körper wurde, wie oben schon angeführt, auf zwei verschiedenen Wegen gewonnen; einmal durch Condensation von Monomethylanilin und Acetessigester, dann auch durch Methylierung des γ -Oxychinaldins in alkalischer Lösung.

1) Darstellung aus Methylanilin.

Aequivalente Mengen Acetessigester und Anilin wurden 8 Stunden lang im Rohr auf 150° erhitzt, das Reaktionsprodukt in concentrirte Schwefelsäure eingetragen und längere Zeit damit digerirt; die schwefelsaure Lösung wurde hierauf auf Eis gegossen und mit Alkali übersättigt, wodurch sich ein braun gefärbtes Oel abschied, das zum grössten Theil aus unverändertem Monomethylanilin bestand und durch Destillation mit Wasserdampf von der alkalischen Mutterlauge getrennt wurde. Die Letztere schied nach dem Erkalten reichliche Mengen feiner zarter Nadeln ab, welche filtrirt, mit Wasser gewaschen und aus Aether umkrystallisirt wurden.

Das so gereinigte Produkt besass über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung: C₁₁H₁₁NO.

	Gefunden	Berechnet
C	76.41	76.3 pCt.
H	6.51	6.36 »
N	8.21	8.09 »

2) Darstellung aus γ -Oxychinaldin.

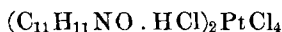
γ -Oxychinaldin wurde mit überschüssigem Jodmethyl und einem Aequivalent Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung mehrere Stunden am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gekocht. Nach dem Wegkochen des Alkohols schied sich auf Zusatz von verdünntem Alkali des Dimethylpseudochinoxyl als farbloses Oel ab. Durch Behandlung mit Wasserdampf wurde es von einer ganz geringen Menge eines leicht flüchtigen, aromatisch riechenden Oels befreit, welches wahrscheinlich den wahren Methyläther des γ -Oxychinaldins darstellt.

¹⁾ Die am Stickstoff des Chinolins befindlichen Gruppen wollen wir in der Folge stets durch das Symbol »Az« bezeichnen. Vergl. die Nomenclatur der Chinizinderivate. Diese Berichte XVII, 2036.

Nach dem Erkalten der alkalischen Flüssigkeit krystallisirt das Dimethylpseudochinoxyl in feinen Nadeln, welche mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Aether stimmte es in seinen Eigenschaften und der Zusammensetzung mit dem nach der ersten Methode gewonnenen Produkte völlig überein.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}NO$
C	76.23	76.3 pCt.
H	6.38	6.36 »
N	8.04	8.09 »

Die nach beiden Methoden gewonnenen Produkte schmolzen an demselben Thermometer gleichzeitig bei 132° , sie destilliren vorsichtig erhitzt unzersetzt und besitzen dieselben Löslichkeitsverhältnisse und dieselbe Krystallform. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Säuren, löslich in Aether und Wasser; unlöslich in Alkalien, durch welche sie aus der wässrigen Lösung gefällt werden. Ihre Chromate, sowie die Gold- und Platindoppelsalze zeigen genau die nämliche Krystallform. Die letzteren krystallisiren aus verdünnter Salzsäure in feinen Nadeln, die den Schmelzpunkt 215° und die Zusammensetzung:



besitzen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Pt	25.6	25.78	25.79 pCt.

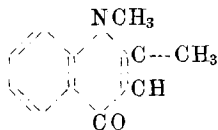
Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und heisser, verdünnter Salzsäure; jedoch scheinen sie bei der Behandlung mit Wasser Veränderung zu erleiden, indem die orange gefärbten Nadeln in hellgelbe übergehen.

Beim Erhitzen mit 20 pCt. Salzsäure auf $180 - 200^{\circ}$ bleibt das Dimethylpseudochinoxyl unverändert, ein Zeichen, dass das Methyl am Stickstoff gebunden ist.

Bei der Einwirkung von Bromwasser liefert dasselbe ein in weissen Nadeln krystallisirendes Bromsubstitutionsprodukt.

In seinem ganzen Verhalten zeigt der Körper die grösste Aehnlichkeit mit dem Methylpseudolutidostyryl von Hantzsch¹⁾, sowie mit dem von Lieben und Haitinger²⁾ erhaltenen methylieren Oxypyridin.

Wie oben ausgeführt, besitzt er die folgende Constitution:



¹⁾ Diese Berichte XVII, 1019.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1507.

Py-1 Methyl-3 Chlorchinolin.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde das γ -Oxychinaldin mit der anderthalbfachen Menge Phosphorpentachlorid gemischt und unter Zusatz von wenig Phosphoroxychlorid im Oelbad auf 135 — 140° erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung beendet war. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmasse in Wasser gegossen und mit Alkali neutralisirt; hierdurch schied sich das gebildete Chlorid als erstarrendes Oel aus, welches durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in feinen, verfilzten Nadeln, welche in vacuo getrocknet die Zusammensetzung $C_{10}H_8NCl$ zeigten.

	Gefunden	Berechnet
C	67.58	67.6 pCt.
H	4.36	4.5 »
Cl	21.00	20.0 »

Das Py-1 Methyl-3 Chlorchinolin ist fast unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform und Aether; es schmilzt bei 59°, siedet gegen 290° unzersetzt und liefert ein schneeweisses, strahlig krystallisirendes Destillat. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig und besitzt einen stechenden, zum Niesen reizenden und an Chinaldin erinnernden Geruch. In Säuren löst es sich leicht und giebt ein in gut ausgebildeten Würfeln krystallisirendes Platindoppelsalz.

Schon beim Kochen mit alkoholischem Kali wird dem Chlorid das Chlor entzogen; diese Leichtigkeit, das Chlor gegen andere Gruppen auszutauschen, scheint also nicht für das Py-1 Chlorchinolin allein charakteristisch zu sein.

Versuch zum Nachweis einer Imidogruppe in
 γ -Oxychinaldin.

Um zwischen den beiden oben angeführten Formeln für das γ -Oxychinaldin, dem Methylchinoxyl und dem Methylpseudochinoxyl, zu entscheiden, haben wir versucht, in diesem Körper eine Imidogruppe nachzuweisen, jedoch mit negativem Resultat. Dasselbe wird, wie schon erwähnt, durch Jodmethyl selbst bei Temperaturen bis 180° nicht angegriffen; ebenso wenig wirkt salpetrige Säure darauf ein. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, desgleichen beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr auf 125° wird es nicht verändert.

Ebenso wenig gelang der Nachweis einer Carbonylgruppe, da das γ -Oxychinaldin beim andauernden Kochen mit Phenylhydrazin und ebenso bei der Einwirkung von Hydroxylamin unverändert bleibt.

Demnach ist das γ -Oxychinaldin wohl als Py-1 Methylchinoxyl, nicht als Py-1 Methylpseudochinoxyl anzusprechen.

Zur Entscheidung dieser Frage sind weitere Versuche bereits in Angriff genommen.

Das im Vorhergehenden beschriebene, merkwürdige Verhalten des γ -Oxychinaldins bei der Methylierung mit Jodmethyl und Kali, welches ihm eine besondere Stellung unter den bekannten Chinolinderivaten anweist, findet Analogie in dem Verhalten einiger in jüngster Zeit dargestellter Pyridinverbindungen.

Diese Analogie wird am besten aus einer tabellarischen Zusammenstellung dieser Körper mit dem γ -Oxychinaldin hervorgehen:

1. Oxypyridin, C_5H_4NOH . (Lieben und Haitinger.) ¹⁾ (Bildung: aus Ammoniak und Chelidonsäure.)	Liefern bei der Behandlung mit Jodmethyl und Kali	Methylirtes Oxypyridin, C_6H_7ON . (Bildung: aus Methylamin und Chelidonsäure.)
2. Oxynicotinsäure, $C_5H_3(CO_2H)NOH$. (v. Pechmann.) ²⁾ (Bildung: aus Ammoniak und Cumalinsäure.)	die entsprechenden methylylirten Derivate.	Methoxynicotinsäure, $C_6H_6(CO_2H)NO$. ³⁾ (Bildung: aus Methylamin und Cumalinsäure.)
3. γ -Oxychinaldin, $C_{10}H_8NOH$. (Bildung: aus Anilin und Acetessigsäure.)		Azmethyl, Py-1Methylpseudochinoxyl, $C_{11}H_{11}NO$. (Bildung: aus Methylamin und Acetessigsäure.)

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1507.

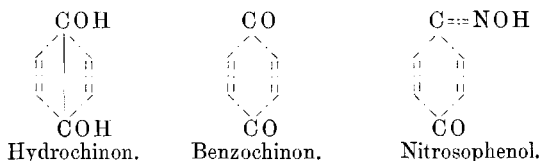
²⁾ Diese Berichte XVII, 2384.

³⁾ Diese von v. Pechmann als Methyläther der Oxynicotinsäure angesprochene Verbindung enthält ohne Zweifel ebenfalls das Methyl an Stickstoff gebunden, indem die Annahme einer Wanderung des Methyls vom Stickstoff zum Sauerstoff bei der so glatten Bildung des Körpers aus Methylamin und Cumalinsäureester wohl unzulässig ist. Man ist hier wohl ebenfalls gezwungen, die Oxynicotinsäure als Lactam der Cumalaminsäure aufzufassen, oder die Umlagerung des Lactams in dieses Lactam bei der Methylierung mit Jodmethyl und Kali anzunehmen.

Zu der Reihe der methylyrten Derivate in dieser Tabelle scheint ferner das von Hantzsch ¹⁾ dargestellte Methylpseudolutidostyryl zu gehören, das in seinem ganzen Verhalten diesen Körpern, namentlich dem methylyrten Oxypyridin von Lieben und Haitinger überaus nahe steht.

Bei dem so analogen Verhalten dieser Pyridinderivate drängt sich die Vermuthung auf, es möchten alle diese Körper gleich constituirt sein, also den Sauerstoff in der Parastellung zum Stickstoff enthalten. Dagegen haben v. Pechmann und Hantzsch die Ansicht ausgesprochen, dass in ihren Produkten der Sauerstoff die Orthostellung zum Stickstoff einnehme, eine Ansicht, die indess bis jetzt keineswegs experimentell bewiesen ist. Sollte das Experiment diese Auffassung bestätigen, so wäre es im höchsten Grade auffallend, dass γ -Oxychinaldin und Carbostyryl bei der Methylyrung ein so völlig verschiedenes Verhalten zeigen.

Zum Schlusse möchten wir noch auf eine gewisse Analogie des Chinoxyls und Pseudochinoxyls mit Hydrochinon und Chinon hinweisen. Auch bei diesen Körpern ist man gezwungen Umlagerungen anzunehmen, welche sich am besten aus der Lösung einer Bindung zwischen den in Parastellung befindlichen Kohlenstoffatomen erklären lassen.



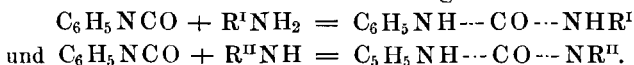
Diese Arbeit wird fortgesetzt.

618. B. Kühn: Ueber die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Amidverbindungen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXIII.]

(Eingegangen am 13. December.)

Bekanntlich reagirt Phenylisocyanat oder Carbanil mit primären und secundären Aminen in der Weise, dass Additionsprodukte entstehen, welche als substituirte Harnstoffe aufzufassen sind. Wenn $R^I NH_2$ und $R^{II} NH$ ein primäres und ein secundäres Amin vorstellen, so verläuft die Reaction nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte XVII, 1019.