

321. Feodor Just: Synthesen in der Chinolinreihe.

[III. Abhandlung.]

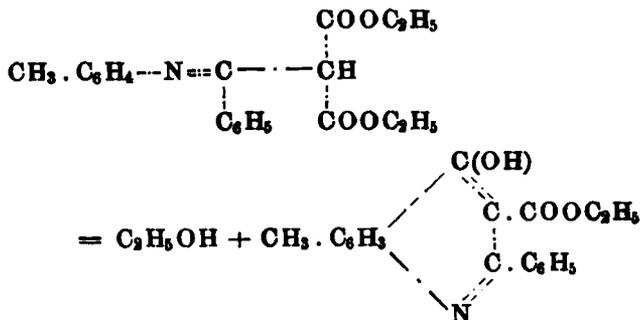
(Eingegangen am 7. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der ersten unter dem gleichen Titel erschienenen Abhandlung¹⁾ habe ich die Vermuthung ausgesprochen, es möge sich die am genannten Orte näher gekennzeichnete Synthese von Chinolinderivaten aus Imidchloriden und den Metallverbindungen der Malonsäure- bzw. Acetessigester dazu eignen, beliebig substituirte Abkömmlinge des Chinolins direct, d. h. ohne Zuhülfenahme der fertigen Base, darzustellen.

Ich habe seitdem die neue Methode nach verschiedenen Richtungen auf ihre allgemeine Anwendbarkeit theils selbst geprüft, theils mit gütiger Genehmigung des Hrn. Prof. Wislicenus durch eine Anzahl Studirender im hiesigen Laboratorium prüfen lassen. Ueber die einzelnen Arbeiten soll nach Massgabe ihrer Vollendung Mittheilung gemacht werden.

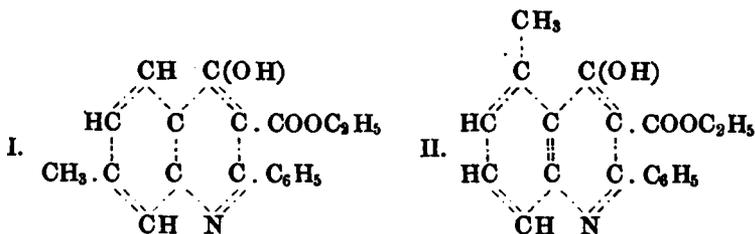
Toluchinolinderivate.

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass das Benzanilidimidchlorid mit Hülfe des Natriummalonsäureesters in vollkommen glatter Weise in ein Chinolinderivat überführbar ist, lag nichts näher als die Reaction mit den Imidchloriden der drei isomeren Benzoyltolaidine zu versuchen. In der That entstehen aus diesen, wenn die Producte ihrer Umsetzung mit Natriummalonsäureester erhitzt werden, unter Abspaltung von Alkohol drei (resp. vier) isomere Toluchinolinderivate nach dem Schema:



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2635.

Es muss einstweilen noch dahin gestellt bleiben, ob das aus dem Metatolilbenzylmalonsäureester¹⁾ entstehende Condensationsproduct ein einheitlicher Körper ist oder ob analog der von La Coste beobachteten Bildung zweier Chlorchinoline²⁾ aus Metachloranilin nach der Glycerinreaction ein Gemenge zweier verschiedener Metatoluchinoline vorliegt:



Das der Formel I entsprechende wäre das gewöhnliche Meta-derivat, während die durch das Schema II formulierte Verbindung die Methylgruppe in jener Stellung besitzt, welche nach O. Fischer's Vorschlag als ana-Stellung bezeichnet werden kann.

Derivate des Paratoluchinolins.

α -Phenyl- β -carboxäthyl- γ -oxyparatoluchinolin.

Wird das Rohproduct der Wechselwirkung zwischen Benzoylparatoluidimidchlorid und Natriummalonsäureester (Paratolilbenzylmalonsäureester)³⁾ im Oelbade erhitzt, so spaltet sich, sobald die Temperatur des Bades auf etwa 160° gestiegen ist, unter starkem Schäumen Alkohol ab, während der Rückstand krystallinisch erstarrt.

Das Reactionsproduct ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, aus dem es nach einmaligem Umkrystallisiren in farblosen, langen, feinen Nadeln erhalten wird, die bei 236° schmelzen und zu der Formel der erwarteten Verbindung passende Zahlen liefern:

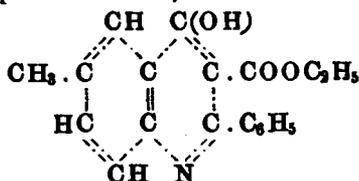
¹⁾ Um in Einklang zu bleiben mit der für den Rest $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}==$ gebräuchlichen Bezeichnung »Anil«, habe ich (diese Berichte XIX, 985) die Reste $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{N}==$ und $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N}==$ mit den Namen »Tolil« und »Naphtil« belegt, eine Bezeichnungsweise, die auch in einer demnächst im Journal für prakt. Chemie erscheinenden Abhandlung des Hrn. Voigt gebraucht worden ist. In Folge eines Druckfehlers ist statt dessen in meiner Abhandlung: »Ueber einige neue Imidchloride und über die Producte ihrer Umsetzung mit Natriummalonsäureester« »Tolyl« und »Naphtyl« zu lesen.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2940.

³⁾ Diese Berichte XIX, 985.

Ber. für $C_{15}H_{17}O_3N$	Gefunden	
	I.	II.
C 74.26	74.19	— pCt.
H 5.53	5.68	— „
N 4.56	—	4.66 „

Seiner Entstehung nach kann der Körper nur das α -Phenyl- β -carboxäthyl- γ -oxyparatoluchinolin,



sein. In seinem chemischen Verhalten stimmt derselbe vollkommen mit dem aus Benzanilidimidchlorid erhaltenen Chinolinabkömmling überein.

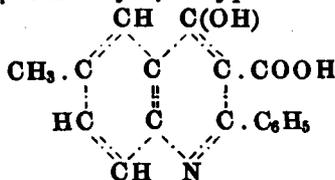
Der Körper ist die Carboxäthylverbindung eines Chinophenols und besitzt demzufolge sowohl die Eigenschaften einer Basis als auch eines Phenols.

Er löst sich in concentrirter Salzsäure unter Bildung einer durch Wasser leicht zersetzlichen Chlorwasserstoffverbindung, deren salzsaure Lösung auf Zusatz von Platinchlorid ein aus Alkohol in rothgefärbten, derben Prismen erhaltliches Platindoppelsalz liefert. Durch längeres Kochen mit Kali- oder Natroulauge tritt Verseifung zu dem der Säure des Esters entsprechenden Kalium- oder Natriumsalze ein.

α -Phenyl- β -carboxyl- γ -oxyparatoluchinolin.

Die dem Ester correspondirende Säure gewinnt man leicht, wenn man denselben mit einem Ueberschusse von Kalilauge (1:4) längere Zeit kocht und die Lösung des Kaliumsalzes mit Salzsäure ansäuert. Es bildet sich auf diese Weise ein aus feinen Nadeln bestehender voluminöser, schneeweisser Niederschlag. Um ihn vollständig von unangegriffenem Ester zu befreien, wurde er auf einem Filter gesammelt, in kohlensaurem Natron gelöst und aus der filtrirten Lösung mit Salzsäure wieder ausgefällt. In Wasser, Alkohol und Aether beinahe unlöslich, wird die entstandene Säure von heissem Eisessig ziemlich reichlich aufgenommen. Sie schmilzt unter starker Kohlensäureentwicklung und hat der Analyse zufolge die Zusammensetzung des

α -Phenyl- β -carboxyl- γ -oxyparatoluchinolinis,



	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	73.12	73.45	73.28 pCt.
H	4.65	4.82	4.79 »

Sie löst sich in ätzenden und kohlensauen Alkalien auf. Mit wenig Wasser und kohlensaurem Kalk, Baryt oder Strontian erhitzt, treibt sie deren Kohlensäure aus und bildet wohlcharakterisirte Salze.

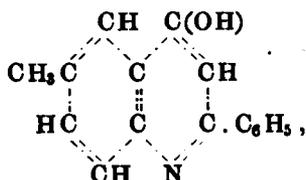
Die vom überschüssigen Ammoniak befreite Lösung des Ammonsalzes giebt schwer lösliche Niederschläge mit Chlorcalcium, Chlorbaryum, salpetersaurem Silber, Kupfersulfat, Bleiacetat, Quecksilberchlorid und salpetersaurem Quecksilberoxydul.

Ihre Löslichkeit in Salzsäure deutet andererseits darauf hin, dass trotz der vorhandenen Carboxyl- und Hydroxylgruppe die basischen Eigenschaften noch nicht ganz verloren gegangen sind.

Durch Erhitzen der Säure im Oelbade auf etwa 250° kann genau ein Molekül Kohlensäure abgespalten werden.

Dabei bildet sich das

α -Phenyl- γ -oxyparatoluchinin,



welches in ebenso vortheilhafter Weise aus dem Ester durch Erhitzen desselben mit mässig concentrirter Salzsäure im Rohr auf ca. 150° und Zerlegung des unter Verseifung der Carboxäthylgruppe und unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung gebildeten salzsauren Salzes mit kohlensaurem Natron gewonnen werden kann.

Wie der Ester und die Säure, so zeigt auch das Oxychinolin neben den Eigenschaften einer Basis die eines Phenols. Aus der Lösung in verdünnter Natronlauge wird es beim Einleiten von Kohlensäure schon wieder niedergeschlagen.

Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es glänzende Blättchen mit dem Schmelzpunkt 291°.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₃ ON	Gefunden	
		I.	II.
C	81.70	81.42	— pCt.
H	5.53	5.78	— »
N	5.95	—	6.23 »

