

522. Feodor Just: Synthesen in der Chinolinreihe.

[Erste Abhandlung.]

(Eingegangen am 12. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber eine neue Methode zur Darstellung von an beliebiger Stelle, sowohl des Pyridin- als auch des Benzolkernes, durch beliebige Radicale substituirtten Chinolinderivaten.

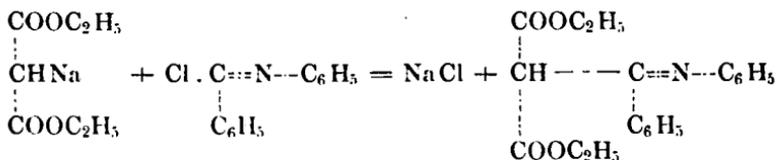
Von den mit der Zeit bekannt gewordenen Methoden zur synthetischen Gewinnung von Chinolinderivaten haben namentlich die Synthesen von Skraup, von Friedländer und Göhring, ferner die von Doebner und v. Miller und die von Knorr insofern besondere Wichtigkeit erlangt, als sie gestatten, zu an gewissen Orten substituirtten Chinolinderivaten zu gelangen. Keine einzige aber der bisher bekannten Reactionen, welche die Bildung von Körpern der Chinolinreihe vermitteln, hat sich einer so allgemeinen Anwendung für fähig erwiesen, dass man mit ihrer Hülfe ein an beliebiger Stelle, sowohl des Pyridin- als auch des Benzolkernes, beliebig substituirtes Chinolinderivat erzeugen könnte.

Es dürfte deshalb ein Verfahren, das dieser Forderung im vollsten Maasse gerecht zu werden verspricht, einigen Fortschritt bringen.

Dieses Verfahren lehnt sich an eine Arbeit an, über die der Verfasser dieser Abhandlung unter dem Titel: »Ueber eine neue Methode zur Einführung stickstoffhaltiger Radicale in den Malonsäureester und Acetessigester«¹⁾ vor einiger Zeit vorläufige Mittheilung machte und über die speciellere Angaben in einem Aufsätze: »Ueber die Producte der Reaction zwischen Benzanilidimidchlorid und Natriummalonsäureester«²⁾ beigebracht worden sind.

Aus Imidchloriden einerseits und den Natriumverbindungen der Malonsäureester bezüglich Acetessigester andererseits lassen sich, wie an den citirten Orten zur Genüge dargethan worden ist, mit Leichtigkeit prächtig krystallisirende Verbindungen erhalten, welche durch einfaches Erhitzen in vollkommen glatter und eleganter Weise in Chinolinderivate übergeführt werden können.

Ich exemplificire auf den aus Benzanilidimidchlorid und Natrium malonsäureester im Sinne des Schemas:



entstehenden Anilbenzenylmalonsäureester vom Schmelzpunkt 75°.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 319.

²⁾ Siehe die vorhergehende Abhandlung.

Wird dieser Ester in einem Fractionskölbchen erhitzt, so schmelzen die Krystalle erst ruhig zu einer klaren Flüssigkeit. Sobald die Temperatur auf etwa 150° gestiegen ist, beginnt die Masse stark aufzuwallen und in der Vorlage sammelt sich eine farblose Flüssigkeit an, die durch Geruch und Siedepunkt als Aethylalkohol sich documentirt, während der Kolbeninhalt zu einem harten, farblosen, krystallinischen Kuchen erstarrt.

Die Reaction ist in wenigen Augenblicken vollendet. Durch Auskochen mit Alkohol, in welchem das entstandene Product nur äusserst schwer löslich ist, erhält man dasselbe direct analysenrein. Es zeigt den Schmelzpunkt 262°, der sich auch durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol nicht erhöhen lässt. Beide Producte, sowohl das aus Alkohol umkrystallisirte, als auch das direct erhaltene, liefern die gleichen analytischen Ergebnisse.

Bei der Elementaranalyse wurden für das im Vacuum getrocknete, umkrystallisirte Product folgende Zahlen erhalten:

I. Substanz 0.1162 g, CO₂ 0.3160 g, H₂O 0.0562 g,

II. » 0.1003 g, CO₂ 0.2710 g, H₂O 0.0482 g,

während für das nicht umkrystallisirte Product gefunden wurde:

III. Substanz 0.1252 g, CO₂ 0.3384 g, H₂O 0.0600 g.

Die Stickstoffbestimmungen fielen aus wie folgt:

IV. (Für das umkrystallisirte Product.) 0.1293 g Substanz lieferten 5.6 ccm Stickstoff bei 14° und 743 mm Barometerstand;

V. (Für das nicht umkrystallisirte Product.) 0.4280 g Substanz gaben 18.0 ccm Stickstoff bei 6° und 733 mm Barometerstand.

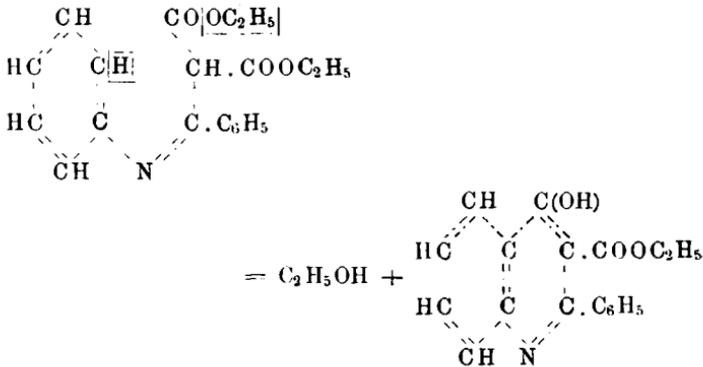
	Ber. für C ₁₈ H ₁₅ NO ₃	I.	II.	Gefunden III.	IV.	V.	
C	73.72	74.04	73.69	73.71	—	—	pCt.
H	5.12	5.37	5.34	5.32	—	—	»
N	4.78	—	—	—	4.98	4.94	»

Es lässt sich demnach die Reaction durch die folgende Gleichung ausdrücken:



Es war zu vermuthen, dass, ähnlich wie bei der Synthese von Chinolinderivaten aus Acetessigester und Anilin von Knorr, oder wie bei den Isatinsynthesen aus Dichloressigsäure und Anilin von P. J. Meyer, oder endlich wie bei der α -Naphtolbildung aus der Phenylisokrotonsäure, die Condensation in der Weise sich vollzogen habe, dass eines der beiden Carboxäthyle des Anilbenzenyl-Malonsäureesters in die Orthostellung des direct mit Stickstoff in Bindung

stehenden Benzolkernes unter Eliminirung der Elemente eines Moleküls Alkohol eingegriffen habe



unter Erzeugung des Aethylesters der β -Carbonsäure des α -Phenyl- γ -Oxychinolins.

Dass dem in der That so ist, erhellt schon aus dem ganzen Verhalten des Körpers $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3$, der in allen seinen Eigenschaften den vollkommenen Charakter der Chinolinderivate trägt. Er ist in Aether und Wasser unlöslich, etwas löslich ist er in viel heissem Weingeist. Er löst sich leicht in starker Salzsäure unter Bildung eines gut krystallisirenden Salzes. Die Lösung des salzsauren Salzes in überschüssiger Säure liefert mit Platinchlorid einen in gelben Nadeln ausfallenden Niederschlag.

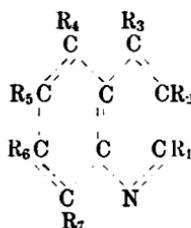
Zudem erhebt die leichte Ueberführbarkeit des Condensationsproductes in α -Phenylchinolin die oben ausgesprochene Vermuthung über jeden Zweifel.

Mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf circa 120° erhitzt, wird der Ester unter Bildung von Chloräthyl zu einer Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ mit dem Schmelzpunkt 232° verseift, welche durch Erhitzen in ein Molekül Kohlensäure und in ein Oxychinolin gespalten werden kann, das beim Destilliren mit Zinkstaub dasselbe α -Phenylchinolin vom Schmelzpunkt 84° liefert, welches von anderen Forschern¹⁾ auf anderen Wegen bereits dargestellt worden ist.

Es ist unschwer einzusehen, in welch' umfangreichem Maasse die

¹⁾ Grimaux, Compt. rend. 1883, 584. Doebner und v. Miller, diese Berichte XVI, 1664. Friedlaender und Göhring, diese Berichte XVI, 1836.

neue Synthese sich verwerthen lassen wird. Denn bezeichnet man die einzelnen Stellen des Chinolinkernes wie folgt:



so kann für R_1 irgend ein Radikal eingeschoben werden, wenn man anstatt des Benzanilidimidchlorids, das Acetanilidimidchlorid oder irgend ein anderes Anilidimidchlorid in Anwendung bringt.

R_2 kann durch irgend welche Reste in der Weise substituiert werden, dass man substituierte Malonsäureester resp. Acetessigester zur Verwendung gelangen lässt.

R_4 , R_5 , R_6 und R_7 können dadurch substituiert werden, dass man anstatt des Benzanilidimidchlorids z. B. Benz-(ortho, meta, oder para-)toluidimidchlorid verwendet oder überhaupt irgend ein ortho-, meta- oder para- substituiertes Anilidimidchlorid.

R_3 endlich wird, wie wegen der leichten Beweglichkeit des Hydroxyls in der γ -Stellung des γ -Oxychinaldins vermuthet werden darf, jedenfalls auch durch Radicale substituiert werden können.

Es sind umfassende Arbeiten im Gange, welche die allgemeine Anwendbarkeit der neuen Methode nach allen Richtungen hin prüfen sollen. Ich hoffe bald weitere Mittheilungen darüber machen zu können.

Herrn Dr. Reinhard Klopsch, der mir bei diesen Untersuchungen mit grossem Eifer behülflich ist, sage ich hiermit meinen besten Dank.

Chemisches Laboratorium des Herrn Prof. Dr. J. Wislicenus
in Leipzig.