

55. Georg Rohde: Ueber Py- $\alpha\beta$ -Dimethylchinolin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der kgl. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ berichtete ich über eine neue Chinolinbase, welche ich durch Condensation von salzsaurem Anilin mit Tiglinaldehyd, sowie mit einem Gemisch von gleichen Molekülen Acet- und Propylaldehyd erhalten hatte.

In der citirten Mittheilung war die erhaltene Base auf Grund ihrer Synthese und der analytischen Ergebnisse als Py- $\alpha\beta$ -Dimethylchinolin angesprochen worden. Mittlerweile konnte nun diese Auffassung sicher begründet werden.

Unterwirft man die Base in schwefelsaurer Lösung einer Oxydation mit soviel Chromsäure, als zur Oxydation einer Methylgruppe erforderlich ist, so gelingt es unschwer, aus dem Oxydationsproduct eine in feinen, fast weissen Nadelchen krystallisirende Säure zu erhalten, welche sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnet und auch in Alkohol nur mässig löslich ist. Der Schmelzpunkt der Säure wurde zu 234° gefunden. Die Analyse führte zur Formel einer Monomethylchinolincarbonsäure.

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|--|----------|--------|
| | für C ₉ H ₅ N(CH ₃).COOH | I. | II. |
| C | 70.59 | 70.70 | — pCt. |
| H | 4.81 | 5.04 | — » |
| N | 7.49 | — | 7.79 » |

Erhitzt man die Säure längere Zeit im Schwefelsäurebad über ihren Schmelzpunkt, so erhält man ein braunes, nach Chinaldin riechendes Oel von basischem Charakter, welches mit Wasserdampf destillirt in farblosen Tropfen übergeht und sich mit Hülfe seines Platindoppelsalzes leicht als Chinaldin charakterisiren lässt.

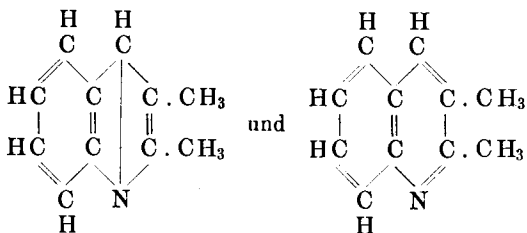
Dieses Verhalten der Säure macht es im Zusammenhange mit den Eigenschaften und der procentischen Zusammensetzung derselben zweifellos, dass in ihr die α -Methylchinolin- β -carbonsäure vorliegt, welche Friedländer und Göhring²⁾ durch Condensation von Orthoamidobenzaldehyd mit Acetessigester und Verseifen des so entstehenden Esters erhalten haben.

Hieraus folgt mit Nothwendigkeit, dass die erhaltene Chinolinbase ein Dimethylchinolin ist, dessen Methylgruppen in der α - und

¹⁾ G. Rohde, diese Berichte XX, 1911.

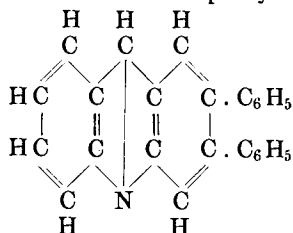
²⁾ Friedländer und Göhring, diese Berichte XVI, 1836.

β -Stellung des Pyridinkerns sich befinden, so dass hinsichtlich der Constitution der Basis nur noch die Wahl bleibt zwischen den Formeln:

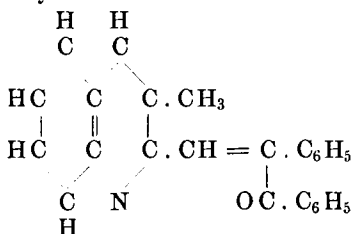


Um eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln herbeizuführen, versuchte ich, ausgehend vom Py- $\alpha\beta$ -Dimethylchinolin, in die Gruppe des Acridins zu gelangen.

In der That schien dieses Ziel schon erreicht, als es nach mehrfachen vergeblichen Condensationsversuchen mit Glyoxal, Tetrabromacetylen, Phenanthrenchinon und Brenztraubensäure gelang, durch 24stündiges Erhitzen molecularer Mengen von Py- $\alpha\beta$ -Dimethylchinolin und Benzil auf 100° eine bereits kurz beschriebene Basis vom Schmelzpunkt 173°¹⁾ zu erhalten, welche durch ihre Eigenschaften, namentlich durch die intensive, grüne Fluorescenz ihrer Salzlösungen in auffallender Weise an Acridin erinnerte. Die Bildung der Base erweckte die Hoffnung, dass in derselben das Diphenylacridin von der Form:



vorläge, die Analyse lehrte indessen alsbald, dass nur eine Methylgruppe des Dimethylchinolins mit dem Benzil in Reaction getreten war, so dass der erhaltenen Base — unter vorläufiger Vernachlässigung der Bindungsweise im Pyridinkern — sehr wahrscheinlich die Constitution:



zukommt.

¹⁾ In krystallisirtem Zustande schmilzt die Base bei 176°.

| | Berechnet für $C_{25}H_{19}NO$ | Gefunden | |
|---|-----------------------------------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 85.96 | 86.07 | 85.86 pCt. |
| H | 5.45 | 5.67 | 5.50 » |

Da indessen nicht ausgeschlossen war, dass sich der Ringschluss bei gesteigerter Temperatur vielleicht doch würde vollziehen lassen, so wurde die erhaltene Base während mehrerer Stunden auf 180° erhitzt. Hierbei vollzog sich unter raschem Erstarren des anfänglich geschmolzenen Productes eine glatte Umwandlung in eine schöne, krystallisirte, gelbe Substanz vom Schmelzpunkt 240° , welche im Gegensatz zum Ausgangsproduct kaum noch basische Eigenschaften besitzt und in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich ist ¹⁾. Quantitativ angestellte Versuche ergaben, dass die Umwandlung ohne Gewichtsverlust vor sich geht, so dass der erhaltenen Substanz, da sie durchaus einheitlich sich erwies, dieselbe empirische Zusammensetzung zukommen muss, wie dem Ausgangsproduct. In Uebereinstimmung hiermit ergab die Analyse folgende Resultate:

| | Berechnet für $C_{25}H_{19}ON$ | Gefunden | |
|---|-----------------------------------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 85.96 | 86.17 | — pCt. |
| H | 5.45 | 5.66 | — » |
| N | 4.01 | — | 4.25 » |

Die erhoffte Condensation zwischen der 2. Methylgruppe des Dimethylchinolins und der 2. Carbonylgruppe des Benzils war somit nicht eingetreten; vielmehr dürfte der gelbe Körper ein Polymeres der zuerst erhaltenen Base sein. Auch weitere, unter Zuhülfenahme von Condensationsmitteln wie Chlorzink und Phosphorsäureanhydrid durchgeführte Versuche führten nicht zum Ziel. Hiernach und mit Rücksicht auf die oben erwähnten resultatlosen Condensationsversuche mit Glyoxal etc. erscheint es fraglich, ob sich der Uebergang vom Py- α - β -Dimethylchinolin in die Gruppe des Acridins überhaupt wird verwirklichen lassen.

Die Eigenschaften des Py- α - β -Dimethylchinolins wurden bereits kurz beschrieben. Zu berichtigen ist der zu $255-260^{\circ}$ angegebene Siedepunkt. Neue, mit größeren Substanzmengen angestellte Siedepunktsbestimmungen ergaben 261° (uncorr.) bei 729 mm Druck.

Die Base krystallisirt nach den Mittheilungen des Hrn Prof. Haushofer im rhombischen System.

¹⁾ Dieselbe Verbindung entsteht direct, wenn man ein Gemenge von Dimethylchinolin und Benzil mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Irrthümlicherweise war die Verbindung ursprünglich als ein Condensationsproduct von Benzil und der acridinartigen Base gedeutet worden.

Von den Salzen des Py- $\alpha\beta$ -Dimethylchinolins wurden bereits das Platindoppelsalz und das Pikrat beschrieben. Ersteres beginnt sich bei 230° zu schwärzen und ist, ohne geschmolzen zu sein, bei 280° anscheinend völlig zersetzt; letzteres schmilzt bei 225°.

Zur weiteren Charakterisirung möge hier noch die Beschreibung einiger anderen Salze angefügt sein.

Das Chromat, $(C_{11}H_{11}N)_2 \cdot Cr_2O_7H_2$,

wird in orangerothern Nadelchen erhalten, wenn man eine schwefelsaure Lösung der Base mit einer Lösung von Chromsäure oder Kaliumbichromat versetzt. Beim Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser erhält man es in centimeterlangen Spiessen von orangerother Farbe. Bei 150° beginnt sich das Chromat zu bräunen und ist bei 185° vollständig zersetzt.

| | |
|---|------------|
| Ber. für $(C_{11}H_{11}N)_2 \cdot Cr_2O_7H_2$ | Gefunden |
| Cr 19.67 | 19.81 pCt. |

Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}N \cdot HCl + 2H_2O$,

kann aus seiner alkoholischen Lösung durch Ueberschichten derselben mit viel Aether in glasglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln erhalten werden, welche sich an der Luft beliebig lange halten.

Ueber concentrirter Schwefelsäure verliert das Salz 2 Moleküle Krystallwasser. In Wasser und Alkohol ist das Chlorhydrat sehr leicht löslich.

| | |
|--|------------|
| Ber. für $C_{11}H_{11}N \cdot HCl + 2H_2O$ | Gefunden |
| H ₂ O 15.68 | 15.57 pCt. |
| Cl 15.47 | 15.37 » |

Das Sulfat, $C_{11}H_{11}N \cdot SO_4H_2 + H_2O$,

wurde erhalten, indem die schwefelsaure Lösung der Base auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Bildet feine, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, die sich in Wasser äusserst leicht lösen, in Alkohol aber nur mässig löslich sind. Schmp. 235°. Das Krystallwasser wird, wiewohl langsam, schon über concentrirter Schwefelsäure abgegeben.

| | |
|---|-----------|
| Ber. für $C_{11}H_{11}N \cdot SO_4H_2 + H_2O$ | Gefunden |
| H ₂ O 6.59 | 6.72 pCt. |
| S 11.72 | 11.47 » |

Das Nitrat, $C_{11}H_{11}N \cdot NO_3H$,

ist durch Verdunsten der salpetersauren Lösung der Base über concentrirter Schwefelsäure in derben, unregelmässig durch einander gewachsenen Prismen zu erhalten, welche sowohl in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich sind.

| | |
|--------------------------------------|------------|
| Ber. für $C_{11}H_{11}N \cdot NO_3H$ | Gefunden |
| C 60.00 | 60.36 pCt. |
| H 5.45 | 5.60 » |

Das Jodmethylat, $C_{11}H_{11}N \cdot CH_3J + \frac{1}{2}H_2O$, bildet sich beim Erwärmen der Base mit überschüssigem Jodmethyl auf 40—50°, wobei die ursprünglich gebildete Lösung rasch zu einer gelben Krystallmasse erstarrt. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem das Product ebenso wie in Wasser mässig leicht löslich ist, erhält man es in hellgelben, sichelförmig gekrümmten Nadelbüscheln, die beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure dunkelgelb werden und dabei ihr Krystallwasser verlieren. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt das Jodmethylat bei 218° zu einer rubinrothen Flüssigkeit.

| Berechnet | | Gefunden | |
|---|-------|----------|-----------|
| für $C_{11}H_{11}N \cdot CH_3J + \frac{1}{2}H_2O$ | | I. | II. |
| H ₂ O | 2.92 | — | 2.80 pCt. |
| J | 41.23 | 41.11 | 41.14 » |

56. Fr. Eckhardt: Ueber *m*-Chinaldinacrylsäure und *m*-Chinaldinaldehyd.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der kgl. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Die Chinolinderivate, welche den Acrylsäurerest als Seitenkette enthalten, verdienen ein gewisses Interesse, weil sie in geeigneter Weise oxydirt Aldehyde der Chinolinreihe liefern. Eine Chinolinacrylsäure mit dem Säurerest im Benzolkern erhält man leicht, wenn man eine amidirte Phenylacrylsäure einer Chinolinsynthese z. B. der von Döbner und v. Miller unterwirft.

Dargestellt sind bis jetzt folgende Acrylsäuren der Chinolinreihe:

1. α -Methyl-*p*-chinolinacrylsäure (aus *p*-Amidophenylacrylsäure¹⁾).
2. α -Chinolinacrylsäure (aus Chinaldin mit Chloral durch Kochen mit Alkalien²⁾).

Dementsprechend wurden durch Oxydation mit Permanganat erhalten:

1. α -Methyl-*p*-chinolinaldehyd.
2. α -Chinolinaldehyd.

Ein weiterer Aldehyd ist von Einhorn als Product der Oxydation von rohem Fabrikchinaldin mit Chromylchlorid erhalten worden.

¹⁾ v. Miller u. Kinkelin, diese Berichte XVIII, 3244.

²⁾ v. Miller u. Spady, diese Berichte XVIII, 3402; XIX, 130.