

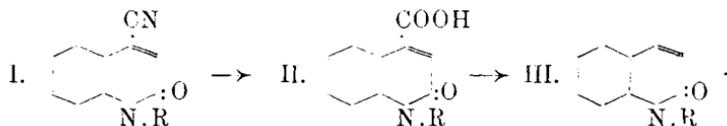
549. A. Kaufmann und A. Albertini:
Über Cyan-cyclaminane.

[II. Mitteilung: Chinolin-Reihe¹⁾.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1909.)

Die Versuche über die Umlagerung von Cyclammoniumcyaniden in Cyan-cyclaminane haben in der Chinolin-Reihe so unerwartete Resultate gezeitigt, daß wir sie der Veröffentlichung nicht länger vorenthalten zu dürfen glauben, wenn auch das Studium, besonders der intermediären Reaktionen, als noch nicht abgeschlossen gelten muß.

In analoger Weise, wie in der Acridinreihe, erhält man durch Einwirkung von Cyankalium auf die Chinolinhalogenalkylate Cyan-chinolane. Diese sind im Gegensatz zu den Cyan-acridanen äußerst zersetzliche und oxydable Substanzen; sie bräunen sich rasch an der Luft und verwandeln sich dabei nicht selten in schwarze, schmierige Harze. Es ist uns auch nicht gelungen, sie ohne tiefer greifende Veränderung nach den üblichen Methoden umzukristallisieren. Merkwürdigerweise zeigen nun diese Produkte, wie schon in der ersten Mitteilung erwähnt, bei der Oxydation auch ein von den sekundären Cyan-acridanen charakteristisch abweichendes Verhalten. Während letztere dabei die Cyangruppe äußerst leicht verlieren und in Acridon übergehen, erhält man aus den Cyan-chinolanen Körper, in denen die Cyangruppe nicht abgespalten und die an Stelle von zwei Wasserstoffatomen ein Sauerstoffatom im Molekül enthalten. Aus den nachfolgenden Umwandlungen ist ersichtlich, daß diesen Oxydationsprodukten die Struktur von Chinolon-carbonsäurenitrilen zukommt (Formel I). Die letzteren sind sehr beständige Verbindungen und zeigen vor allem die gewöhnlichen Eigenschaften organischer Nitrile. Sie gehen unter der Einwirkung verseifender Agenzien in die entsprechenden Carbonsäuren über (Formel II), die leicht als die schon früher von Ad. Claus²⁾, W. Roser³⁾ und H. Decker⁴⁾ beschriebenen Alkyl-2-chinolon-4-carbonsäuren erkannt werden konnten, und die bei der Destillation ihrer Silbersalze unter Verlust von Kohlensäure die gut definierten 2-Chinolone geben (Formel III).

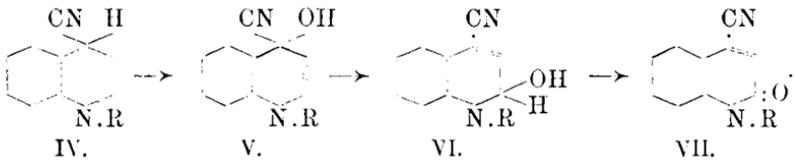


¹⁾ Vergl. diese Berichte **42**, 1999 [1909].

²⁾ Ann. d. Chem. **270**, 351 [1892]. ³⁾ Ann. d. Chem. **282**, 367 [1894].

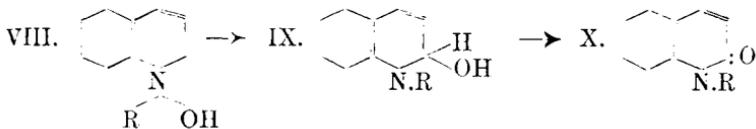
⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **47**, 228 [1893].

Es scheint demnach durch diese Resultate der Beweis geliefert, daß die Umlagerung der Cyangruppe in die 4-Stellung des Chinolinkerus erfolgt, und daß die Oxydation zum Chinolon — wahrscheinlich unter Bildung intermediärer Chinolanole — etwa nach folgendem Schema verläuft (Formel IV—VII)¹⁾.



Die Bildung von Cinchoninsäurenitrilen durch Isomerisation der primär entstandenen Ammoniumcyanide ist um so auffallender, als nach bisherigen Erfahrungen bei der Transposition die wandernde Gruppe (OH, CN, SH, SO₃H) im Chinolinkerne vom Stickstoffatom zum 2-(α)-Kohlenstoffatom orientiert wird.

So wird namentlich — seit H. Decker die Oxydierbarkeit der Chinolinalkylumbasen zu Alkyl-2-chinolonen entdeckt und diese durch eine vorhergehende Umlagerung des primär entstandenen Ammoniumhydroxyds in ein Carbinol (Chinolanol) erklärt hat (Formel VII—X) —:



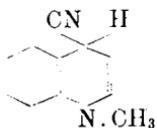
¹⁾ Vor 4 Jahren hat Hr. A. Reissert (diese Berichte **38**, 3415 [1905]) zwei höchst interessante Abhandlungen veröffentlicht, die mit unserer Arbeit in naher Beziehung stehen und die uns die Entstehung von 2-Cyanochinolinen anfänglich sehr wahrscheinlich machten. Ob der Vergleich über die Bildung des 1-Benzoyl-2-cyan-1,2-dihydrochinolins mit der analogen Entstehungsweise der von Hantzsch und Kalb dargestellten sogenannten »Pseudocyanide« (Cyan-cyclaminane) nach den Ergebnissen unserer Untersuchung noch berechtigt ist, muß dahingestellt bleiben. Reissert hat festgestellt, daß die Einwirkung von Benzoylchlorid und Alkali auf Chinolin eine Aufspaltung des Pyridinringes hervorruft. Eine analoge Ringöffnung bei Einwirkung von Alkali auf die Halogenalkyladditionsprodukte, speziell des Chinolins, ist bis heute trotz zahlreicher Untersuchungen nicht konstatiert worden. Dagegen tritt vielleicht auch bei der Entstehung des Benzoylcyan-dihydrochinolins intermediär eine Ringöffnung ein und es bleibt zu untersuchen, ob sich dasselbe nicht auch aus dem *o*-Benzoylamido-zimtaldehyd mittels Blausäure darstellen läßt. »Pseudobasen« geben auf diesem Wege keine »Pseudocyanide« (vergl. A. Hantzsch und M. Kalb, diese Berichte **32**, 3127 [1899]).

Wenn auch die Gründe für diese Folgerung nicht absolut zwingend sind und hauptsächlich noch der experimentellen Stützpunkte bedürfen, so rückt diese Hypothese doch eine ganze Reihe von Reaktionen in ein neues Licht, so z. B. die Bildung der Cyanine, Iso-cyanine und ähnlicher Farbstoffe, zu deren Erklärung A. Miethé und G. Book¹⁾ eine Umlagerung des 2-Chinolons in ein 4-Chinolon zu Hilfe ziehen mußten, obgleich diese bei der bekannten Beständigkeit dieser Körper — diese lassen sich bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren — geradezu unwahrscheinlich ist.

Experimentelles.

Zur Umsetzung wurden in der Regel die in Wasser leicht löslichen Jodalkylate der Chinolinbasen verwendet, doch lassen sich natürlich auch die Dialkylsulfat-Additionsprodukte gebrauchen. Bei der leichten Zersetzlichkeit der Cyanchinolaue müssen jedoch bei der Darstellung gewisse Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden, sonst sind, wie bereits A. Hantzsch und M. Kalb²⁾ angegeben, keine kristallisierten Körper zu isolieren.

N-Methyl-4-cyan-chinolan.



Wie in den meisten andern Fällen ist selbst sorgfältig gereinigtes Teer-Chinolin auch zu dieser Reaktion ungeeignet.

Quantitativ erhält man das Jodmethylat, wenn mit Stangenkali getrocknetes, frisch destilliertes Chinolin »Kahlbaum«, durch das gleiche Gewicht trocknes Benzol verdünnt und mit der theoretischen Menge Jodmethyl versetzt, in einem gut verschlossenen Kolben einige Stunden stehen gelassen wird. Die harte schwefelgelbe Masse wird im Mörser gepulvert, mit Äther gut ausgewaschen und kann so ohne weitere Reinigung direkt verwendet werden.

Eine wäßrige, konzentrierte Lösung des Jodmethylats wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Kaliumcyanidlösung zuerst milchig getrübt, dann scheidet sich ein gelbes Öl aus, das, nach wenigen Minuten braun und schwarz werdend, sich auf dem Boden des Gefäßes ansammelt. Wird von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt, so erstarrt es in der Regel nicht und verharzt immer mehr. Einmal blieb nach monatelangem Stehen beim Digerieren mit Alkohol ein schwerer löslicher, weißer Körper zurück, der nach wiederholter Reinigung den Schmp. 160° zeigte und mit dem weiter unten beschriebenen Oxydationsprodukt des Methylcyanchinolans, dem Methyl-cyan-chinolon, identifiziert werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte **37**, 2008 [1904]. ²⁾ Diese Berichte **32**, 3119 [1899].

Als vorzügliches Verfahren zur Darstellung der Cyanchinolane empfiehlt sich dagegen folgende Methode:

100 g Chinolinjodmethylat werden in 200 ccm Wasser gelöst, im Scheidetrichter mit 500 ccm Äther überschichtet und eine konzentrierte Lösung von 25 g Cyankalium zugegeben. Das entstehende Cyanderivat wird der wäßrigen Lösung durch den Äther sofort entzogen; dieser färbt sich vorerst gelb, dann olivengrün, in einigen Fällen auch braun. Tritt auch nach längerer Zeit keine Trübung der Jodmethylatlösung mehr ein, was noch ca. 1½ Stunde der Fall ist, so werden die beiden Schichten sorgfältig getrennt und der ätherische Auszug im Erlenmeyer-Kolben durch Durchsaugen eines trocknen Luftstromes konzentriert. Sehr bald erscheinen aus dem nunmehr hellgefärbten Äther lange, zu Büscheln vereinigte feste Nadeln, die zuerst vollkommen weiß aussehen, aber vornehmlich in den oberen Partien des Gefäßes rasch durch ein grünlich-braunes Öl verunreinigt werden. Durch nachhaltiges Waschen mit kaltem Äther, in dem das Methyl-cyan-chinolan, einmal kristallisiert, sehr schwer löslich ist, läßt sich jedoch ein vollkommen analysenreines Präparat darstellen. Der außerordentlich schwer verbrennbare Körper, welche Eigenschaft all diesen Derivaten eigen zu sein scheint, gab bei der Analyse die folgenden Werte:

0.1910 g Sbst.: 0.5331 g CO₂, 0.1029 g H₂O. — 0.2598 g Sbst.: 0.7364 g CO₂, 0.1404 H₂O. — 0.1100 g Sbst.: 16.5 ccm N (21°, 713 mm).

C₁₁H₁₀N₂. Ber. C 77.66, H 5.88, N 16.45.
Gef. » 76.14, 77.3, » 5.99, 6.0, » 16.00.

Die Ausbeute an vollständig reinem Produkt beträgt in der Regel 38–40 g, also über 60 % der Theorie. Es werden ferner beim Eintrocknen des Äthers stets weitere Mengen erhalten und auch aus der abgelassenen wäßrigen Lösung scheiden sich nach längerem Stehen Krystalle aus, die zwar weniger rein, doch zumeist als Ausgangsprodukte, namentlich zur Darstellung des Methylcyanchinolons, benutzt werden können, so daß die Reaktion beinahe quantitativ verläuft.

In analoger Weise wurde eine ganze Reihe von homologen Cyanchinolanen dargestellt, von welchen hier nur die folgenden Platz finden mögen.

N-Äthyl-4-cyan-chinolan schien namentlich deshalb von Interesse, weil es nach Ad. Claus¹⁾ in festem Zustande nicht zu isolieren ist und beim Eindunsten seiner wäßrigen Lösung oder auch durch Schütteln derselben mit Äther sofort in Blausäure und Äthylenbase dissoziiert. Die Umlagerung des primär entstehenden Ammoniumcyanids in das Cyanderivat erfolgt hier, wie auch bei den unten beschriebenen Cyan-toluchinolanen, bedeutend langsamer als bei dem Methylderivat und ist erst nach mehreren Stunden beendet. Die Ätherlösung hinterläßt beim Konzentrieren im trocknen Luftstrom ein dickflüssiges, braunes Öl, das nur allmählich zu weißen Nadeln er-

¹⁾ Diese Berichte 18, 1309 [1885].

starrt, die mit Äther gut gewaschen, den Schmp. 26° zeigten, aber wegen ihrer großen Oxydationsfähigkeit nicht unverändert zur Analyse gebracht werden konnten. Es genügte, auch die Existenz dieses Cyanchinolans durch das Experiment nachgewiesen zu haben. Die Claussche ätherlösliche Äthylenbase ist nach unserer Ansicht nichts anderes als Äthyleyanchinolan.

Ebenso leicht oxydabel sind die Cyanderivate des 6- und namentlich des 8-Toluchinolins; immerhin gelang es, sie mit guten Ausbeuten (50—60 %) in reinem Zustande zu isolieren.

1.6-Dimethyl-4-cyan-chinolan erscheint aus der ätherischen Lösung in festen, weißen Nadeln, die sofort mit Äther gut ausgewaschen, getrocknet und analysiert wurden. Schmp. 54°.

0.2058 g Sbst.: 0.5904 g CO₂, 0.1204 g H₂O. — 0.2801 g Sbst.: 38.4 ccm N (24°, 728 mm).

C₁₂H₁₂N₂. Ber. C 77.77, H 6.52, N 15.20.

Gef. » 78.23, » 6.50, » 14.75.

An der Luft färbt es sich bald braun und verharzt, wobei es sich zu dem unten beschriebenen *N*-Methyl-4-cyan-6-toluchinolon-(2) oxydiert. Nach wenigen Tagen gaben die Präparate folgende Werte bei der Analyse:

0.1915 g Sbst.: 0.5363 g CO₂, 0.1071 g H₂O. — 0.1783 g Sbst.: 0.4914 g CO₂, 0.0986 g H₂O. — 0.1056 g Sbst.: 0.2860 g CO₂, 0.0588 g H₂O. —

0.1398 g Sbst.: 0.3717 g CO₂, 0.0769 g H₂O. — 0.1045 g Sbst.: 13.9 ccm N (18°, 768 mm).

Gef. C 76.37, 75.19, 73.86, 72.51, H 6.15, 6.14, 6.18, 6.26, N 14.3, während sich berechnet für das Oxydationsprodukt:

C₁₂H₁₀N₂O. Ber. C 72.59, H 5.28, N 14.15.

1.8-Dimethyl-4-cyan-chinolan bildet prächtige, weiße Würfel vom Schmp. 79—80°, die noch viel leichter zersetzlich sind, als das 6-Isomere.

0.1933 g Sbst.: 0.5383 g CO₂, 0.1132 g H₂O. — 0.1034 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 716 mm).

C₁₂H₁₂N₂. Ber. C 77.77, H 6.52, N 15.20.

Gef. » 75.71, » 6.48, » 14.03.

Es gibt beim Aufkochen mit alkoholischem Kali unter Entwicklung von Ammoniak eine gelbe, dann violette, charakteristische Färbung.

Alle hier angeführten Cyanchinolane sind in reinem, frischpräparierten Zustande vollkommen weiß, zeigen aber schon nach wenigen Stunden ein braunes Aussehen und schmelzen dann öfters zu schwarzen, klebrigen Produkten zusammen. Sie riechen stark nach Cyanwasserstoff, ohne jedoch solchen beim Liegen an der Luft zu verlieren, sondern sie oxydiren sich dabei unter Aufnahme eines Atoms Sauerstoff zu den Cyanchinolonen.

Von den angeführten Derivaten ist am beständigsten das Methylcyanchinolan. Es läßt sich auch mehrere Wochen lang aufbewahren, ohne seine krystallinische Gestalt zu verlieren, ist aber dann oberflächlich vollkommen schwarz.

1-Methyl-4-cyan-chinolan schmilzt bei 80°¹⁾. Es ist in der Kälte sehr leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton und konzentrierten Säuren, leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Äther und Ligroin. Es läßt sich aus diesen Lösungsmitteln nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren. Durch Lösen in kaltem Chloroform und Versetzen mit viel Petroläther werden nach längerem Stehen feine Nadelchen abgeschieden, aber auch nach dieser Methode läßt sich keine Reinigung erzielen.

Verdünnte Mineralsäuren lösen kaum, konzentrierte dagegen leicht. Solche Lösungen sind sehr oxydabel. Nach längerem Stehen in der Kälte wird daraus durch Verdünnen mit Wasser ein Gemenge schwer zu reinigender Körper ausgefällt. Unverkennbar sind darin *N*-Methyl-4-cyan-2-chinolon und *N*-Methyl-2-chinolon-4-carbonsäure enthalten, deren Bildung leicht erklärlich ist, während die wäßrigen Mutterlaugen wahrscheinlich die Chlormethylate des Cinchoninsäurenitrils und des Chinolins einschließen. Letzteres entsteht durch Abspaltung von Blausäure, analog der Rückbildung des Phenylacridinchlormethylates aus dem Methylphenylcyanacridan²⁾. In der Tat entwickelt sich beim Erwärmen einer konzentrierten salzsauren Lösung des Cyanderivates der Geruch nach Blausäure, aber die Regeneration des ursprünglichen quartären Salzes ist auch in der Hitze nichts weniger als quantitativ und stets von Nebenreaktionen begleitet.

Einheitliche, analysenreine Salze konnten weder mit Pikrinsäure, noch mit Platinwasserstoffsäure isoliert werden. Diese Reagenzien fällen aus den alkoholischen Lösungen der Cyanderivate nach einiger Zeit nur schmierige, schwarze Niederschläge in untergeordneten Mengen. Es erklärt sich dies einerseits durch die Leichtigkeit, mit der solche Lösungen sich zu 2-Chinolonen oxydieren, die ihrerseits keine basischen Eigenschaften mehr besitzen, andererseits durch den Umstand, daß die Cyanderivate mit Säuren in anderem Sinne zu reagie-

¹⁾ Sämtliche Schmelzpunktangaben sind unkorrigiert, aber an demselben Thermometer abgelesen worden.

Ob der von A. Hantzsch und M. Kalb, diese Berichte **32**, 3119 [1899], aus Methylchinolinoxyd (?) und Blausäure erhaltene Körper, von dem keine näheren Eigenschaften als seine große Empfindlichkeit angegeben sind, mit unserem Methylcyanchinolan identisch ist, konnte vorläufig nicht entschieden werden.

²⁾ Diese Berichte **42**, 2008 [1909].

ren vermögen, so daß die Fällungen stets Gemische verschiedener Körper darstellen.

Dagegen war zu erwarten, daß der ursprüngliche Ätherextrakt, der das Cyanderivat also noch nicht in krystallisierter Form abgegeben und es noch im reinsten Zustande enthielt, reinere Fällungen entstehen lassen würde. Diese Erwartung hat sich bestätigt.

Versetzt man die frischbereitete ätherische Lösung des Methylcyaninchinolans mit alkoholischer Pikrinsäurelösung, so entsteht vorerst eine deutliche, rötliche Färbung, dann ein gelber, voluminöser Niederschlag, der bei 153—154° schmilzt, durch mehrmalige Krystallisation aus Wasser aber in langen, bräunlichgelben Nadeln vom Schmp. 164—165° erscheint.

0.1177 g Sbst.: 16.6 ccm N (21°, 714 mm).

$C_{16}H_{12}N_4O_7$. Ber. N 15.05. Gef. N 15.00.

Nach der Analyse liegt also Chinolin-methyl-pikrat vor und in der Tat zeigte ein zu diesem Zwecke aus dem Chinolinjodmethylat dargestelltes Präparat dieselbe Krystallform und bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigung. Es schien nicht ausgeschlossen, daß die Abspaltung der Blausäure aus dem Methyl-cyan-chinolans-pikrat erst durch das öfters wiederholte Umkrystallisieren aus Wasser hervorgerufen wurde, aber auch das direkt ausgefällte Produkt ergab bei der Analyse, namentlich der Stickstoffbestimmung, Werte, die ebenfalls für das Methylchinolin-pikrat stimmen.

0.1206 g Sbst.: 0.2250 g CO_2 , 0.0410 g H_2O . — 0.1128 g Sbst.: 15.4 ccm N (19°, 720 mm).

Methyl-cyan-chinolans-pikrat.

$C_{17}H_{13}N_5O_7$. Ber. C 51.12, H 3.26, N 17.54.

Chinolin-methyl-pikrat.

$C_{16}H_{12}N_4O_7$. Ber. C 51.62, H 3.22, N 15.05.

Gef. » 50.91, » 3.74, » 14.86.

Immerhin deutet die bei der Fällung vorerst auftretende rötliche Färbung wenigstens auf die intermediäre Bildung eines Pikrates des Cyanderivates hin, und dafür sprechen auch die Befunde in der Acridinreihe, auf die wir zurückkommen werden.

Die Ausbeute an Chinolinmethylpikrat ist jedoch nicht quantitativ. In den Alkohol-Äther-Mutterlaugen bilden sich nach starkem Konzentrieren und öfterem Dekantieren von einem dunkelbraunen Öle ebenso gefärbte Krystallwarzen. Sie wurden durch Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Man erhält so feine hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 209—210°, die kein Pikrat darstellen, deren Konstitution aber noch nicht festgestellt werden konnte.

Oxydation der Cyan-chinolane zu den 2-Chinolon-4-carbonsäurenitrilen.

Wie schon erwähnt wurde, oxydieren sich die Cyanchinolane schon beim längeren Liegen an der Luft oberflächlich zu schwarzen schmierigen Harzen, die in einigen Fällen durch mäßiges Digerieren mit Alkohol in wohlkrystallisierte Produkte, welche ca. 100° höher schmelzen als die Cyanderivate, übergeführt werden konnten. Aber lange Zeit blieben die Versuche nach einer bequemen Methode zur Darstellung dieser Oxydationsprodukte erfolglos. Nachdem in der Acridinreihe das Methylcyanaecridin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Alkali glatt in das Methylacridon übergeführt worden war, war bei dem gleichen Verfahren aus dem Methylcyanchinolan Methyl-2-chinolon zu erwarten. Es zeigte sich aber, daß die Reaktion hier in ganz anderem Sinne verläuft.

Beim Versetzen der heißen alkoholischen Lösung des Methylcyanchinolans mit Alkali wird die Lösung beim öfteren Durchschütteln vorerst braun, dann grün, rotbraun, braunviolett, während sich an den Gefäßwandungen blaue Öltröpfen absetzen. Wird nach mehrstündigem Kochen mit Wasser verdünnt und angesäuert, so erhält man braune Flocken vom ungefähren Schmp. 200°, die nicht zu reinigen waren und offenbar die unten beschriebene Methylchinoloncarbonsäure enthalten, während aus den wäßrig-alkoholischen Mutterlauge geringe Mengen des ebenfalls weiter unten beschriebenen Methylchinoloncarbonsäurenitrils isoliert wurden. Ebensovienig lieferte die Oxydation mit unterbromiger Säure oder mit Hydroperoxyd zur weiteren Untersuchung einladende Substanzen. Löst man Methylcyanchinolan in trockenem Benzol und fügt frisch bereitetes trocknes Silberoxyd dazu, so tritt allmählich Oxydation ein, die an der Bildung des Silberspiegels leicht zu verfolgen ist. Die von dem überschüssigen Silberoxyd filtrierte braune Benzollösung hinterläßt dann ein graues Pulver, das mit alkoholischer Pikrinsäure ein braungelbes Pikrat vom Schmp. 220° ergab, aber wegen der geringen Menge nicht eingehender studiert werden konnte.

Schließlich wurde die Beobachtung gemacht, daß das feingepulverte Cyanderivat bei längerem Stehen in kaltem Alkohol langsam mit intensiv gelber Farbe in Lösung geht. Diese Färbung verschwindet jedoch beim Durchschütteln augenblicklich, um nach einigem Stehen von neuem aufzutreten, bis nach längerer Zeit, nachdem der größte Teil des Körpers gelöst worden, die Ausscheidung feiner, weißer Nadelchen beginnt. Da die Entfärbung einem Oxydationsprozesse durch den Sauerstoff der Luft zugeschrieben wurde, brachten wir bei der Darstellung größerer Mengen des Oxydationsproduktes das Methylcyanchinolan fein gepulvert mit dem 10-fachen Gewicht Alkohol und etwas Platinasbest in einen gewöhnlichen Filtrierkolben. Während durch einen gut wirkenden Rührer die Flüssigkeit in beständiger Bewegung erhalten wurde, sog die Pumpe einen regelmäßigen Luftstrom durch die Lösung. Der Sauerstoff wird dabei absorbiert. Das Chinolan geht allmählich mit gelblich-rötlicher Färbung in Lösung. Wird an Stelle von

Luft Sauerstoff in eine einseitig verschlossene Waschflasche gepreßt, so kann die Reaktion so lebhaft einsetzen, daß Selbsterwärmung auftritt. Zur Erzielung guter Ausbeuten ist aber erforderlich, daß diese rechtzeitig gemäßigt wird, und es darf der Alkohol nie dauernd rötlich braun gefärbt bleiben, was nur durch energisches Schütteln verhindert werden kann. In der Regel beginnen sich schon nach kurzer Zeit — bei Verwendung von 20 g nach ca. einer Stunde — lange, feine Nadeln auszuschcheiden, die leicht von den letzten Spuren des ungelösten und unveränderten Produktes zu unterscheiden sind. Sind auch diese in Lösung gegangen, so wird der Kolben geöffnet, wobei gewöhnlich die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei erstarrt.

Trotzdem beträgt die Ausbeute selten über 50 % der Theorie, und durch Konzentration der Alkohollösungen erhält man meist nur schmierige, nicht zu reinigende Rückstände. Nur wenn man noch tagelang einen Luftstrom durch die Laugen leitet, können noch ca. 10—15 % des Chinolons gewonnen werden.

Es wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und bildet dann weiße, seidengänzende Nadeln, die bei 165—166° schmelzen.

0.1222 g Sbst.: 0.3220 g CO₂, 0.0513 g H₂O. — 0.1489 g Sbst.: 0.3913 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1590 g Sbst.: 22 ccm N (11°, 732 mm).

C₁₁H₈N₂O. Ber. C 71.74, H 4.35, N 15.21.
Gef. » 71.86, 71.68, » 4.66, 4.49, » 15.17.

Das Oxydationsprodukt besitzt demnach die Zusammensetzung eines Methyl-cyan-chinolons. Seine Entstehung ist in der Einleitung durch eine Umlagerung des zur Hydroxylgruppe oxydierten 4-Wasserstoffatoms nach den Formeln IV—VII erklärt worden.

N-Methyl-4-cyan-2-chinolon ist eine sehr beständige Substanz. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, etwas weniger in Benzol, Toluol, schwer löslich in Wasser und Ligroin. Von verdünnten Säuren wird sie in der Kälte kaum merklich gelöst, in der Hitze allmählich zur Carbonsäure verseift. Ammoniak und Alkalien lösen sie in der Hitze zu einem schwarzen Öle, und alkoholisches Kali entwickelt beim Erwärmen augenblicklich Ammoniak.

Zur Darstellung des *N*-Äthyl-4-cyan-2-chinolons wurde das oben bei der Darstellung des Äthylcyanchinolons erhaltene, dickflüssige, braune Öl mit Alkohol aufgenommen und nach derselben Methode mit Sauerstoff bei Gegenwart von Platinasbest oxydiert. Die Oxydation geht hier viel rascher von statten, und man erhält leicht 60 % Ausbeute. Durch Krystallisation des hellroten Produktes aus Methylalkohol erhält man feste, schwach orange-farbene, glitzernde Nadeln, die bei 152° schmelzen.

0.1044 g Sbst.: 0.2942 g CO₂, 0.0512 g H₂O. — 0.1083 g Sbst.: 0.2918 g CO₂, 0.0497 g H₂O. — 0.1240 g Sbst.: 16 ccm N (18°, 729 mm).

C₁₂H₁₀N₂O. Ber. C 72.73, H 5.05, N 14.15.
Gef. » 72.95, 73.48, » 5.17, 5.10, » 14.20.

Gelegentlich anderer Untersuchungen wurde die Beobachtung gemacht, daß sich dieses Produkt aus dem Chinolin-jodäthylat direkt darstellen läßt. Zu diesem Zwecke wurde dieses in Methylalkohol gelöst, zum Sieden erhitzt und nun tropfenweise mit einer wäßrigen Lösung der berechneten Menge Kaliumcyanid versetzt, während zugleich ein Luftstrom durch die Flüssigkeit geleitet wurde. Nach zweistündigem Sieden hatte sich auf dem Boden des Gefäßes ein rotes Öl angesammelt, das von der überstehenden Mutterlauge getrennt wurde und dann beim Reiben mit einem Glasstabe vollständig erstarrte. Durch Extraktion mit Äther oder Benzol gewinnt man daraus prächtige weiße Nadeln, die bei 152° schmelzen und wie Eigenschaften und Analysen (die oben angeführten Analysen 2 und 3 sind mit diesem Produkte ausgeführt worden) ergaben, mit dem *N*-Äthyl-4-cyan-2-chinolon identisch sind.

Durch Oxydation der Cyan toluchinolane durch den Luftsauerstoff, die teilweise schon beim bloßen Liegen dieser Körper an der Luft erfolgt, wurden ferner erhalten:

1.6-Dimethyl-4-cyan-2-chinolon. Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in kleinen, feinen Nadelchen, die bei 197—198° zu einer hellbraunen Flüssigkeit zusammenschmelzen.

0.1405 g Sbst.: 0.3740 g CO₂, 0.0667 g H₂O. — 0.1327 g Sbst.: 17.8 ccm N (25.5°, 722 mm).

C₁₂H₁₀N₂O. Ber. C 72.59, H 5.28, N 14.15.

Gef. » 72.59, » 5.28, » 14.15.

Es zeigt die gewöhnlichen Eigenschaften dieser Carbonsäurenitrile.

1.8-Dimethyl-4-cyan-2-chinolon bildet sich leicht durch Liegen des Cyan-toluchinolans an der Luft. Es erscheint aus Alkohol in kleinen Blättchen vom Schmp. 180° und ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Die alkoholische Lösung gibt, mit Kali versetzt, beim Kochen eine charakteristische violette Färbung. Durch Schwefelsäure konnte es vorläufig nicht wie die übrigen Nitrile in die Carbonsäure übergeführt werden.

Darstellung der *N*-Alkyl-2-chinolon-4-carbonsäuren.

Mit den Alkylcyanchinolanen war eine Reihe von Versuchen gemacht worden, um sie in die entsprechenden Chinolancarbonsäuren überzuführen, ohne daß jedoch ein erwähnenswertes Resultat damit erzielt worden wäre. Stets wurden mehrere Körper zugleich erhalten, die sich gewöhnlich zu schmierigen Harzen zusammenballten und deren Trennung sich größere Schwierigkeiten entgegenstellten. Durch die große Oxydierbarkeit der Chinolane wird dieses Verhalten auch erklärlich.

Dagegen lassen sich die *N*-Alkyl-4-cyan-2-chinolone sowohl mit Säuren wie mit Alkalien leicht zu Carbonsäuren verseifen.

Mit der Darstellung dieser Säuren konnte eine Identifizierung dieser Produkte mit den von Claus¹⁾, Roser¹⁾ und Decker¹⁾ auf anderem Wege erhaltenen Alkylchinoloncarbonsäuren verbunden werden, und dadurch war auch der Beweis für die Konstitution unserer oben beschriebenen Derivate als 4-Cyan-2-chinolone geliefert.

2 g *N*-Methyl-4-cyan-2-chinolon wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 2 g Kali in 10 ccm Wasser am Rückflußkühler erhitzt. Die anfänglich orangerote Färbung des Alkohols geht bald in Gelb über, während reichliche Ammoniak-Entwicklung zu konstatieren ist. Sobald diese etwas nachgelassen und beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung mehr entsteht, was mindestens 20 Stunden dauert, wird mit der doppelten Menge Wasser verdünnt. Durch vorsichtiges Neutralisieren mit Salzsäure erhält man einen voluminösen, weißen Niederschlag. Derselbe wurde aus heißem Wasser umkrySTALLISIERt. Weiße Nadelchen vom Schmp. 242—243°. Die Ausbeute beträgt 1.85 g = 84% der Theorie.

Viel rascher und bequemer ist die Verseifung mit Schwefelsäure. So wurden 3 g des Cyanchinolons in einem Gemisch von 18 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 6 ccm Wasser gelöst und während einer Stunde im Ölbad auf 130—140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die braune Lösung in 150 ccm kaltes Wasser gegossen und der entstehende Niederschlag aus heißem Wasser umkrySTALLISIERt. Man erhält 2.8 g = 85% der theoretischen Menge Carbonsäure vom Schmp. 242—243°.

0.1145 g Sbst.: 0.2676 g CO₂, 0.0478 g H₂O²⁾. — 0.1045 g Sbst.: 6.6 ccm N (21°, 716 mm).

C₁₁H₉NO₃. Ber. C 65.03, H 4.43, N 6.89.

Gef. » 63.74, » 4.62, » 6.76.

Die *N*-Methyl-2-chinolon-4-carbonsäure ist zuerst von A. Claus³⁾ als Methylencinchoxinsäure beschrieben worden. Später ist sie von W. Roser⁴⁾ auf demselben Wege, nämlich durch Einwirkung von Kali auf die Cinchoninhalogenmethylate erhalten und als Methylchinoloncarbonsäure erkannt worden. Claus gibt für sie den Schmelzpunkt bei 249°, Roser bei 246° an. Wir haben an unserem Thermometer stets den konstanten Schmp. 242—243° beobachtet. Die Säure zeigt alle von diesen Autoren angegebenen Eigenschaften. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in Äther und heißem Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol,

1) loc. cit.

2) Die Substanz war nicht ganz frei von Asche.

3) Ann. d. Chem. **270**, 351 [1892]. 4) Ann. d. Chem. **282**, 367 [1894].

Eisessig usw. Sie krystallisiert wasserfrei in langen, feinen Nadeln, die oft etwas gelblich gefärbt sind.

Das Natriumsalz krystallisiert in großen, glasellen, durchsichtigen Säulen, das Silbersalz wurde aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch Silbernitrat als grauweißes Pulver gefällt. Es gab bei der Destillation im Kohlensäurestrom das wohlbekannte *N*-Methyl-2-chinolon.

In analoger Weise wurden durch Verseifen mit Schwefelsäure erhalten:

N-Äthyl-2-chinolon-4-carbonsäure. Dieselbe krystallisiert aus Wasser in blaßrot gefärbten, glitzernden Nadeln vom Schmp. 202°. Diese Säure ist ebenfalls, wenn ihre Konstitution auch nicht richtig erkannt worden ist, schon beschrieben worden. A. Claus¹⁾ gibt für seine Äthylidencinchoxinsäure den Schmp. 206° an. W. Königs und G. Körner²⁾ geben für das 4-Carboxäthyl-carbostyryl der Schmp. 206—207° an.

1,6-Dimethyl-2-chinolon-4-carbonsäure ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Eisessig und Essigester. Sie krystallisiert aus viel heißem Wasser in hellgelben, glänzenden Nadelchen und schmilzt bei 287—290°.

0.1211 g Subst.: 0.2953 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.1222 g Subst.: 7.6 ccm N (17°, 715 mm).

C₁₂H₁₁NO₃. Ber. C 66.36, H 5.13, N 6.45.

Gef. » 66.49. » 5.46, » 6.53.

Destillation der Alkyl-chinolon-carbonsäuren.

Schon durch ihr Verhalten beim Schmelzen schien die Konstitution unserer Carbonsäuren als Chinaldinsäuren unwahrscheinlich. Die letzteren verlieren nach übereinstimmenden Angaben der Literatur dabei leicht Kohlensäure, was bei unseren Körpern nicht beobachtet wurde, die auch Temperaturen über ihren Schmelzpunkt unverändert ertragen. Auch die Destillation des trocknen Calciumsalzes der Methylchinolon-carbonsäure führte insoweit nicht zu dem erhofften Resultat, als dabei offenbar tiefer greifende Zersetzung eintrat. Das übergehende, intensiv riechende dunkle Öl war wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Äther, gab mit Pikrinsäure und Platinchlorid keine Niederschläge; dagegen erhielt man mit wenig Salzsäure ein schönes, weißes Pulver, das bei 78° schmolz und wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht wurde.

Als endlich das Silbersalz der Äthylchinoloncarbonsäure nach den Angaben von Roser³⁾ im Wasserstoffstrom destilliert wurde, erhielten wir ein angenehm riechendes Öl, das mit Wasserdampf flüchtig ist

¹⁾ Ann. d. Chem. **270**, 365 [1892].

²⁾ Diese Berichte **16**, 2155 [1883]; s. dazu H. Decker, Journ. für prakt. Chem. [2] **47**, 228 [1893].

³⁾ Ann. d. Chem. **282**, 367 [1894].

und mit Salpetersäure leicht ein Nitroprodukt liefert. Es krystallisiert aus Benzol in hübschen Nadeln vom Schmp. 182° und konnte durch Vergleich mit einem alten Präparat als *N*-Äthyl-6-nitro-2-chinolon identifiziert werden.

Mit besseren Ausbeuten destillierten wir das Silbersalz der Methylchinoloncarbonsäure im Kohlensäurestrom. Man erhält dabei strahlige Büschel eines Körpers, der aus Ligroin in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 72° erscheint, ein Hydrochlorid vom Schmp. 112° und ein Quecksilberdoppelsalz vom Schmp. 189—190° liefert und leicht als *N*-Methyl-2-chinolon erkannt werden konnte.

550. Alex. Naumann: Reaktionen in nichtwäßrigen Lösungen¹⁾.

[Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Gießen.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1909.)

IV. In Methylacetat.

[Nach Versuchen von Jean Rill²⁾: Kaliumsulfocyanid, Ammoniumsulfocyanid, Kobaltochlorid, Kobaltobromid, Cuprichlorid; von Ferd. Bezdol³⁾: Mercurichlorid, Mercuribromid, Calciumnitrat.]

Von dem mit wasserfreiem Kupfersulfat entwässerten Methylacetat wurde nur der zwischen 56.8° und 57.6° übergehende Teil verwandt. Dieses Methylacetat hatte das spezifische Gewicht 0.935 bei 18°, bezogen auf Wasser von 4°. Die zu lösenden Stoffe wurden in je angemessener Weise sorgfältig getrocknet. Für die Reaktionen wurden im allgemeinen halbgesättigte Lösungen dargestellt durch Verdünnung der gesättigten mit dem gleichen Volumen Methylacetat. Die mit einem + versehenen Formeln stützen sich auf gut stimmende quantitative Analysen, welche in den erwähnten Dissertationen aufgeführt sind.

Löslichkeit in Methylacetat⁴⁾.

Löslich sind: Kalium-sulfocyanid, -jodid²⁾, -supermanganat²⁾; Natrium-jodid, -sulfocyanid; Lithium-bromid, -chlorid²⁾, -jodid, -sulfocyanid; Rubidium-jodid; Ammonium-sulfocyanid; Barium-jodid, -bromid²⁾; Stron-

¹⁾ Fortsetzung von diese Berichte **37**, 4614 [1904].

²⁾ »Beitrag zur Erkenntnis des Verhaltens von anorganischen Salzen in Methylacetat.« Dissertation, Gießen 1907.

³⁾ »Das Verhalten chemischer Verbindungen in Methylacetat.« Dissertation, Gießen 1906.

⁴⁾ Die schwer löslichen Salze sind mit einem * versehen.