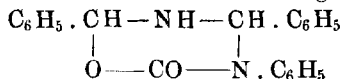


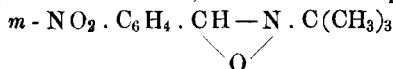
Nur ein Versuch sei noch mitgeteilt, den wir zur Prüfung von Beckmann's Formel des Einwirkungsproductes von Phenylcyanat auf N-Benzyl- β -benzaloxim, $C_6H_5 \cdot CH-N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, ausgeführt



haben. Nach Beckmann ist diese Verbindung



zu schreiben. Es würde also die CH_2 -Gruppe des Alkylrestes angegriffen. Ein Stickstoffäther mit einem tertiären Radical könnte sich darnach nicht mit Cyanat vereinigen. Wir haben deshalb tertiäres Butylbromid, $(CH_3)_3CBr$, auf β -*m*-Nitrobenzaloxim in alkalisch-alkoholischer Lösung einwirken lassen, um zu dem Körper



zu gelangen, der auf die Verbindungsfähigkeit mit Phenylcyanat geprüft werden sollte. Indess erfolgte die gewünschte Reaction nicht, da das tertiäre Butylbromid durch das Alkali zerlegt wurde.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

456. Julius Ephraim: Zur Darstellung der Amido-Chinoline.

(Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCXXXV.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August.)

Amidochinoline, welche die Amidogruppe im Pyridinkern enthalten, sind bisher nur in geringer Zahl dargestellt worden. Vom Chinolin selbst ist kein derartiges primäres Amin bekannt, dagegen wurden α -Amidolepidin von Klotz¹⁾, β -Amidochinaldin und β - γ -Diamidochinaldin von Conrad, Limpach und Eckhard²⁾, β -Nitro- γ -amidochinaldin von Conrad und Limpach dargestellt. Die Gewinnung dieser Verbindungen ist aber ziemlich schwierig, weshalb die im Pyridinkern substituirten Amidochinoline bisher auch nicht eingehend untersucht worden sind. Ich machte es mir daher zur Aufgabe, eine bessere allgemeine Darstellungsweise der Amidochinoline zu finden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 282.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1965 und 1981.

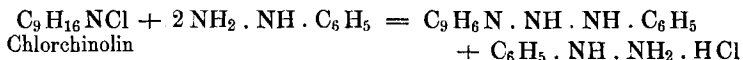
Durch die Untersuchungen von Friedländer, Knorr u. A. ist festgestellt worden, dass α - und γ -Halogenderivate des Chinolins mit primären Aminen reagiren, indem sie ihr Halogenatom austauschen, durch welche Reaction Alkylamidochinoline entstehen. Wenn man bei dieser Reaction ein primäres Amin NH_2X verwandte, aus dem durch irgend welche Reactionen die substituierende Gruppe zu entfernen war, so konnte man die Entstehung von primären Aminen erwarten. Liess man also z. B. Chlorchinolin mit Phenylhydrazin reagiren, so entstand eine Hydrazoverbindung, die wie alle Hydrazokörper durch Reductionsmittel in die zu Grunde liegenden Amine gespalten werden konnte. Die Versuche wurden zunächst mit α -Chlorchinolin angestellt.

α -Chlorchinolin und Phenylhydrazin.

Es wurde ein Theil α -Chlorchinolin (1 Mol.) mit zwei Theilen Phenylhydrazin in (2 Mol.) einem Kolben am Steigrohr über der freien Flamme so lange erhitzt, bis die Masse reagirte. Die Einwirkung erfolgt äusserst stürmisch, so dass bei nicht genügender Vorsicht ein Theil des Kolbeninhaltes aus dem Kühlrohr hinausgetrieben wird. Nach dem Erkalten wird das Reactionsproduct mehrmals mit kochendem Wasser behandelt, um nicht angegriffenes Phenylhydrazin und Chlorchinolin zu entfernen und das gebildete salzsaure Phenylhydrazin in Lösung zu bringen. Es bleibt dann eine gelbliche Masse zurück, die nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 191° erhalten werden kann. Die Verbindung ist sehr unbeständig, sie färbt sich schon nach kurzer Zeit selbst im Vacuum bräunlich. Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{C}_{15}\text{N}_3\text{H}_{13}$	Gefunden
N 17.87	18.03 pCt.

Es liegt hier also das erwartete Hydrazoderivat vor, das nach der Gleichung



entstanden ist. Die Verbindung ist als

Phenylhydrazo- α -chinolin

zu bezeichnen.

Der Körper löst sich ausser in Alkohol, in welchem er schwerlöslich ist, leicht in Chloroform und Eisessig und ist in Aether fast unlöslich. Die ursprünglich gelbe alkoholische Lösung färbt sich allmählich beim Stehen an der Luft röthlich. Mit Metallsalzen, Platinchlorid, Quecksilberchlorid u. s. w. entstehen Niederschläge. Ebenso bildet sich mit Pikrinsäure eine gelbe krystallinische Verbindung. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt das Phenylhydrazo- α -chinolin eine violette Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser in Rosa übergeht. Beim Schmelzen der Hydrazoverbindung tritt Zersetzung ein, weshalb

der Schmelzpunkt nicht scharf bestimmt werden kann. Aus 2 g α -Chlorchinolin erhält man ungefähr die gleiche Menge an Phenylhydrazo- α -chinolin.

Oxydation des Phenylhydrazo- α -chinolins.

Wie alle Hydrazoverbindungen kann das Phenylhydrazo- α -chinolin leicht zu der Azoverbindung oxydirt werden. Diese Oxydation erfolgt bereits an der Luft und kann auch durch salpetrige Säure und unterchlorige Säure geschehen. Zur Gewinnung der Azoverbindung verfährt man am besten in folgender Weise: Man löst die Hydrazoverbindung in Eisessig und setzt Eisenchlorid im Ueberschuss hinzu. Nach einiger Zeit verdünnt man mit Wasser, bis eine leichte Trübung erfolgt und lässt stehen. Es scheiden sich schön roth gefärbte, feine Nadeln ab, die bei 93° schmelzen. Es liegt hier das

Phenylazo- α -chinolin, $C_9H_6N \cdot N : N \cdot C_6H_5$ vor.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{15}N_3H_{11}$	I.	II.
C	77.25	77.43	— pCt.
H	4.72	5.02	— »
N	18.10	—	18.22 »

Die Verbindung ist in Eisessig, Alkohol, Aether leicht löslich. Lässt man das Phenylhydrazo- α -chinolin mit Alkohol einige Zeit an der Luft stehen, so geht dasselbe allmählich in Lösung, indem es in die leichter lösliche Azoverbindung verwandelt ist. Das Phenylazo- α -chinolin giebt ebenso wie das Phenylhydrazo- α -chinolin mit Metallsalzen und Pikrinsäure Niederschläge und zeigt auch mit concentrirter Schwefelsäure die erwähnte, charakteristische Reaction. Die Ausbeute an Phenylazo- α -chinolin ist nahezu quantitativ.

Spaltung des Phenylhydrazo- α -chinolins.

Das Phenylhydrazo- α -chinolin wird bei längerem Erhitzen zersetzt und konnte hierbei die Bildung von Anilin und Phenylazo- α -chinolin beobachtet werden. Das bei dieser Reaction wahrscheinlich gleichzeitig gebildete Amidochinolin konnte nicht beobachtet werden. Die Spaltung des Phenylhydrazo- α -chinolins kann dagegen in folgender Weise geschehen: Man erhitzt je 1 g des Hydrazokörpers mit 5 ccm Jodwasserstoffsäure 1.7 und $\frac{1}{2}$ g rothen Phosphors im Einschlussrohr einige Stunden auf 180°. Das Rohr enthält nach dem Erkalten eine Krystallmasse, die wesentlich aus jodwasserstoffsäurem Anilin besteht. In der Flüssigkeit ist dagegen noch eine zweite Base vorhanden. Man löst das Reactionsproduct in Wasser, macht die Lösung alkalisch und entfernt das Anilin durch Uebertreiben mit Wasserdampf. Die zurückbleibende Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers erhält man eine violett gefärbte, krystallinische

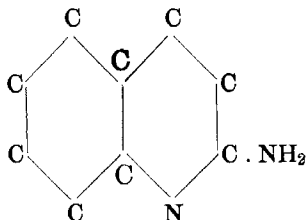
Masse. Dieselbe ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht löslich und kann nur aus Ligroin umkrystallisirt werden. Der Körper ist eine Base und giebt mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr die für die Azo- und Hydrazoverbindung charakteristische Färbung. Die Base schmilzt bei 114°. Sie bildet ein sehr schwerlösliches Pikrat und Platindoppelsalz. Das Pikrat wird am besten aus verdünnter alkoholischer Lösung erhalten. Die Analyse desselben ergab:

Ber. für $C_9H_8N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
N 18.76	18.29 pCt.

Die Analyse des Platindoppelsalzes, das in gelblichbraunen Nadeln krystallisirt, ergab:

Ber. für $2C_9H_8N_2HCl, PtCl_4$	Gefunden
Pt 27.33	27.01 pCt.

Es liegt also α -Amidochinolin vor:



Aus 2 g Phenylhydrazo- α -chinolin wurde $\frac{1}{2}$ g Base erhalten.

Die beschriebene Reaction scheint eine allgemeine zu sein. Aus α -Chlor- γ -methylchinolin (α -Chlorlepidin) konnte in guter Ausbeute gleichfalls ein Hydrazoderivat (Schmp. 197°) erhalten werden.

Es sollen nunmehr weitere Amine des Chinolins dargestellt und einer eingehenden Untersuchung unterworfen werden.

457. Julius Ephraim: Ueber einige Abkömmlinge des Desoxybenzoins¹⁾.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCXXXVI.]

(Eingegangen am 15. August.)

Im Anschlusse an die von S. Gabriel und A. Michael begonnenen Untersuchungen über die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf phenylirte Essigsäuren sind bisher statt der Phenylessigsäure selbst immer nur solche Derivate derselben geprüft worden, welche nur eine, am Methylen haftende Carboxylgruppe enthielten. Im Folgenden

¹⁾ Auszug aus der Inauguraldissertation des Verfassers. Berlin 1890.