

scheidet sich vom Anilin durch seine grosse Affinität zum Sauerstoff, indem es sehr leicht in die phosphinige Säure übergeht. Es bildet leicht Alkyl-, schwer Säurederivate. Auch die alkylirten Phosphine sind von den entsprechenden Anilinderivaten in ihrem Verhalten ganz verschieden, wie kürzlich O. Holle¹⁾ gezeigt hat.

Es scheint uns, als ob diese so einfachen und in die Augen springenden Beziehungen wichtig genug wären, um auch in den kürzeren Lehrbüchern der organischen Chemie mehr berücksichtigt zu werden, wie dies bis jetzt geschehen ist.

Rostock, den 24. Mai 1892.

261. J. Eliasberg und P. Friedländer: Ueber einige Condensationen des *o*-Amidobenzaldehyds.

[Mittheilung aus d. chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

In einigen früheren Mittheilungen²⁾ wurde über eine Reaction des *o*-Amidobenzaldehyds berichtet, nach welcher sich durch Einwirkung desselben auf Aldehyde und Ketone direct Chinolinderivate erhalten lassen. So entsteht Chinolin beim Versetzen einer wässrigen verdünnten Lösung von *o*-Amidobenzaldehyd und Acetaldehyd mit wenig Natronlauge, α -Methylchinolin unter den gleichen Bedingungen bei Anwendung von Aceton, α - und β -Phenylchinolin aus Acetophenon resp. Phenylelessigsäurealdehyd.

Wir haben im Folgenden versucht, die Anwendbarkeit dieser Reaction zur Darstellung von im Pyridinkern substituirten Chinolinderivaten auf einige andere Ketone, welche die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ enthalten, zu prüfen, und sind dabei zunächst zu dem nicht weiter überraschenden Resultat gelangt, dass die Condensation um so träger verläuft, je grösser das Moleculargewicht des betreffenden Ketons ist. Während Aceton und Aethylketon in verdünnter wässriger Lösung in der Kälte die entsprechenden Chinolinderivate liefern, bedarf es zur Condensation mit Acetophenon gelinden Erwärmens in alkoholischer Lösung. Naphthylmethylketon geht mit Amidobenzaldehyd erst beim Kochen der alkoholischen Lösung mit alkoholischem Natron zu Naphthylchinolin zusammen; mit Desoxybenzoïn konnte überhaupt keine

¹⁾ O. Holle, diese Berichte XXV, 1518.

²⁾ Diese Berichte XV, 2573; XVI, 1833; XVII, 456.

Condensation mehr herbeigeführt werden. Ein negatives Resultat wurde auch mit Dioxycetophenon, Traubenzucker und Lävulinsäureester erhalten.

Mit besonderer Leichtigkeit reagiren nach einer früheren Beobachtung *o*-Amidobenzaldehyd und Acetessigäther unter Bildung von Chinaldincarbonsäureäther. Die Entstehung desselben ist leicht verständlich unter Zugrundelegung der Ketonformel des Acetessigäthers $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$. Nachdem durch die Claisen'sche Synthese analog zusammengesetzte Verbindungen leicht zugänglich gemacht waren, haben wir versucht, mit Hilfe derselben einige complicirtere Chinolinderivate darzustellen. Es gelang ohne Weiteres, aus Acetylaceton in der erwarteten Weise zum Chinaldin- β -methylketon zu gelangen und aus Acetylaceton, $\text{CH}_3 \text{COCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{COCH}_3$, in normaler Reaction ein Dichinolinderivat darzustellen.

Sogen. Acetessigaldehyd (Formylessigäther) und Benzoylessigaldehyd reagiren dagegen bei Gegenwart von Alkali mit *o*-Amidobenzaldehyd gar nicht, und wir sehen in diesem Verhalten einen neuen Beweis für die Richtigkeit der Auffassung dieser Verbindungen als β -Oxyacrylsäurederivate¹⁾ und indirect für die Ketonnatur des Acetessigäthers selbst.

Bemerkenswerth scheint die Bildung eines Acridinderivats aus Floroglucin und Amidobenzaldehyd, insofern hier die condensirende Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ sich in einer ringförmigen Anordnung befindet.

Es gelang aber bisher nicht, diese Reaction auf ähnlich constituirte ketohaltige Ringsysteme auszudehnen (z. B. Campher).

Der zu den nachstehend beschriebenen Condensationen verwandte *o*-Amidobenzaldehyd wurde durch Reduction von *o*-Nitrobenzaldehyd mit Eisenvitriol und Ammoniak gewonnen. Ein Ueberschuss von Ammoniak ist hierbei sorgfältig zu vermeiden, auch lässt sich dasselbe nicht durch Natronlauge ersetzen, weil beide Verbindungen vermuthlich intermediär gebildetes Anthranil zersetzen.

Phenylhydrazinverbindung des *o*-Amidobenzaldehyds.

Die Verbindung bildet sich in normaler Weise beim Versetzen einer wässrigen Lösung des Aldehyds mit Phenylhydrazin und etwas Essigsäure schon nach kurzem Stehen in der Kälte als gelblicher, flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Aus Alkohol krystallisirt sie in schwach gelblichen Nadeln, aus Benzol in Blättchen vom Schmelzpunkt 222° , die sich bei längerem Stehen an der Luft bräunen.

¹⁾ Vergl. H. v. Pechmann, diese Berichte XXV, 1040.

Ber. für $C_8H_4NH_2CH = NNHC_6H_5$
 N 19.90

Gefunden
 19.66 pCt.

Versuche, durch Einwirkung von Oxydationsmitteln die Bildung einer ringförmigen Atomgruppierung von drei Stickstoff- und drei Kohlenstoffatomen herbeizuführen, waren erfolglos.

Indazol.

Trägt man festen *o*-Amidobenzaldehyd in stark abgekühlte starke Salzsäure ein und zersetzt die schwach gefärbte Lösung vorsichtig mit der berechneten Menge Nitrit, so bildet sich *o*-Diazobenzaldehyd, wie aus dem Verhalten der Lösung beim Kochen (Auftreten von Salicylaldehyd unter Stickstoffentwicklung) und gegen alkalische Naphtol-sulfosäurelösung deutlich hervorgeht. Beim Versetzen mit Natriumsulfid geht die anfänglich rothgelbe Farbe der Flüssigkeit allmählich in hellgelb über und durch Aether lässt sich jetzt derselben eine Substanz entziehen, welche nach dem Verdampfen desselben in gelblich-weissen Krusten zurückbleibt und aus Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 146.5° krystallisirt. Die Eigenschaften der Verbindung, deren geringe Menge zu einer Analyse nicht ausreichte, lassen ihre Identität mit dem von E. Fischer und H. Kuzel ¹⁾ aus Hydrazinzimmtsäure dargestellten Indazol sehr wahrscheinlich erscheinen, dessen Bildung aus zunächst entstandenem *o*-Phenylhydrazinaldehyd ohne Weiteres verständlich ist.

o-Amidobenzaldehyd und Methyläthylketon.

Eine verdünnte wässrige Lösung des Aldehyds mit etwas überschüssigem Aethylmethylketon trübt sich auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Natronlauge schon in der Kälte, und scheidet nach kurzem Stehen einen gelblichweissen festen Körper aus, der nach passender Reinigung aus Aether in Säulen vom Schmelzpunkt 67.5° krystallisirt, wenig in Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Säuren löslich, mit Wasserdampf flüchtig ist und einen dem Chinaldin sehr ähnlichen Geruch besitzt. Nach der Analyse seines in hellgelben Nadeln krystallisirenden Platindoppelsalzes besitzt er die Zusammensetzung $C_{11}H_{11}N$.

Ber. für $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$
 Pt 26.83

Gefunden
 26.79 pCt.

Theoretisch ist bei der Condensation von *o*-Amidobenzaldehyd mit Aethylmethylketon, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, sowohl die Bildung von Dimethylchinolin wie von α -Aethylchinolin zu erwarten, je nachdem die Wasserabspaltung zwischen Keton und Aldehyd an der CH_2 -

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 280.

oder CH_3 -Gruppe stattfindet. Nun ist α -Aethylchinolin von Reher¹⁾ durch zweistündiges Erhitzen von Chinolinjodäthylat auf 280° und von Doebner²⁾ durch Destillation von Aethylchinolinmonocarbonsäure mit Natronkalk dargestellt und von beiden Autoren als Flüssigkeit vom Siedepunkt $256\text{--}58^\circ$ beschrieben. α - β -Dimethylchinolin wurde von Rohde³⁾ aus Tiglinaldehyd, salzsaurem Anilin und Salzsäure erhalten. Letztere Verbindung stimmt mit der von uns erhaltenen soweit überein, dass eine Identität beider anzunehmen ist (Schmelzpunkt 66° , Rohde). Es findet also bei obiger Reaction die Wasserabspaltung an der CH_2 -Gruppe unter Bildung von α - β -Dimethylchinolin statt.

o-Amidobenzaldehyd und Diäthylketon.

Die Condensation beider Verbindungen erfolgt genau in derselben Weise wie beim Aethylmethylketon in verdünnter wässriger Lösung mit etwas Natronlauge in der Kälte. Das Reactionsproduct, das als Aethylmethylchinolin aufzufassen ist, krystallisirt aus Petroleumäther in schiefen Prismen vom Schmelzpunkt 57° , ist in Wasser wenig löslich und mit Wasserdämpfen leicht. Die Analyse des aus Wasser umkrystallisirten und bei 110° getrockneten Platindoppelsalzes ergab:

Ber. für $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt 25.83	25.94 pCt.

o-Amidobenzaldehyd und Naphtylmethylketon.

Dieses Keton wurde gewählt, um zu constatiren, ob die Chinolinbildung auch bei Verbindungen mit höherem Moleculargewicht mit derselben Leichtigkeit erfolgt. In der That entsteht auch hier quantitativ Naphtylchinolin, aber erst in der Hitze und unter Anwendung von alkoholischem Natron. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen von *o*-Amidobenzaldehyd und β -Naphtylmethylketon unter Zusatz von alkoholischem Natron scheidet sich dasselbe in gelblichen Blättchen aus, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein weiss und vom Schmelzpunkt 161° erhalten werden. Eine Verbrennung ergab folgende Zahlen:

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$	Gefunden
C 89.80	89.61 pCt.
H 5.10	5.46 »

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Das schwerlösliche Sulfat, Hydrochlorat und Chromat bilden feine Nadelchen. Das Platindoppelsalz erhielten wir aus alkoholischer

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2995.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 273.

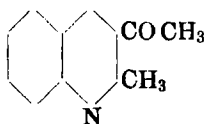
³⁾ Diese Berichte XX, 1912; XXII, 269.

Lösung als gelben, aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Niederschlag, der in Wasser sehr schwer löslich ist.

Desoxybenzoin, welches sich mit *o*-Amidobenzaldehyd zu Diphenylchinolin vereinigen sollte, konnten wir auch unter Anwendung von Natriumalkoholat nicht zur Reaction bringen.

o-Amidobenzaldehyd und Acetylaceton.

Versetzt man eine wässrige Lösung von *o*-Amidobenzaldehyd und etwas überschüssigem Acetylaceton¹⁾ mit ein paar Tropfen verdünnter Natronlauge, so trübt sich die Flüssigkeit und scheidet bei 2—3 stündigem Stehen in der Kälte einen in langen farblosen Nadeln krystallisirenden Körper aus. Derselbe scheidet sich aus leichtem Petroleumäther in centimeterlangen dicken Nadeln aus, die bei 74° schmelzen und bei 306° unzersetzt destilliren; aus wasserhaltigen Lösungsmitteln (Aether, Alkohol) erhält man krystallwasserhaltige Nadeln vom Schmelzpunkt 57.5°. Unter Berücksichtigung der Bildung von Chinaldin- β -carbonsäure aus *o*-Amidobenzaldehyd und Acetylacetonäther kann es nicht zweifelhaft sein, dass in dieser Substanz das Keton dieser Säure d. h. α -Methyl- β -methylchinolinketon



vorliegt, womit auch Analyse und Verhalten durchaus übereinstimmen.

Eine Verbrennung der wasserfreien Substanz ergab:

Ber. für $C_{12}H_{11}NO$	Gefunden
C 77.9	78.13 pCt.
H 5.94	5.93 »

Das salzsaure und schwefelsaure Salz des Ketons sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, das schwer lösliche Chromat krystallisirt in langen gelben Nadeln, wie auch das Platindoppelsalz von der Zusammensetzung $(C_{12}H_{11}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Berechnet	Gefunden
Pt 24.91	24.70 pCt.

Die Anwesenheit einer Ketongruppe in der Verbindung lässt sich durch Hydroxylamin und Phenylhydrazin leicht nachweisen. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin bildet sich ein Oxim, das durch seine Löslichkeit in Natronlauge leicht von unangegriffenem Keton getrennt werden kann. Durch vorsichtiges Neutralisiren der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure wird es ausge-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1009.

schieden und aus Benzol in schiefen dicken Prismen vom Schmelzpunkt 143° krystallisirt erhalten. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{12}H_{11}N \cdot NOH$	Gefunden
N 14.0	14.12 pCt.

Die Hydrazinverbindung des Ketons scheidet sich als salzsaures Salz beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Phenylhydrazin und Salzsäure in schwerlöslichen, schön rothen Nadelchen aus, die sich in Wasser schwierig mit derselben Farbe lösen. Ammoniak scheidet das freie Hydrazon, $C_{12}H_{11}N:N \cdot NHC_6H_5$, ab, das aus Benzol in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 130° krystallisirt und sich an der Luft unter Zersetzung schnell braun färbt.

Versucht man die Condensation von *o*-Amidobenzaldehyd und Acetylaceton bei Gegenwart von etwas mehr Natronlauge auszuführen, so treten complicirtere Reactionen ein. Die Flüssigkeit trübt sich, scheidet aber auch nach längerem Stehen nur eine geringe Menge eines röthlich gefärbten harzigen Körpers ab, aus dem durch wiederholtes Umkrystallisiren gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 164° erhalten wurden, deren Analyse keine übereinstimmenden Zahlen lieferte (C 79.47, 80.65; H 6.07, 5.63). Ein Methylchinolin, dessen Entstehung erwartet werden konnte, verlangt C 84.44, H 5.18. Die Substanz giebt schwerlösliche salzsaure, schwefelsaure und chromsaure Salze, sowie ein Platindoppelsalz von 20.05 pCt. Platin-Gehalt. Die geringe Menge schloss eine nähere Untersuchung aus.

Neben dieser Verbindung konnten in wässriger Lösung noch *o*-Amidobenzaldehyd durch seine Phenylhydrazinverbindung und Chinaldin durch sein Platindoppelsalz (ber. Pt 27.94, gef. 28.04) nachgewiesen werden. Offenbar tritt durch die Anwesenheit der stärkeren Natronlauge vor der Condensation eine Spaltung des Acetylacetons ein, deren Producte zu verschiedenen Reactionen Veranlassung geben.

o-Amidobenzaldehyd und Acetylaceton.

Eine wässrige verdünnte Lösung von *o*-Amidobenzaldehyd mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylaceton¹⁾ und ein paar Tropfen Natronlauge versetzt, scheidet nach 12 stündigem Stehen in der Kälte eine reichliche Menge eines gelblich gefärbten krystallinischen Körpers ab, von welchem ein kleinerer Theil aus der Lösung durch Aether extrahirt werden kann. Derselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, seideglänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 104 — 105° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}N_2 + 2H_2O$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden
C	75.00	74.47 pCt.
H	6.25	6.70 »

¹⁾ Diese Berichte XXII, 168, 2100.

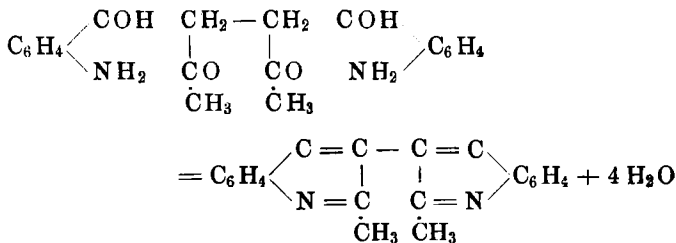
Bei 105—110° verliert die Verbindung ihr Krystallwasser und scheidet sich dann aus Benzol in verworrenen Nadeln vom Schmelzpunkt 144° aus. Eine Verbrennung ergab jetzt auf die Formel $C_{20}H_{16}N_2$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	84.51	84.49 pCt.
H	5.63	5.76 „

Der Körper löst sich leicht in Salzsäure und Schwefelsäure. Sein chromsaures Salz ist schwer löslich und krystallisirt in schwalbenschwanzartigen Krystallen. Das auch in heissem Wasser schwer lösliche Platindoppelsalz wurde nach dem Trocknen bei 110° analysirt.

Ber. für $C_{20}H_{16}N_2HClPtCl_4$	Gefunden
Pt 27.99	27.41 pCt.

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, dass sich bei obiger Condensation 2 Mol. *o*-Amidobenzaldehyd mit 1 Mol. Acetylaceton vereinigt haben und in diesem Verhältniss verläuft die Reaction auch bei Anwesenheit von viel überschüssigem Acetylaceton. Obwohl die Wasserabspaltung zwischen beiden Körpern theoretisch in verschiedener Weise vor sich gehen kann, wird man nicht fehlgehen, wenn man die entstehende Substanz als Dimethyldichinolylin auffasst und ihre Bildung in folgender Weise formulirt:



o-Amidobenzaldehyd und Phloroglucin.

Der Versuch, *o*-Amidobenzaldehyd mit Phloroglucin zu condensiren, wurde durch die Erwägung veranlasst, dass dieses Phenol bei manchen Reactionen in der secundären Form als Triketohexamethylen auftritt und als solches im Stande sein konnte, sich in Folge des Vorhandenseins von $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ Gruppen mit *o*-Amidobenzaldehyd zu einem Chinolinderivat zu vereinigen.

Eine wässrige Lösung äquivalenter Mengen beider Körper färbt sich in der That nach Zusatz weniger Tropfen Natronlauge schon in der Kälte, schnell beim Erwärmen auf dem Wasserbade intensiv roth.

Essigsäure fällt daraus in reichlicher Menge eine voluminöse rothe Substanz, die in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist und schwierig durch Krystallisation zu reinigen ist. Dieselbe besitzt sowohl basische wie saure Eigenschaften. Sie löst sich in Ammoniak mit intensiv rother, in Natronlauge mit gelbrother Farbe. Von Salzsäure wird sie mit hellgelbrother Farbe aufgenommen; das entstehende salzsaure Salz ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt in verfilzten haarfeinen gelben Nadeln, die von Wasser dissociirt werden.

Beständiger ist das schön krystallisirende Platindoppelsalz, das sich beim Erkalten einer mit Platinchlorid versetzten heissen salzsauren Lösung in glänzenden rothen Nadelchen abscheidet und aus viel heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisirt werden kann. Die längere Zeit im Vacuum oder bei 110° getrocknete Substanz verliert bei 130—135° noch 2. Mol. Krystallwasser

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	2.12	2.49 pCt.

und besitzt dann die Zusammensetzung $(C_{13}H_9NO_2HCl)_2PtCl_4$,

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.35	23.30 pCt.
C	37.54	37.54 »
H	2.40	2.73 »

Der Platingehalt des wasserhaltigen bei 100 bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes entspricht der Formel $(C_{13}H_9NO_2HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

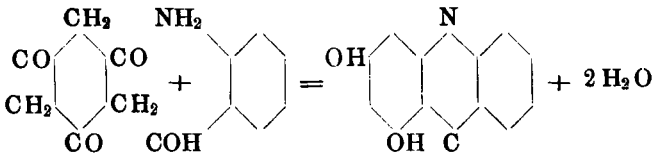
	Berechnet	Gefunden	
Pt	22.37	22.23	22.37 22.52 pCt.

Eine Dibenzoylverbindung wurde durch Schütteln der abgekühlten Lösung des Condensationsproducts in 10procentiger Natronlauge mit Benzoylchlorid dargestellt. Es scheidet sich hierbei ein braun gefärbter Körper aus, der durch Lösen in Benzol und Versetzen mit leichtem Petroleumäther von geringen Mengen harziger Verunreinigungen befreit aus Aceton in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 163° krystallisirt erhalten werden kann. Die Verbindung löst sich in Säuren, nicht in Wasser und Alkalien, ist in Petroleumäther fast unlöslich, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Lösung in Eisessig fluorescirt schon grüngelb. Eine Verbrennung ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{13}H_7NO_2(COC_6H_5)_2$	Gefunden
C	77.33	78.04 pCt.
H	4.15	4.39 »

Das Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid ist ölig und konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Es ist nach Obigem nicht unwahrscheinlich, dass die Condensation von *o*-Amidobenzaldehyd mit Phloroglucin in der That in dem angedeuteten Sinne verläuft. Die entstehende Verbindung wäre dann als Dioxycridin zu betrachten und seine Bildung in folgender Weise zu formuliren:

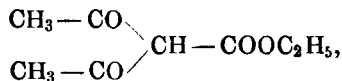


262. L. Claisen: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigäther.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.]¹⁾

(Eingegangen am 28. Mai.)

Vor etwa 4 Jahren habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Zedel²⁾ eine Arbeit über das Acetylaceton ausgeführt, um zu entscheiden, ob dieser Körper und andere seiner Gattung wirkliche Diketone $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}$ oder hydroxylhaltige Verbindungen $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{R}$ sind. Unter Anderem wurde das Verhalten des Natriumacetylacetons gegen Chlorkohlensäureäther untersucht und festgestellt, dass dabei 2 isomere Monocarboxäthylderivate des Acetylacetons entstehen: in untergeordneter Menge der eigentliche Acetylaceton-Monocarbonsäureäther



identisch mit dem schon bekannten, von Elion³⁾ und James⁴⁾ aus Natracetessigäther und Acetylchlorid erhaltenen Diacetessigäther;

¹⁾ Die der obigen Mittheilung zu Grunde liegenden Versuche sind noch während meines Münchener Aufenthalts im dortigen Laboratorium der Kgl. Bayerischen Akademie der Wissenschaften ausgeführt worden.

²⁾ Zedel, Inauguraldissertation, München 1889.

³⁾ Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas, 3, 248.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 210.