

325. W. v. Miller und Fr. Kinkelin: Ein Uebergang von der Cumarsäurereihe in die Chinolinreihe.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der technischen Hochschule in München.]
(Eingegangen am 28. Juni.)

Was uns beim *o*-Nitrocumarin und der *o*-Nitrocumarsäure nicht gelungen ist, sie nämlich durch alkoholisches Ammoniak direct in ein Chinolinderivat überzuführen, das gelang uns ohne Schwierigkeit beim Nitromethoxyzimtaldehyd ($\text{NO}_2 \cdot \text{OH} : \text{CH} = 1 : 2 : 3$).

Dieser lässt sich leicht aus dem von uns¹⁾ beschriebenen Nitrocumaraldehyd vom Schmelzpunkt 133° erhalten. Das Silbersalz des letzteren, ein purpurrothes, krystallinisches Pulver, setzt sich, mit einer ätherischen Jodmethyllösung überschichtet, in der Kälte zu dem Methyläther des Aldehyds um.

Der Aether krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen, die bei 115° schmelzen.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4$	Gefunden
C	57.97	57.63 pCt.
H	4.35	4.67 »
N	6.77	6.99 »

Um zu entscheiden, ob der Nitromethoxyzimtaldehyd der Cumarin- oder Cumarsäurereihe angehört, wurde derselbe mit frisch gefälltem Silberoxyd in weingeistiger Lösung im Wasserbade oxydirt. Hierbei wurde eine Säure erhalten von der Zusammensetzung und dem Schmelzpunkt 193° des oben beschriebenen, mittelst der Perkin-schen Reaction erhaltenen Monomethyläthers der Nitro-*o*-cumarsäure ($\text{NO}_2 : \text{OH} : \text{CH} = 1 : 2 : 3$).

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_5$	Gefunden
C	53.81	53.97 pCt.
H	4.03	4.33 »
N	6.28	6.39 »

Wird nun der Nitromethoxyzimtaldehyd mit alkoholischem Ammoniak in Röhren auf $130 - 140^\circ$ 3—4 Stunden erhitzt, so erhält man neben viel amorpher brauner Substanz *o*-Nitrochinolin. Dasselbe schmolz nach guter Reinigung bei $91 - 92^\circ$, krystallisirte aus Alkohol in schönen, gelben Prismen und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

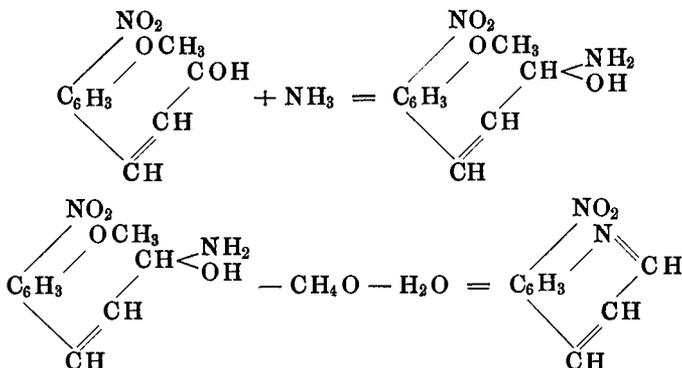
	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C	62.07	61.92 pCt.
H	3.45	3.82 »
N	16.09	16.10 »

¹⁾ Diese Berichte XX, 1933.

Das in langen, wohl ausgebildeten Prismen krystallisierende Platindoppelsalz gab für die Formel $(C_9H_6N_2O_2HCl)_2PtCl_4$ stimmende Zahlen :

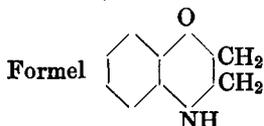
	Berechnet	Gefunden
Pt	25.67	25.55 pCt.

Das so gewonnene Nitrochinolin ist also vollkommen identisch mit dem aus dem Chinolin durch Nitriren erhalten. Die Bildung desselben scheint nach den Gleichungen zu verlaufen:



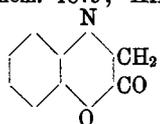
In der Kälte entsteht nämlich mit alkoholischem Ammoniak ein orangegelber, firnissartiger Körper, den wir leider in keiner zu Analyse geeigneten Form erhalten konnten, der aber wahrscheinlich ein Ammoniakadditionsproduct des Aldehydes ist. Wird eine 12 Stunden in der Kälte stehen gelassene Lösung von Nitromethoxyzimtaldehyd in alkoholischem Ammoniak im Rohr erhitzt, so entsteht ebenfalls *o*-Nitrochinolin.

Anhang. Bei unseren Arbeiten über Chinolin- und Cumarinderivate kam uns der Gedanke ein Chinolin resp. Hydrochinolin darzustellen, in welchem ein CH_2 ersetzt ist durch Sauerstoff von der



Als Ausgangsproduct hierzu eignete sich eine Verbindung, die von Fritzsche schon vor zehn Jahren aufgefunden wurde¹⁾ und das

¹⁾ Jahresber. für pract. Chem. 1879, XX, 288. Diese Abhandlung,

welche das erste Oxazinderivat  beschreibt, scheint sowohl

Bernthsen als L. Knorr entgangen zu sein.

Anhydrid des Amidooxyphenyllessigsäure darstellt. Beim Behandeln mit Fünffachchlorphosphor wird der Ring gelöst und Orthoamidophenoxysäure zurückgebildet.

Beim Destilliren über Zinkstaub unter Kohlensäure-Ueberleiten erhält man indess ein Oel, das zum Theil aus Anilin besteht, zum anderen aber aus einem öligen Körper, der kaum basische Eigenschaften zeigt. Die Analyse einer Fraction, die bei 190—210° destillirte, ergab 9.70 pCt. Stickstoff, während die gesuchte Basis 10.37 pCt. verlangt. Neben dieser Basis, die, wenn die weitere Untersuchung unsere Erwartungen erfüllt, den Namen Phenoxazin erhalten wird, entsteht noch Indol. Wir werden bald Näheres berichten.

B e r i c h t i g u n g :

Jahrg. XXII, No. 9, S. 1451, Z. 5 v. u. lies: »Allylderivat« statt »Aethylderivat«.

Nächste Sitzung: Montag, 8. Juli 1889, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.