

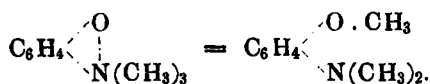
220. O. Fischer und C. A. Kohn: Ueber einige Derivate des B1-Oxychinolins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 20. April.)

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der früheren Untersuchungen über B1-Oxychinolin, welche in diesen Berichten von Bedall und O. Fischer¹⁾, sowie von O. Fischer und Renouf²⁾ veröffentlicht sind. Die Arbeit hatte hauptsächlich den Zweck, einen Beitrag zu dem eigenthümlichen Verhalten zu liefern, welches den Ammoniumbasen der Chinolinreihe eine besondere Stellung in der Wissenschaft anweist.

Während die Ammoniumverbindungen des Chinolins von den quaternären Basen der fetten und meisten aromatischen Verbindungen sich scharf unterscheiden, zeigen die Ammoniumverbindungen der reducirten Chinolinabkömmlinge ein normales Verhalten. Das von Feer und Königs³⁾ untersuchte Kairolinjodmethylat verhält sich durchaus wie die gewöhnlichen Ammoniumverbindungen. Wir fanden, dass auch die Jodalkyladditionsproducte des Oxychinolins sich normal verhalten, indem dieselben Ammoniumbasen liefern, die sich in nichts von den quaternären Verbindungen, deren Kenntniss man hauptsächlich A. W. Hofmann verdankt, unterscheiden.

Nur insofern wird die Behandlung der zu beschreibenden Verbindungen etwas complicirt, als die Jodalkylderivate des Kairins oder analog zusammengesetzter Körper mit freiem Hydroxyl im Benzolkern durch Erhitzen mit Aetzkali sich umlagern in tertiäre Alkyloxyderivate, indem die Alkylradicale, ähnlich wie bei den Additionsproducten von Alkyljodiden an Dimethylamidophenol⁴⁾, vom Stickstoff zum Hydroxyl wandern. So fand Griess bekanntlich, dass Trimethylphenolammonium durch Destillation den Methyläther des Dimethylamidophenols giebt. Griess drückt diese Umwandlung folgendermaassen aus:



Während aber eine solche Wanderung des Methyls von Ammonium-quaternärem Stickstoff zum Phenolhydroxyl bei den Versuchen von Griess nur in demselben Benzolkern statthat, zeigen unsere

¹⁾ Diese Berichte XIV, 442, 1366. 2570; XVI, 712.

²⁾ Diese Berichte XVII, 755.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2388.

⁴⁾ Griess, diese Berichte XIII, 246 und 647.

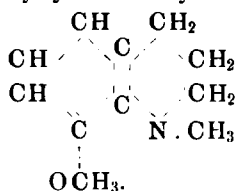
Versuche, dass die Alkylgruppen auch an das in einem anderen Ringe befindliche Hydroxyl zu wandern vermögen.

Oxyhydromethylchinolinjodmethylat, $C_{10}H_{13}NO \cdot CH_3J$.

Oxyhydromethylchinolin, welches aus dem salzsauren Salze beim Fällen mit kohlen saurem Natron gewonnen wurde, löst man in Holzgeist und erhitzt diese Lösung mit einem kleinen Ueberschusse von Jodmethyl während $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Entfernen des Holzgeistes und des überschüssigen Jodmethyls bleibt das Jodmethylat als eine krystallinische Masse zurück. Beim einmaligen Umkrystallisiren aus Holzgeist unter Zusatz von etwas Thierkohle wird es ganz rein in Form von weissen, zolllangen Prismen erhalten, die bei $215-216^\circ$ schmelzen. In Wasser sind sie leicht löslich, in Holzgeist und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme dagegen leicht löslich. Aether fällt die Verbindung aus der alkoholischen oder Holzgeistlösung in feinen, weissen Prismen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{13}NO \cdot CH_3J$
J	41.51	41.64 pCt.

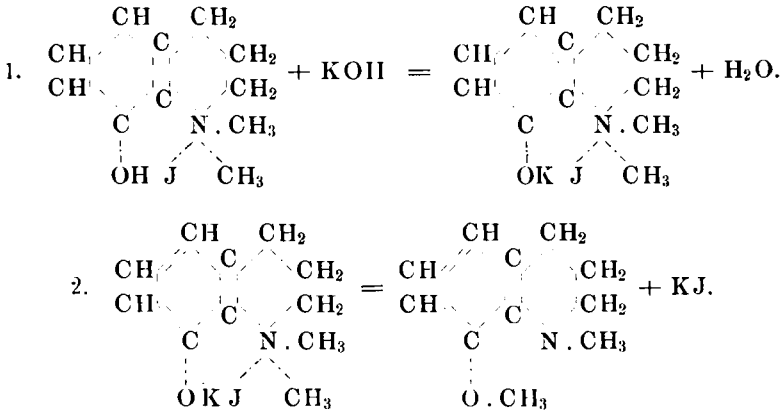
Methoxyhydromethylchinolin,



Oxyhydromethylchinolinjodmethylat, für sich erhitzt, destillirt fast vollständig unzersetzt, indem Jodmethyl nur in geringer Menge abgespalten wird. Durch Aetzkali aber wird ihm das Jod entzogen, wobei unter einer Atomumlagerung das Methoxyhydromethylchinolin sich bildet. Man verfährt am zweckmässigsten folgendermaassen: 10 g Oxyhydromethylchinolinjodmethylat werden mit 20 g Aetzkali innig gemischt und das Ganze in einer Retorte erhitzt. Nach kurzem Erwärmen schon tritt die Reaction ein, indem sich das Gemisch in zwei Schichten theilt, von denen die obere ölig ist und bei weiterem Erhitzen vollständig überdestillirt. Das Destillat wird zur Reinigung mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung gewaschen und über Aetzkali getrocknet. Nach dem Entfernen des Aethers bleibt das Product als ein hellgelbes Oel zurück, welches bei $256-258^\circ$ (uncorr.) unzersetzt destillirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{15}NO$
C	74.16	74.58 pCt.
H	8.48	8.47 »

Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. des angewandten Jodmethylats. Die Bildung eines Methyläthers des Oxyhydromethylchinolins aus Oxyhydromethylchinolinjodmethylat lässt sich in der Weise erklären, dass zuerst das Kalisalz von dem Jodmethylat entsteht, welches dann Jodkalium abspaltet, während die Methylgruppe die Stelle des austretenden Kaliums einnimmt, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:



Von den Salzen dieser Base sind folgende zu erwähnen:

Das Platindoppelsalz scheidet sich in gelben Prismen aus beim Zusatz von Platinchlorid zu einer salzsauren Lösung der Base. In warmem Wasser ist es leicht löslich, ist krystallwasserfrei und schmilzt bei 199° unter Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für (C ₁₁ H ₁₅ NO · HCl) ₂ PtCl ₄
Pt	25.58	25.47 pCt.

Das saure schwefelsaure Salz bildet weisse Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Man gewinnt es am besten beim Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einer alkoholischen Lösung der Base.

	Gefunden	Ber. für (C ₁₁ H ₁₅ NO) ₂ H ₂ SO ₄
S	11.81	11.64 pCt.

Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich. Man erhält es in Form von kleinen Prismen, wenn man zu einer alkoholischen Lösung der Base concentrirte Salzsäure zusetzt und diese Lösung längere Zeit über Schwefelsäure und Kalk im Vacuum stehen lässt.

Das Methoxyhydromethylchinolin zeigt folgende Reactionen: Mit Natriumnitrit in schwach saurer Lösung entsteht eine carminrothe Färbung. Nach dem Stehen scheidet sich ein gelber Farbstoff aus. Eisenchlorid erzeugt in einer verdünnten schwefelsauren Lösung der Base eine rosaroth Färbung, Ferrocyankalium einen weissen, voluminösen Niederschlag.

Um nachzuweisen, dass die oben beschriebene Verbindung in der That einen Methyläther des Oxyhydromethylchinolins darstellt, wurde sie direct aus Oxyhydromethylechinolin gewonnen.

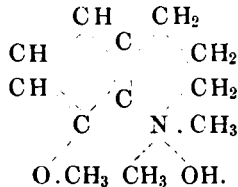
Am zweckmässigsten geht man von dem Natronsalze desselben aus. Beim Lösen der Base in Natronlauge scheidet sich dieses Salz nach kurzen Stehen krystallinisch ab. Es wurde auf einem Thonteller getrocknet und mit Holzgeist und Jodmethyl im Rohr auf 130° einige Stunden erhitzt. Das Product erwies sich als vollständig identisch mit dem aus dem Oxyhydromethylechinolinjodmethylat erhaltenen Methoxyhydromethylechinolin. Es siedete bei 256—258° und gab die charakteristischen Reactionen mit Natriumnitrit, Ferrocyankalium und Eisenchlorid, sowie das in gelben Prismen krystallisirende Platinsalz vom Schmelzpunkt 199°. Nebenbei entsteht in geringer Menge das Jodmethylat von Methoxyhydromethylechinolin.

Methoxyhydromethylechinolinjodmethylat, $C_{11}H_{15}NO \cdot CH_3J$.

Methoxyhydromethylechinolin addirt leicht Jodmethyl unter ähnlichen Bedingungen, wie das Oxyhydromethylechinolin. Das Jodmethylat ist in Wasser, Alkohol, Holzgeist und Chloroform leicht löslich. Aus Holzgeist erhält man es in langen, weissen Prismen vom Schmelzpunkt 175°, die schon bei 173° erweichen. Beim Erhitzen mit Aetzkali destillirt es unzersetzt über. (Schmelzpunkt 175°.)

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{15}NO \cdot CH_3J$
J	39.63	39.81 pCt.

Methoxyhydrodimethylechinoliumhydroxyd,



Beim Behandeln der obigen Verbindung mit feuchtem Silberoxyd wird ihr alles Jod entzogen unter Bildung der entsprechenden Ammoniumbase. Engt man die jodfreie Lösung bei gelinder Wasserbadtemperatur ein, dann bleibt nach weiterem Concentriren im Exsiccator eine krystallinische Masse zurück, die aus der Ammoniumbase und dem kohlensauren Salze derselben besteht. Die Ammoniumbase ist äusserst hygroskopisch, reagirt stark alkalisch, verdrängt Ammoniak aus seinen Salzen und zieht mit grosser Begierde Kohlensäure aus der Luft an. Krystallisirt man den obigen krystallinischen Rückstand aus Wasser um, dann entsteht beim Eindampfen an der Luft das

kohlensaure Salz in gut ausgebildeten Krystallen. In Alkohol und Holzgeist ist die Ammoniumbase sehr leicht löslich, in Aether, Chloroform und Benzol unlöslich. Mit Salzsäure und Platinchlorid bildet sie ein hübsches, in langen, gelben Prismen krystallisirendes Doppelsalz, welches zu der Analyse angewandt wurde.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{15}NO \cdot CH_3 \cdot Cl)_2PtCl_4$
C	36.39	36.39 pCt.
H	4.78	4.55 »
Pt	24.34	24.57 »

Das Salz ist krystallwasserfrei und schmilzt bei 200° unter Zersetzung.

Diese Ammoniumbase zeigt beim Erhitzen ein ganz normales Verhalten. Eine concentrirte, wässrige Lösung der frisch bereiteten Base wurde in einem mit vorliegendem Kühler versehenen Kolben im Oelbade erhitzt. Von $100-130^{\circ}$ destillirte mit dem Wasser ein Oel über, welches sich leicht als Methoxyhydromethylchinolin identificiren liess. Der Rückstand im Kolben bestand nur aus dieser Base, welche bei $256-258^{\circ}$ vollständig überdestillirte und das charakteristische Platinsalz (Schmelzpunkt 199°), sowie die schon angegebenen Reactionen gab.

Die Ammoniumbase spaltet sich also beim Erhitzen glatt in Methoxyhydromethylchinolin und Methylalkohol. Der geringen Menge wegen liess sich der Holzgeist nicht mit Sicherheit nachweisen.

Oxyhydroäthylchinolinjodäthylat, $C_{11}H_{15}NO \cdot C_2H_5J$.

Oxyhydroäthylchinolin, mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, giebt das Jodäthylat, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 160° bildet. Es ist in Alkohol und Holzgeist etwas leichter löslich als die entsprechende Methylverbindung.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{15}NO \cdot C_2H_5J$
J	38.00	38.14 pCt.

Beim Behandeln dieser Verbindung mit Aetzkali wurde das schon von O. Fischer ¹⁾ beschriebene Aethoxyhydroäthylchinolin erhalten.

Die Reaction verläuft genau so wie bei dem Oxyhydromethylchinolinjodmethylat, indem sich das Aethylkairin als ein bald erstarrendes Oel in der Vorlage sammelt. Der Siedepunkt lag bei $269-271^{\circ}$ (uncorr.), auch gab es das charakteristische, in gelben Prismen krystallisirende Pikrat.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 755.

Aethoxyhydroäthylchinolinjodäthylat, $C_{13}H_{19}NO \cdot C_2H_5J$.

Dieses wird ähnlich den anderen Jodalkylverbindungen dargestellt. Es ist in Wasser, Alkohol und Holzgeist sehr leicht löslich. Ueber-
giesst man die alkoholische Lösung mit Aether, so scheidet sich das
Jodäthylat in langen, farblosen Prismen vom Schmelzpt. 136—137° ab.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{19}NO \cdot C_2H_5J$
J	35.44	35.18 pCt.

Aethoxyhydrodiäthylchinoliniumhydroxyd, $C_{13}H_{19}NO \cdot C_2H_5OH$.

Das Jodäthylat des Aethylkairins lässt sich mit feuchtem Silber-
oxyd in die entsprechende Ammoniumbase überführen, die ähnliche
Eigenschaften wie die Methylverbindung zeigt. Sie ist ebenso hygro-
skopisch und zieht Kohlensäure mit derselben Begierde aus der Luft
an. Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Platinchlorid ein in
kurzen, orangefarbenen Prismen krystallisirendes Salz. Dasselbe
enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 183° unter Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $(C_{13}H_{19}NO \cdot C_2H_5 \cdot Cl)_2PtCl_4$
Pt	22.46	22.23 pCt.

Beim Erhitzen einer wässerigen Lösung dieser Ammoniumbase
destillirte von 100—130° neben Wasser etwas Aethylkairin über; der
Rückstand bestand völlig aus demselben. Er siedete bei 269—271°
und gab das charakteristische Pikrat in gelben Prismen. Das Destillat
wurde angesäuert und wieder destillirt, aber es liess sich keine Spur
von Alkohol mittelst der Jodoformreaction im Destillat nachweisen.
Es scheint also, dass bei dieser Spaltung der Alkohol in Aethylen und
Wasser weiter zerlegt wird, was bei der Zersetzung von Tetraäthyl-
ammoniumhydroxyd bekanntlich der Fall ist.

Oxyhydromethylchinolinbenzylchlorid, $C_{10}H_{13}NO \cdot C_7H_7Cl$.

Um nachzuweisen, ob es bei der Einwirkung von Aetzkali auf die
Jodalkyladditionsproducte des Kairins die addirte Aethylgruppe ist,
die sich umlagert, wurde versucht, das Benzylchloridadditionspro-
duct des Oxyhydromethylchinolins darzustellen. Leider gelang es nicht
diese Verbindung im reinen Zustande darzustellen. Bei dem Erhitzen
von Oxyhydromethylchinolin und Benzylchlorid im Rohre auf 170—180°
gewinnt man eine roth gefärbte Masse, woraus man das Additionsproduct
nur in sehr geringer Menge in Form von kleinen, farblosen Prismen
erhalten kann. Mischt man den festen Röhreninhalt mit Aetzkali, dann
tritt beim Erwärmen eine ähnliche Reaction ein, wie es bei Kairinjod-
methylat und Jodäthylat der Fall ist, indem ein gelbes Oel überdes-
tillirt, welches in der Nähe von 300° siedet. Dasselbe erwies sich
als eine starke Base und gab mit Platinchlorid ein schwer lösliches,
amorphes Salz, welches aber, wegen der geringen Menge der Base,

nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Obschon diese Resultate keine befriedigenden sind, so stellt es sich doch als ziemlich sicher heraus, dass man es hier mit einem Benzyläther von Oxyhydro-methylchinolin zu thun hat, also dass es die addirte Gruppe ist, die an der Atomumlagerung theilnimmt.

Ein Methyläther von Oxyhydrobenzylchinolin würde kaum stark basische Eigenschaften zeigen. Ferner wurde beim Erhitzen von dem Natronsalz von Oxyhydromethylchinolin mit Benzylchlorid ein Oel vom Siedepunkt 300—325° gewonnen, das ebenfalls ein schwer lösliches, amorphes Platindoppelsalz gab, also mit der aus dem Additionsproducte gewonnenen Base identisch zu sein scheint.

Bei Gelegenheit der vorhergehenden Versuche wurde das bisher unbekannte Acetylkairin, sowie die Einwirkung von Aethylenbromid auf Oxyhydrochinolin und die Nitrirung von Aethylkairin untersucht.

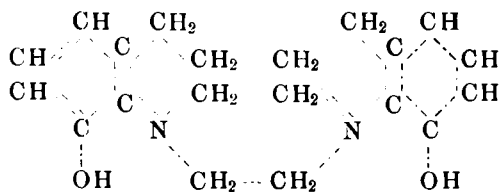
Acet-oxyhydroäthylchinolin (Acetylkairin),



Man erhitzt Oxyhydroäthylchinolin mit essigsäurem Natron und Essigsäureanhydrid während etwa 3 Stunden und giesst die Reactions-masse langsam und unter Abkühlung in Wasser ein. Beim Zusatz von Natronlauge, oder beim längeren Stehen, scheidet sich das Acetyl-kairin krystallinisch ab. Es ist in Wasser völlig unlöslich und lässt sich leicht rein erhalten, indem man es in kaltem Alkohol löst und aus dieser Lösung mittelst Wasser ausfällt. In Aether ist es sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in dicken Prismen, die bei 63—64° schmelzen. In Gegenwart von Säuren oder Alkalien wird die Verbindung leicht in ihre Componenten gespalten. Die alkoholische Lösung der Base zersetzt sich schon beim Stehen an der Luft.

Gefunden		Berechnet
		für $C_{11}H_{14}NO \cdot C_2H_3O$
C	70.82	71.23 pCt.
H	7.82	7.76 »

Hier sei noch bemerkt, dass Benzoylchlorid sehr leicht auf Kairin einwirkt unter Bildung des Benzoyläthers, einer in Aether und Alkohol leicht löslichen, nicht mehr basischen Verbindung, die äusserst leicht in ihre Componenten zerfällt.



Zwei Moleküle Oxyhydrochinolin, welches nach den Angaben von

Bedall und O. Fischer¹⁾ aus Oxychinolin gewonnen war, wurden mit einem Molekül Aethylenbromid auf 150° sechs Stunden im geschlossenen Rohre erhitzt. Das bromwasserstoffsäure Salz der neuen Verbindung scheidet sich als eine krystallinische Masse im Rohre ab und lässt sich leicht aus warmem Holzgeist umkrystallisiren. Man erhält es so in Form von kleinen Krystallkörnern, die beim Waschen mit Alkohol von etwas beigemengtem Farbstoff befreit werden können. Löst man das so gereinigte Salz in Holzgeist auf — in Wasser, sowie in Alkohol ist es sehr schwer löslich — so fällt auf Zusatz von kohlen-saurem Natrium die freie Base in Form eines weissen Niederschlages aus. Beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol lässt sich das Product leicht von Oxyhydrochinolin trennen und wird in kleinen, seidenglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 233° erhalten.

Dieselben sind in Alkohol, Holzgeist und Ligroin nur in der Siedehitze, in Chloroform und Benzol dagegen in der Kälte löslich. In Wasser, sowie in wässerigen Alkalien sind sie vollständig unlöslich, und die Gegenwart der Oxygruppen liess sich nur in der Art nachweisen, dass man die Base mit Alkohol übergoss und erwärmte, bis sie zum Theil in Lösung gegangen war; setzt man jetzt ein paar Tropfen Natronlauge hinzu, so geht die Base sofort in Lösung, indem sich das Natronsalz nach einigen Minuten krystallinisch abscheidet. Das Salz löst sich leicht in Wasser, aber die wässerige Lösung zerlegt sich sofort unter Abscheidung der unveränderten Base.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_2$
C	73.96	74.07 pCt.
H	7.43	7.41 »

Wie die sauren Eigenschaften, so werden auch die basischen Eigenschaften dieser Verbindung bei dem Zusammentreten der zwei Chinolinkerne bedeutend abgeschwächt. In verdünnten Mineralsäuren löst sich das Oxyhydroäthylchinolin erst beim Erwärmen; mit Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure vermag es keine Salze zu bilden.

Das salzsaure Salz erhält man am besten, indem man die Base in Chloroform löst und zu dieser Lösung eine gleiche Menge Alkohol und dann concentrirte Salzsäure hinzufügt. Nach kurzem Stehen scheidet sich das Salz in kleinen, farblosen Prismen aus, die in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich sind. In Holzgeist sind sie leicht löslich. Setzt man zu der chloroform-alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz als ein schwach roth gefärbtes, in Wasser und Alkohol schwer lösliches Salz aus. Auf ähnlichem Wege, wie das salzsaure Salz, lässt sich ein

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1366.

saures schwefelsaures Salz gewinnen. Dieses ist in Wasser leicht löslich und fein krystallinisch. Beim längeren Stehen der wässrigen Lösung zersetzt sich das Salz allmählich unter Abscheidung der freien Base, beim Erwärmen derselben viel schneller. Die Gegenwart von verdünnten Säuren verhindert diese Zersetzung vollständig.

Das Oxyhydroäthylenchinolin zeigt viele charakteristische Reactionen. Natriumnitrit erzeugt in der schwach sauren Lösung einen gelben Niederschlag. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schöne violette Färbung; setzt man mehr hinzu, so wird die Lösung braunroth. Mit Eisenvitriol nimmt die alkoholische Lösung eine prachtvolle violette Farbe an. In der schwach sauren Lösung giebt Ferrocyankalium einen weissen, voluminösen Niederschlag. Mit concentrirter Salpetersäure nimmt die Base eine carminrothe Färbung an, die beim Stehen gelb wird.

Hrn. Prof. Filehne verdanken wir einige physiologische Versuche mit diesem Körper. Er besitzt eine Kairin-ähnliche, antipyretische Wirkung, die aber weit weniger kräftiger ist, als die des Kairins selbst, was der schwachen Basicität des Oxyhydroäthylenchinolins wohl zuzuschreiben ist. Das saure schwefelsaure Salz wurde angewandt.

Dinitroäthoxyhydroäthylchinolin, $C_{13}H_{17}NO(NO_2)_2$.

Das Aethylkairin lässt sich leicht nitriren, indem sofort zwei Nitrogruppen, wie es bei Oxychinolin auch der Fall ist¹⁾, eintreten.

Man löst die Base in concentrirter Schwefelsäure und setzt diese Lösung tropfenweise zu der berechneten Menge Salpeter, ebenfalls in concentrirter Schwefelsäure gelöst. Die Reaction ist eine sehr mässige, indem das Ganze nur wenig warm wird. Das Reactionsproduct giesst man in Wasser ein und fällt das Dinitroäthylkairin mit Natronlauge aus, welches aus Alkohol umkrystallisirt, schöne, gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 76—77° bildet. Es ist noch basisch und löst sich in concentrirten Säuren leicht auf.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{17}NO(NO_2)_2$
N	14.54	14.24 pCt.

Unter ähnlichen Bedingungen erhielten Feer und Königs²⁾ aus Hydromethylchinolin ein Mononitroproduct, so dass die grössere Reactionsfähigkeit des Aethylkairins mit der Gegenwart der Methoxygruppe zusammenhängt.

¹⁾ Bedall, Inaug.-Dissert., München.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2388.