

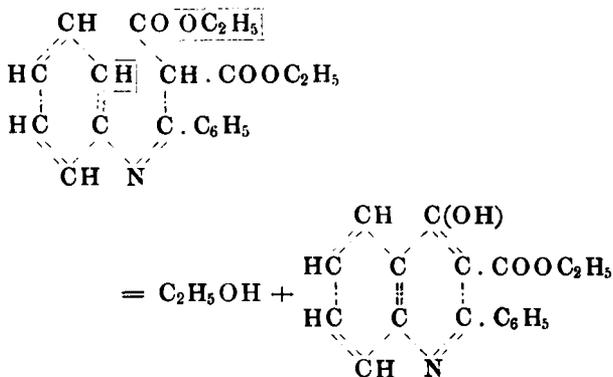
305. Feodor Just: Synthesen in der Chinolinreihe.

[Zweite Abhandlung.]

(Eingegangen am 25. Mai.)

Ueber einige Derivate des α -Phenylchinolins.

Vor mehreren Monaten¹⁾ habe ich eine neue Methode zur synthetischen Gewinnung von Chinolinderivaten aus Imidchloriden einerseits und den Metall-, insbesondere den Natriumverbindungen der Malonsäureester bzw. Acetessigester andererseits vorgeschlagen und beispielsweise gezeigt, dass der durch Wechselwirkung von Benzamidimidchlorid und Mononatriummalonsäureester entstehende Anilbenzenylmalonsäureester sich beim Erhitzen vollkommen glatt unter Abgabe von Alkohol zu dem α -Phenyl- β -carboxäthyl- γ -oxychinolin condensiren lässt nach der Gleichung:



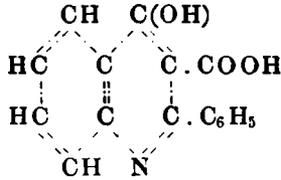
Aus diesem Condensationsproduct lassen sich ohne Schwierigkeit einige weitere Derivate des α -Phenylchinolins gewinnen, deren Darstellung und Eigenschaften im Folgenden kurz beschrieben werden sollen.

 α -Phenyl- β -carboxyl- γ -oxychinolin.

Wird das α -Phenyl- β -carboxäthyl- γ -oxychinolin in heisse, verdünnte Kalilauge eingetragen, so entsteht nach kurzem Erhitzen eine klare, farblose Lösung des Kaliumsalzes einer Säure, die auf Zusatz von Salzsäure als voluminöser Niederschlag gefällt werden

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2632.

kann. Dieselbe ist ihrer Entstehung nach als die β -Carbonsäure des α -Phenyl- γ -oxychinolins aufzufassen:



Aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt liefert sie bei der Verbrennungsanalyse ziemlich genau die geforderten Procentzahlen:

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$	Gefunden	
	I.	II.
C 72.46	72.69	72.72 pCt.
H 4.15	4.25	4.19 „

Die Substanz schmilzt bei 232° und entwickelt über ihren Schmelzpunkt erhitzt Kohlensäure.

In kaltem Wasser ist die neue Säure nahezu unlöslich, ebenso in Aether, sie löst sich schwer in heissem Wasser oder siedendem Alkohol, wird aber leicht von Eisessig aufgenommen und am besten aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt.

Das so gereinigte α -Phenyl- β -carboxyl- γ -oxychinolin löst sich schnell in freiem Alkali in der Kälte, ebenso in kohlensaurem Natron und Ammon. Beim Erwärmen mit Calcium-, Baryum- oder Strontiumcarbonat treibt es deren Kohlensäure aus und liefert gut charakterisirte Salze.

Calciumsalz. Das Calciumsalz kann entweder erhalten werden durch Fällung einer vom überschüssigen Ammoniak durch Erwärmen befreiten Lösung des Ammonsalzes mit Chlorcalcium oder durch Erhitzen von reiner Säure mit kohlensaurem Kalk und wenig Wasser. Zur Analyse wurde es auf dem letztgenannten Wege bereitet und so in zarten, schneeweissen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln erhalten. Dieselben enthalten Krystallwasser.

Die Calciumbestimmung fiel aus wie folgt:

0.1194 g des bei 145° bis zu constantem Gewicht getrockneten Salzes gaben 0.0220 g Calciumcarbonat.

Ber. für $(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{NO}_3)_2\text{Ca}$	Gefunden
Ca 7.04	7.37 pCt.

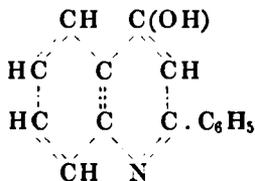
Dem Calciumsalz zum Verwechseln ähnlich sind das Baryumsalz und das Strontiumsalz. Sie können auf den für die Darstellung des Calciumsalzes angegebenen Wegen gewonnen werden.

Silbersalz. Wird eine von überschüssigem Ammon freie Lösung des Ammonsalzes mit salpetersaurem Silber gefällt, so entsteht ein dicker, weisser, gegen Licht und Hitze ziemlich beständiger Niederschlag. Das so erhaltene, in Wasser schwer lösliche Silbersalz führte bei der Verbrennung zu folgenden Ergebnissen.

	Ber. für $C_{16}H_{10}NO_3 Ag$	Gefunden
C	51.61	51.32 pCt.
H	2.69	2.90 »
Ag	29.03	29.21 »

Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom zerfällt das Silbersalz glatt in Kohlensäure, Silber und α -Phenyl- γ -oxychinolin, von welchem weiter unten die Rede sein wird.

α -Phenyl- γ -oxychinolin,



Zur Darstellung dieser Verbindung können die folgenden beiden Wege mit gleich gutem Erfolg eingeschlagen werden.

Sowohl

- 1) das Erhitzen des α -Phenyl- β -carboxäthyl- γ -oxychinolins mit Salzsäure unter Druck als auch
- 2) das Erhitzen des α -Phenyl- β -carboxyl- γ -oxychinolins über seinen Schmelzpunkt

führen mit fast quantitativer Ausbeute zu dem gewünschten α -Phenyl- γ -oxychinolin.

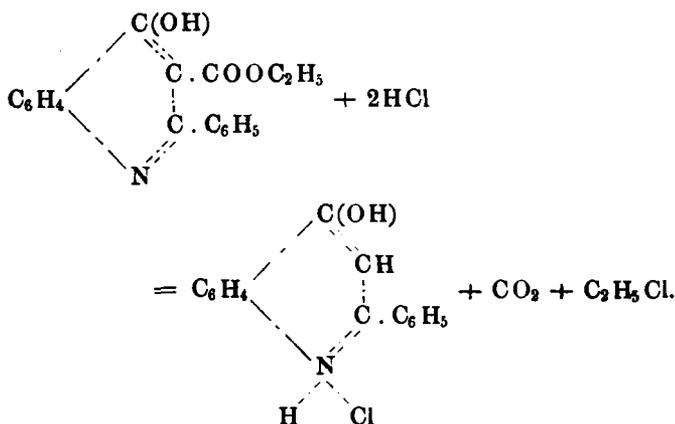
1. α -Phenyl- γ -oxychinolin aus α -Phenyl- β -carboxäthyl- γ -oxychinolin.

Wird α -Phenyl- β -carboxäthyl- γ -oxychinolin mit mässig concentrirter Salzsäure im Rohr während 2—3 Stunden auf etwa 150° erhitzt, so entweichen beim Oeffnen des Rohres mit grosser Heftigkeit Ströme von Kohlensäure und Chloräthyl. Das Rohr ist erfüllt von langen, zu einer papierartigen Masse miteinander verfilzten Nadeln, welche nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus Alkohol unter Gasentwicklung bei 234° schmelzen und bei der Analyse zu der Formel

des salzsauren Salzes des α -Phenyl- γ -oxychinolins stimmende Zahlen ergaben.

Berechnet für		Gefunden				
$C_{15}H_{11}NO \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	67.54	67.39	67.47	—	—	— pCt.
H	4.88	4.98	5.03	—	—	»
N	5.25	—	—	5.16	—	»
Cl	13.32	—	—	—	13.21	13.19

Neben der Verseifung des angewandten Esters hatte also unter dem Einfluss der concentrirten Salzsäure gleichzeitig Kohlensäure-
abspaltung stattgefunden:



Durch Kochen der Chlorwasserstoffverbindung mit kohlensaurem Natron wird das α -Phenyl- γ -oxychinolin in Freiheit gesetzt. Es wird auf diese Weise direct in reinem Zustande erhalten.

Berechnet für $C_{15}H_{11}NO$		Gefunden
C	81.45	81.40 pCt.
H	4.98	5.12 »
N	6.33	6.45 »

Die Substanz ist unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Wasser, wird aber leicht von heissem Alkohol aufgenommen.

Aus dem letztgenannten Lösungsmittel krystallisirt sie in farblosen Blättchen, welche den Schmelzpunkt 253° besitzen. Vorsichtig erhitzt destillirt sie fast unzersetzt.

Der Körper ist gleichzeitig Basis und Säure. In verdünnter Natronlauge löst er sich auf, wird jedoch schon durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

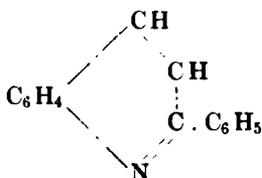
Die Lösung seines Hydrochlorats in Salzsäure liefert auf Zusatz von Platinchlorid ein schön krystallisirendes Platindoppelsalz.

2. α -Phenyl- γ -oxychinolin aus α -Phenyl- β -carboxyl- γ -oxychinolin.

Ebenso einfach und glatt wie aus dem Ester gestaltet sich die Darstellung des Oxychinolins aus der dem Ester entsprechenden Carbonsäure. Man braucht dieselbe nur zu destilliren oder im Oelbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung einige Grade über ihren Schmelzpunkt zu erhitzen, um nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol einen Körper zu erhalten, welcher den Schmelzpunkt 253° zeigt und sich in allen seinen Eigenthümlichkeiten mit dem auf dem zuerst besprochenen Wege bereiteten α -Phenyl- γ -oxychinolin identisch erweist.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}NO$	Gefunden	
		I.	II.
C	81.45	81.23	81.34 pCt.
H	4.98	5.09	5.04 »
N	6.33	6.13	6.24 »

Dass aus diesem Oxychinolin die sauerstofffreie Basis, das auf andere Weise schon dargestellte α -Phenylchinolin



durch Destillation mit Zinkstaub gewonnen werden kann, ist bereits früher¹⁾ dargethan worden.

Leipzig, Chemisches Laborat. des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2634.