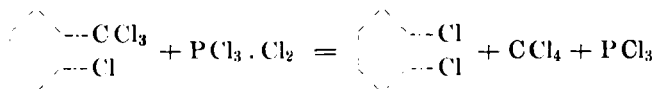


Orthochlorbenzotrìchlorid — sei es direct aus Phtalyltetrachlorür oder aus Chlorbenzoylchlorid — als intermediäres Product gebildet wird, so würde sich nach folgender Gleichung:



zunächst Orthodichlorbenzol ableiten, aus dem dann durch weitere chlorirende Wirkung von Phosphorpentachlorid — die ja bei der hohen Temperatur nicht auffallen kann — die höher gechlorten Benzole entstehen. Um die Richtigkeit dieser Schlussfolgerungen zu prüfen, haben wir eine Reihe von Versuchen über die Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit Benzotrìchlorid unter gleichen Versuchsbedingungen, wie die oben beschriebenen, ausgeführt und dabei gefunden, dass allerdings vollkommen in der erwarteten Weise — je nach den Mengenverhältnissen der Ingredientien und der Dauer und Höhe des Erhitzens — zunächst Gemenge von Monochlor- und Dichlorbenzotrìchlorid, dann aber unter Bildung von Perchlormethan gechlorte Benzole bis zum Perchlorbenzol gebildet werden. Da es jedenfalls von allgemein theoretischem Interesse ist, zu verfolgen, welche Stellung in den 3fach und 4fach gechlorten Benzolen bei dieser Reaction der Abspaltung der CCl_3 -Gruppe die eintretenden Chloratome einnehmen, so habe ich eingehende Studien zur Entscheidung dieser Frage in Angriff genommen und behalte mir vor, über deren Resultate demnächst nähere Mittheilung zu machen.

Freiburg, im Mai 1886.

256. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber Derivate des α -Phenylchinolins.

(Eingegangen am 2. April.)

Die Oxydation der Basen der Chinolinreihe nimmt bekanntlich je nach der Natur des Oxydationsmittels und je nach der Stellung der Alkoholradicale im Chinolinmolecül einen verschiedenen Verlauf. Die Oxydation geht im Allgemeinen in drei verschiedenen Richtungen vor sich. Entweder entstehen Chinolincarbonsäuren, indem der ganze Chinolincomplex erhalten bleibt und nur die seitlichen Alkoholradicale der Oxydation anheimfallen. Oder es werden Pyridincarbonsäuren unter Zerstörung des Benzolrestes des Chinolins gebildet. Oder endlich, es entstehen unter Spaltung des Pyridinrestes Derivate der Orthoamidobenzoësäure.

Im ersteren Sinne wirkt namentlich die Chromsäure in schwefelsaurer Lösung oxydirend auf die Chinolinbasen ein. So oxydirt sie die drei im Pyridinrest methylirten Chinoline, das α -, β - und γ -Methylchinolin zu den entsprechenden (α -, β - und γ -) Chinolincarbonsäuren¹⁾, ebenso das β -Aethylchinolin zu β -Chinolincarbonsäure. Die α - β -Di-

alkylchinoline von der allgemeinen Formel $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} N = C \cdot CH_2 R \\ | \\ CH = C \cdot R \end{array} \right.$,

welche durch Einwirkung der Aldehyde der Fettreihe auf Anilin entstehen, werden durch Chromsäure durchgängig zu β -Alkylchinolin-

α -carbonsäuren von der Formel $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} N = C \cdot COOH \\ | \\ CH = C \cdot R \end{array} \right.$ oxydirt,

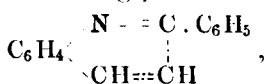
indem das in der α -Stellung befindliche kohlenstoffreichere Alkoholradical der Oxydation zu Carboxyl unterliegt, während das die β -Stellung einnehmende kohlenstoffärmere Radical intact bleibt²⁾.

Das Kaliumpermanganat oxydirt die meisten Chinolinbasen zu Pyridincarbonsäuren. In diese zweite Kategorie von Oxydationserscheinungen gehört die Oxydation des Chinolins³⁾, des Ortho- und Paramethylchinolins⁴⁾ zu Chinolinsäure (Pyridindicarbonsäure), die Bildung einer Pyridintricarbonsäure durch Oxydation von Lepidin⁵⁾ (γ -Methylchinolin) und Cinchoninsäure⁶⁾ (γ -Chinolincarbonsäure), die Bildung einer anderen Pyridintricarbonsäure aus β -Chinolincarbonsäure⁷⁾ u. s. w.

Ein ganz abweichendes Verhalten bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganats zeigen nun die α -Alkylchinoline, indem sie Abkömmlinge der Anthranilsäure liefern. Das α -Methylchinolin (Chinaldin) wird durch Permanganat, wie früher gezeigt wurde⁸⁾, zu Acetyl-

anthranilsäure, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} \right.$, oxydirt. In einer vor einigen

Jahren veröffentlichten Mittheilung⁹⁾ über α -Phenylchinolin,



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1640.

²⁾ Doebner und v. Miller, diese Berichte XVII, 1715; M. Kahn, ibid. XVIII, 3369; J. Spady, ibid. XVIII, 3379.

³⁾ Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte XII, 747.

⁴⁾ Skraup, Monatshefte für Chem. 2, 157.

⁵⁾ Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte XIII, 1640.

⁶⁾ Skraup, Ann. Chem. Pharm. 201, 308.

⁷⁾ C. Riedel, diese Berichte XVI, 1615.

⁸⁾ Doebner und v. Miller, diese Berichte XV, 3077.

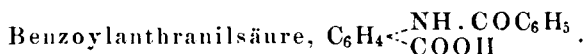
⁹⁾ Diese Berichte XIV, 1664.

welches aus Anilin und Zimmtaldehyd dargestellt wurde, haben wir die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Base durch Kaliumpermanganat sehr wahrscheinlich zu Benzoylanthranilsäure oxydirt werden würde. Die durch verschiedene Umstände seither verzögerte Untersuchung des α -Phenylchinolins, bei welcher wir neuerdings von Hrn. Dr. Spady in dankenswerther Weise unterstützt worden sind, hat diese Vermuthung nun thatsächlich vollkommen bestätigt.

Oxydation des α -Phenylchinolins durch Kaliumpermanganat.

Die Oxydation des α -Phenylchinolins in alkalischer Lösung giebt kein günstiges Resultat, da die Base unter diesen Umständen nur sehr schwierig angegriffen und zwar theilweise zu Oxalsäure oxydirt wird. Dagegen wurde die Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit gutem Erfolge ausgeführt, entsprechend dem von Claus und Nicolaysen¹⁾ bei der Oxydation des Phenylacridins angewandten Verfahren.

5 g α -Phenylchinolin wurden in 700 g heissen Wassers suspendirt und sehr langsam verdünnte Schwefelsäure so lange hinzugefügt, bis die Base vollständig gelöst war. Sodann wurden 11 g Kaliumpermanganat, in 250 g Wasser gelöst, langsam zu der erkalteten Flüssigkeit zugegeben. Die Reduction des Permanganats verläuft anfangs ziemlich rasch, später verlangsamt sie sich. Nach Beendigung der Einwirkung werden die Oxyde des Mangans abfiltrirt. Der Niederschlag enthält die durch die Oxydation entstandene Säure, während in der schwefelsauren Lösung kaum Spuren derselben enthalten sind. Der Niederschlag wird zu ihrer Isolirung mit kohlensaurem Natron ausgekocht. Aus der filtrirten Lösung fällt beim Neutralisiren mit Salzsäure die Säure aus. 5 g α -Phenylchinolin gaben 1.5 g der Säure.



Die in vorstehend beschriebener Weise gewonnene Säure wird mit Aether aufgenommen. In kleiner Menge bleibt eine in Aether unlösliche Säure zurück, während Benzoylanthranilsäure in Lösung geht. Dieselbe wurde nach dem Verjagen des Aethers aus Alkohol umkrystallisirt; sie krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 177°. Die Analyse gab die der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ entsprechenden Zahlen.

¹⁾ Claus und Nicolaysen, diese Berichte XVIII, 2706.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	12.90	13.10 pCt.

Das Jodmethylat, $C_{15}H_{11}N$, CH_3J , bildet sich bei mehrstündigem Erhitzen des α -Phenylchinolins mit Jodmethyl im Wasserbade am Rückflusskühler oder im verschlossenen Rohr. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es orangefarbene, derbe Krystalle dar, welche bei 197° schmelzen. Es ist in Wasser schwer löslich, in Aether unlöslich.

Eine Jodbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
J	36.60	36.50 pCt.

Tetrahydro- α -phenylchinolin, $C_{15}H_{15}N$.

Wie alle Basen der Chinolinreihe nimmt das α -Phenylchinolin beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure vier Atome Wasserstoff auf, um in eine secundäre Tetrahydrobase überzugehen. Zur Darstellung derselben wurden 7 g der Base drei bis vier Stunden mit Zinn und Salzsäure erwärmt, das Reactionsproduct wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die durch Aetzkali getrocknete, ätherische Lösung wurde der Destillation unterworfen. Die Tetrahydrobase siedet constant bei $341-344^\circ$, stellt ein farbloses, zähflüssiges Oel dar, welches sich leicht in Aether und heissem Alkohol, nicht dagegen in Wasser löst.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{15}H_{15}N$	Gefunden	
		I.	II.
C	86.12	86.38	— pCt.
H	7.18	7.47	— »
N	6.70	—	6.64 »

Von den Salzen der Hydrobase wurde analysirt das Chlorhydrat, $C_{15}H_{15}N, HCl$.

Dasselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen Nadeln, ist in Wasser, auch in der Wärme, sehr schwer löslich.

	Berechnet	Gefunden
Cl	14.43	14.39 pCt.

Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag des Platinsalzes, welches sich indess sehr bald unter Bräunung zersetzt.

Nitrosoverbindung, $C_{15}H_{14}N(NO)$.

Salpetrige Säure wirkt auf die Hydrobase unter Bildung einer Nitrosoverbindung. Dieselbe wird erhalten, indem die Hydrobase in

Salzsäure gelöst wird, wobei sich das salzsaure Salz krystallinisch abscheidet, und mit der berechneten Menge Natriumnitrit, in Wasser gelöst, allmählich unter Umschütteln versetzt wird. Die Nitrosoverbindung scheidet sich als Oel aus, welches in Aether aufgenommen wird. Sie hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Aethers als ein zähflüssiges, gelbes, auch in der Kälte nicht erstarrendes Oel und giebt die Liebermann'sche Reaction mit Phenol und Schwefelsäure. Eine Stickstoffbestimmung des über Schwefelsäure getrockneten Oeles ergab:

Ber. für $C_{15}H_{14}N(NO)$	Gefunden
N 11.77	12.25 pCt.

Nebenproduct des α -Phenylchinolins.

Bei der Darstellung des α -Phenylchinolins aus Anilin, Zimmtaldehyd und Salzsäure durch Erhitzen auf $180-200^{\circ}$ entsteht in erheblicher Menge als Nebenproduct das Chlorid einer Ammoniumbase. Nachdem aus der salzsauren Flüssigkeit durch Versetzen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether das α -Phenylchinolin abgeschieden ist, wird dieses Nebenproduct aus der alkalischen Lösung durch eine gesättigte Kochsalzlösung ausgefällt. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht, die filtrirte Lösung nochmals mit einer concentrirten Kochsalzlösung versetzt. Es scheiden sich farblose Nadeln aus, welche abfiltrirt, getrocknet und aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirt werden. Man erhält so den Körper in seideglänzenden, feinen, langen Nadeln von der Zusammensetzung $C_{17}H_{16}NCl + 2H_2O$.

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{16}NCl + 2H_2O$
	I.	II.	
Cl	12.03	—	11.62 pCt.
H_2O	—	11.35	11.78 »

Die zwei Moleküle Wasser entweichen beim Trocknen der Substanz im Vacuum über Schwefelsäure.

Das Verhalten des Körpers entspricht demjenigen eines Ammoniumchlorids. Er ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Durch Ammoniak wird das Chlor selbst beim Kochen nicht eliminirt, durch concentrirte Alkalien wird der Körper verändert, indem Verharzung eintritt. Aus der heissen salzsauren Lösung fällt Platinchlorid ein krystallinisches, sehr schwer lösliches Platinsalz



Die Analyse dieses Salzes ergab:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	46.21	—	—	46.56 pCt.
H	3.34	—	—	3.65 »
N	—	3.60	—	3.19 »
Pt	—	—	22.20	22.26 »

Aus der wässerigen Lösung des Chlorids wird durch Silbernitrat alsbald das Chlor als Chlorsilber abgeschieden unter Bildung eines in langen Nadeln krystallisirenden, salpetersauren Salzes. Durch Erwärmen mit Schwefelsäure wird das Chlorid unter Entwicklung von Salzsäure in nadelförmiges, schwer lösliches Salz übergeführt. Aus der heissen, schwefelsauren Lösung fällt Kaliumbichromat ein beständiges, in feinen Nadeln krystallisirendes chromsaures Salz.

Das beschriebene Nebenproduct weist durch seinen analytischen Befund auf das Chloräthylat des α -Phenylchinolins $C_{15}H_{11}N$, C_2H_5Cl hin. Die Bildung dieses Chloräthylats würde sich unschwer erklären durch die Annahme, dass eine theilweise Spaltung des Zimtaldehyds durch die Salzsäure in Benzaldehyd und Acetaldehyd erfolgt, welches letztere durch den bei der Reaction gebildeten Wasserstoff zu Aethylalkohol reducirt und unter Einwirkung der Salzsäure in Chloräthyl übergeführt wird, das sich mit einem Theil des α -Phenylchinolins zum Chloräthylat verbindet. Zum Vergleiche wurde das Chloräthylat aus dem Jodäthylat des α -Phenylchinolins dargestellt. Letzteres bildet gelbe, bei 195° schmelzende Prismen, ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Schütteln seiner wässerigen Lösung mit Chlorsilber wird es in das Chloräthylat übergeführt, welches in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Es liefert ein schwer lösliches Platinsalz von der Zusammensetzung



	Gefunden	Berechnet
Pt	22.20	22.23 pCt.

Dieses Platinsalz stimmt in seinen Eigenschaften und in dem zwischen 227 und 234° liegenden Schmelzpunkt mit dem Platinsalz des beschriebenen Nebenproductes soweit überein, dass die Identität des letzteren mit dem Chloräthylat des α -Phenylchinolins sehr wahrscheinlich ist.