

Malon-*m*-toluidsäure,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_2\text{COOH}$ . Die Säure scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung als Oel ab, das zu grossen, glänzenden, bei 99—101° schmelzenden Blättern erstarrt. Die Malon-*m*-toluidsäure zersetzt sich, zum Unterschied von ihren Isomeren, erst bei einer oberhalb des Schmelzpunktes liegenden Temperatur.

Analyse:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$	Gefunden
C 62.17	62.23 pCt.
H 5.69	5.65 »

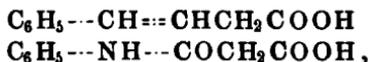
Kiel, im Juni 1885.

**580. L. Rügheimer: Ueber die Bildung von Chinolinderivaten bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf die malonsauren Salze primärer aromatischer Basen.**

[Aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 9. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im März v. J. berichtete ich über eine Synthese von Chinolin-abkömmlingen durch Behandeln der im Ammoniakrest durch aromatische Radicale substituirten Malonamidsäuren, Säuren von der Art der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen, mit Phosphor-pentachlorid. Die Versuche zur Herstellung solcher Säuren, um von ihnen ausgehend zu Chinolinderivaten zu gelangen, sind bereits viel früher begonnen. Leider war ich s. Z. durch Krankheit verhindert, diese Untersuchungen in erwünschter Weise zu fördern. Anstoss zur Aufnahme derselben gab die interessante Beobachtung von Fittig und Erdmann, dass sich Phenylisocrotonsäure in glatter Weise in  $\alpha$ -Naphтол überführen lässt<sup>1)</sup>. Vergleicht man die Formeln der Phenylisocrotonsäure und der Malonanilidsäure,



so sieht man, dass, wenn es gelingt, in der letztgenannten Säure doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff herbeizuführen, man zu einem Körper von solcher Constitution gelangt, dass man an-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 43.



bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Malonanilidsäure und deren Homologen in der That im Grossen und Ganzen in der oben auseinandergesetzten Weise verläuft.

Wir haben unser Augenmerk auf das Vorhandensein von Oxychinolinen unter den Producten der Reaction gerichtet, welche, wenn obige Vorstellung über den Verlauf des fraglichen Processes richtig war, vor der Bildung der gechlorten Chinoline als Zwischenproducte auftreten mussten.

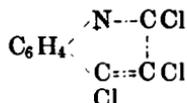
Wir konnten in der That Körper von den Eigenschaften gechlorter  $\gamma$ -Oxychinoline unter den Producten der in Rede stehenden Condensation bei allen bis jetzt eingehender studirten Processen, d. i. unter den Producten der Condensation zwischen Anilin, Para- und Orthotoluidin einerseits und Malonsäure andererseits, auffinden. Indessen tritt die Bildung von Oxychinolinen bei der Condensation zwischen Anilin und Malonsäure und *p*-Toluidin und Malonsäure, wenigstens bei den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen, in dem Maasse zurück und ist die Reindarstellung derselben mit so grossen Verlusten verknüpft, dass wir auf eine Untersuchung derselben verzichteten. Dagegen tritt unter denselben Bedingungen bei der Condensation zwischen Orthotoluidin und Malonsäure die Bildung des Trichlortholuchinolins zurück und statt dessen erhält man Dichlor- $\gamma$ -oxytoluchinolin,  $\overset{\circ}{\text{C}}\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{Cl}_2(\overset{\gamma}{\text{O}}\text{H})$ , in grösserer Menge, so dass wir dasselbe einem hinreichend eingehenden Studium unterwerfen konnten (vergl. die folgende Abhandlung).

Bedenkt man, dass Phosphorpentachlorid auf die Salze der Aminbasen zunächst unter Bildung der Amide einwirkt, so lag es nahe, den Versuch zu machen, unter Umgehung der vorherigen Herstellung der Malonamidsäuren (wie ich die Säuren kurz nennen will) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die sauren malonsauren Salze der Aminbasen zu denselben Chinolinabkömmlingen zu gelangen.

In der That ist Phosphorpentachlorid befähigt, auch die sauren malonsauren Salze primärer aromatischer Aminbasen zu Abkömmlingen des Chinolins zu condensiren. Allerdings tritt in diesem Falle die Bildung von anderen Producten in weit stärkerem Grade hervor, als bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die entsprechenden Malonamidsäuren. Da indessen die Ausbeute bei Herstellung der letzteren, Dank ihrer leichten Zersetzlichkeit, durchaus nicht als befriedigend bezeichnet werden kann, so erscheint die Benutzung der malonsauren Aminbasen als Ausgangsmaterial trotzdem vortheilhafter.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Malonamidsäuren, resp. die malonsauren Salze primärer aromatischer Aminbasen tritt ein Chloratom mehr in die entstehenden Chinolinverbindungen ein,

als man nach den obigen Auseinandersetzungen erwarten sollte. Die Annahme ist gewiss nicht unberechtigt, dass das fragliche Chloratom in  $\beta$ -Stellung im Pyridinring steht und sein Eintritt in der Weise zu erklären ist, dass vor der Ringschliessung ein Wasserstoffatom der Methylengruppe der Malonsäure, resp. Malonamidsäure durch Chlor substituirt wird, so dass also dem aus malonsaurem Anilin bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehenden Trichlorchinolin — es sei dieses hier als Beispiel gewählt — die Constitution



zukommen würde.

Für die gemachte Annahme spricht die Thatsache, dass wir bei der fraglichen Reaction neben den Chinilinkörpern immer das Auftreten gewisser Abkömmlinge der Dichloressigsäure in beträchtlicher Menge beobachten konnten. So bilden sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf malonsaures Anilin Dichloracetanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCHCl}_2$ , auf die malonsauren Toluidine die entsprechenden Dichloracettoluide, also Körper, deren Auftreten doch wohl nur in der Weise erklärt werden kann, dass unter dem Einfluss von Phosphorchlorid beide Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Chlor ersetzt werden und nachträglich Kohlensäureabspaltung stattfindet.

Meine Bemühungen, die Stellung des fraglichen Chloratoms mit voller Sicherheit nachzuweisen, haben bis jetzt nicht zum Resultat geführt. Auf tartronsaures Anilin wirkt Phosphorpentachlorid unter Bildung von Dichloracetanilid ein; Trichlorchinolin entsteht bei diesem Prozesse nicht. Auch haben wir verschiedene der von uns erhaltenen Chinolinkörper der Oxydation unterworfen, in der Hoffnung, zu Producten zu gelangen, welche über die Stellung des fraglichen Chloratoms Auskunft geben, ohne zum gewünschten Ziele zu gelangen. Indessen sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass wir mehrfach bei den in Rede stehenden Reactionen das Auftreten von zweifach im Pyridinring substituirten Chinolinen neben den dreifach substituirten beobachtet haben; doch sind die Bedingungen, unter denen sich die ersteren bilden, noch nicht festgestellt.

Kiel, im October 1885.