

664. W. v. Miller und J. Spady: Ueber Chinolin-(Py)-
(α)-acrylsäure.

(Eingegangen am 28. December.)

Vor mehreren Wochen hat der eine von uns mit Hrn. Kinkelin eine *p*-Chinaldinacrylsäure beschrieben, welche den Acrylsäurerest im Benzolkern enthielt.

In dieser Abhandlung ist auch in Kürze erwähnt, dass es uns gelungen ist, eine Chinolinacrylsäure darzustellen, bei welcher der Acrylsäurerest im Pyridinkern und zwar in der α -Stellung angelagert ist. Durch Oxydation dieser Säure mit übermangansaurem Kali entstand ein Körper, der alle Eigenschaften eines Aldehyds zeigte und demnach als Chinolin-(Py)-(α)-aldehyd angesprochen werden konnte. Ausführliche Untersuchungen, die wir seitdem angestellt haben, bestätigten unsere früheren vorläufigen Angaben und führten zur genaueren Charakterisirung der erwähnten Verbindungen. Zur Darstellung der Chinolin(α)acrylsäure konnte der Weg eingeschlagen werden, welcher Jacobsen und Reimer¹⁾ zu ihren Chinophtalonen geführt hat. Die Reactionsfähigkeit der Methylgruppe des Chinaldins erlaubt es ja, Aldehyde der aromatischen Reihe direct mit Chinaldin zu condensiren. Wenn es gelang, was bisher noch nicht versucht worden ist, auch Aldehyde der Fettreihe mit Chinaldin zu condensiren, so war in der Einwirkung von Glyoxylsäure auf Chinaldin direct der Weg gegeben, um zur Chinolinacrylsäure zu gelangen. Da nun Glyoxylsäure uns nicht gerade zur Verfügung stand, so versuchten wir zunächst, Chloral statt ihrer anzuwenden und durch Kochen mit kohlen-saurem Kalium in dem Condensationsproduct nachträglich das dreifach gechlorte Kohlenstoffatom in die Carboxylgruppe überzuführen.

Einwirkung von Chloral auf Chinaldin.

Bringt man Chinaldin und Chloral in ihren molekularen Verhältnissen zusammen, so bemerkt man schon in der Kälte eine Einwirkung. Das Gemisch erwärmt sich stark und wird theilweise fest; zur Vollendung der Reaction erhitzen wir etwa 8—10 Stunden auf dem Wasserbade. Erhitzen über Wasserbadtemperatur ist nicht thunlich, da schon bei 120° das Gemisch sich zu schwärzen beginnt. Das feste Reactionsproduct wird zerkleinert und mit wenig Alkohol gekocht. Hierbei geht ein grosser Theil einer zähflüssigen Masse in den Alkohol, während das gesuchte Condensationsproduct ziemlich rein zu-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2602; siehe auch Wallach und Wüsten, diese Berichte XVI, 2007; ferner Traub, diese Berichte XVI, 297.

rück bleibt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol werden farblose, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 144—145° erhalten.

Die Analyse dieser Krystalle weist auf eine Verbindung $C_{12}H_8NCl_3 + H_2O$ hin.

0.2863 g gaben 0.5226 g Kohlensäure und 0.0936 g Wasser.

0.3042 g gaben 13.8 ccm Stickstoff bei 20° t. und 717 mm B.

0.3644 g gaben 0.5402 g Chlorsilber.

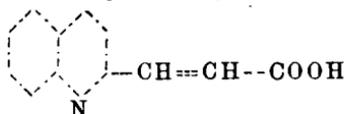
Berechnet		Gefunden		
für $C_{12}H_8NCl_3 + H_2O$		I.	II.	III.
C	49.63	49.69	—	— pCt.
H	3.45	3.63	—	— „
N	4.83	—	4.95	— „
Cl	36.62	—	—	36.70 „

Wie vorliegende Analyse zeigt, enthält die Verbindung ein Molekül Wasser, und es ist bisher nicht gelungen, dieses Wasser ohne tiefergehende Zersetzung der Substanz auszutreiben. Bis 140° tritt kein Gewichtsverlust ein, bei höherer Temperatur aber Zersetzung.

Wir lassen es vorläufig dahin gestellt, ob dieses Wassermolekül als Krystallwasser oder als sogenanntes Constitutionswasser aufzufassen ist.

Dieses Condensationsproduct ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter löslich in heissem Alkohol.

Chinolin-(Py)- α -acrylsäure.



Alkalien wirken in der Kälte auf das oben beschriebene Chlorproduct nicht ein, in der Wärme jedoch wird schon durch kohlen-saures Alkali das Chlor der Substanz vollständig entzogen und das dreifach gechlorte Methyl in Carboxyl übergeführt.

40 g des Chlorproducts wurden in einem geräumigen Kolben mit 600 g Wasser und 60 g wasserfreien kohlen-sauren Kaliums 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die hierbei entstandene Lösung wird auch bei längerem Kochen kaum gefärbt. Wenn nöthig, filtrirt man hierauf und neutralisirt vorsichtig mit Salzsäure. Ein Theil der Acrylsäure scheidet sich hierbei sofort ab, den Rest fällt man aus schwach ammoniakalischer Lösung mit Chlorbaryum.

Die so erhaltene Chinolinacrylsäure lässt sich am besten durch heissen Alkohol reinigen, wobei sie in Blättchen ausfällt. Die Verbindung ist wasserfrei und zeigt einen Zersetzungspunkt bei 190—195°.

Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die vermuthete Formel $C_{12}H_9NO_2$ stimmen.

0.1625 g gaben 0.4283 g Kohlensäure und 0.0732 g Wasser.

0.1427 g gaben 10 ccm Stickstoff bei 18° t. und 710 mm B.

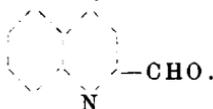
Ber. für $C_{12}H_9NO_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	72.46	71.88	— pCt.
H	4.50	5.01	— „
N	7.04	—	7.55 „

Die Säure hat saure und basische Eigenschaften. Das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen Nadeln. Das Platinchloriddoppelsalz in Prismen.

Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und fällt daraus in warzenförmig gruppirten, feinen Nadeln.

Als ungesättigte Verbindung erweist sich die Säure durch die Bildung eines Bromadditionsproducts, dessen genaue Analyse noch aussteht.

Chinolin-(Py)- α -aldehyd,



A. Einhorn hat sich (letztes Heft dieser Berichte p. 3144) vergeblich bemüht, vom Chinaldin ausgehend, durch die Etard'sche Reaction zum Chinolin-(Py)-(α)-aldehyd zu gelangen. Diesen Aldehyd erhält man indess leicht, wenn man die oben beschriebene Chinolin-acrylsäure mit übermangansaurem Kalium oxydirt. Es wurde hierbei genau so verfahren, wie es in der schon einmal citirten Abhandlung »über Parachinaldinacrylsäure« angegeben ist. Der gesuchte Aldehyd scheidet sich indess hier aus der Benzollösung nicht sofort krystallisirt ab. Er hinterbleibt anfangs als Oel, das jedoch beim Rühren oder beim Stehen im Vacuum krystallinisch erstarrt.

Man reinigt den gewonnenen Aldehyd am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Petroleumäther und erhält ihn so in Tafelchen, welche nach den Untersuchungen des Hrn. Prof. Haushofer dem monoklinen System angehören dürften. Der Schmelzpunkt ergab sich bei 70—71°. — Der Körper ist leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Wasser und kaltem Petroleumäther. Aus heissem Petroleumäther krystallisirt er, wie erwähnt, am schönsten.

Die Analyse stellte es ausser Zweifel, dass ihm die Formel $C_{10}H_7NO$ zukommt.

0.2090 g gaben 17.5 ccm Stickstoff bei t. 16°, B. 723 mm.
 0.2540 g » 0.7140 g Kohlensäure und 0.1075 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_7NO$		Gefunden
C	76.43	76.66 pCt.
H	4.46	4.70 »
N	8.92	9.31 »

Die Aldehydnatur dieser Verbindung ergibt sich aus ihrer Reducionsfähigkeit gegen ammoniakalische Silberlösung.

Eine Phenylhydrazinverbindung liess sich leicht erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Phenylhydrazin und dem Aldehyd.

Die Verbindung fällt aus heissem Alkohol in gelben Blättchen aus, welche zwischen 195 und 198° schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{16}H_{13}N_3$		Gefunden
N	17.00	16.53 pCt.

Wir haben das Chloral mit gleich günstigem Erfolg auf Lepidin einwirken lassen und wollen diese Reaction auch auf β -Methylchinolin ausdehnen. Es ist auch wohl zweifellos, dass die Reaction ebenso bei den Methylpyridinen gelingen werde, und wir sind eben daran, Chloral auf Picoline einwirken zu lassen.

Statt Chloral wollen wir auch die Glyoxylsäure mit Chinaldin condensiren und endlich auch den Versuch machen, ob nicht auch ungechlorte Aldehyde der Fettreihe dieselbe Reaction eingehen. Unser Augenmerk richtet sich hierbei zunächst auf den Isobutylaldehyd, dem nach den Erfahrungen Lipp's¹⁾ eine ganz auffallende Aehnlichkeit mit Bittermandelöl zukommt.

Wir hoffen in Bälde weitere Mittheilungen machen zu können.

München, Laborat. d. königl. techn. Hochschule.

¹⁾ Lipp, Ann. Chem. Pharm. 205, 1; 211, 344.