

Synthetische Versuche in der Chinolinreihe.

3. Mittheilung.

Von **Zd. H. Skraup**.

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1882.)

Vor etwa einem Jahre¹ beschrieb ich unter obigem Titel ein Verfahren zur Darstellung des Chinolins aus Nitrobenzol, Anilin und Glycerin, welches mit gleich günstigem Erfolge zur Gewinnung substituierter Chinoline dienen kann, wenn substituirtes Anilin und Nitrobenzol dem gleichen Prozesse unterzogen werden.

So sind schon in der citirten ersten Mittheilung zwei Methyl-derivate des Chinolins, das *—o—* und *—p—* Toluchinolin beschrieben, die aus *—o—* und *—p—* Amido- und Nitrotoluol entstehen, ferner das α Naphtachinolin, das aus α Amido- und Nitronaphtalin erhalten wird, und in einer zweiten Mittheilung habe ich mit A. Schlosser² gezeigt, dass in ganz analoger Weise die drei isomeren Amido- und Nitrobenzoësäuren in drei verschiedene Carbonsäuren des Chinolins überführbar sind, die wir Chinolinbenzcarbonsäuren nannten.

Das Toluchinolin aus *—m—* Toluidin, das in Folgendem beschrieben werden soll, habe ich hauptsächlich desshalb dargestellt, um seinen Siedepunkt mit dem der anderen zwei Toluchinoline zu vergleichen.

Nachdem das *—p—* Toluchinolin höher siedet als die *—o—* Verbindung, nachdem weiter eine gleiche Beziehung zwischen den Schmelzpunkten der *—p—* und *—o—* Chinolinbenzcarbonsäuren stattfindet, beide aber niedriger schmelzen als die *—m—* Säure, welche die am höchsten schmelzende ist, schien es mir noth-

¹ Wiener Monatsh. II, 139.

² Ebend. II, 518.

wendig festzustellen, ob nicht etwa auch das —*m*—Toluchinolin dem entsprechend höher siede, als die anderen zwei im Benzolkerne methylirten Chinoline.

Das Ausgangsmateriale, das Metanitroparatoluidin wurde nach der Methode von Beilstein zunächst auf Metanitrotoluol verarbeitet. Eine Ausbeute von 67 Percent der theoretischen Menge erzielt man leicht, wenn jenes in der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Alkohol gelöst mit salpetriger Säure (aus Arsenrioxyd und Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·35 nach Lunge Ber. f. 1878, 1642) gesättigt, sodann durch Kochen am Rückflusskühler zersetzt, und nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Wasserdampf übergetrieben wird. Durch letztere Operation befreit man das Nitrotoluol von einem mitgebildeten Harze, das überaus schwierig und nur theilweise zum Krystallisiren zu bringen ist. Wiederholte Destillation liefert das Nitrotoluol vollständig rein und vom Siedepunkte 226·5 uncorr., 232·2° corr. bei 746 Mm. Barometerstand.

Das Metatoluidin aus dem Nitrotoluol durch Reduction vermittelst Zinn und Salzsäure erhalten, zeigte bei 747·8 Mm. Druck den Siedepunkt von 1985° uncorr., corr. 202·8°.

Zur Darstellung des —*m*—Toluchinolins wurden 42 Grm. Toluidin, 27 Grm. Nitrotoluol, 100 Grm. Glycerin und 90 Grm. Schwefelsäure in der früher für das Chinolin beschriebenen Weise behandelt, die entstandene Base nach Entfernung des unveränderten Nitrotoluols, durch Alkalischemachen und Einleiten von Wasserdampf isolirt, in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und durch wiederholte Destillation gereinigt.

Die Ausbeute beträgt etwa 70 Proc. des angewendeten Toluidin's.

Das —*m*—Toluchinolin ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwach gelber Farbe, deren Geruch dem des —*o*—Toluchinolins sehr ähnlich ist, und das letzterem auch in allen anderen Eigenschaften überaus nahe steht. Es erstarrt nicht bei —20°, in verdünnt schwefelsaurer Lösung zeigt es deutliche blaue Fluorescenz.

Es siedet unter 747 Mm. Druck bei 259·7 corr.

Das specifische Gewicht, bezogen auf Wasser derselben Temperatur ist:

bei 0° = 1·0839
 „ 20° = 1·0722
 „ 50° = 1·0576.

0·2525 Grm. lieferten 0·7742 Grm. CO₂ und 0·1435 Grm. H₂O.¹

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₉ N
C	83·51	83·91
H	6·31	6·29.

Platindoppelsalz. Die heisse Lösung des —*m*—Toluchinolins in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid vermischt, scheidet je nach Concentration augenblicklich, oder erst beim Erkalten lange orangegelbe glänzende Prismen ab, die in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in kochendem, am besten in siedender verdünnter Salzsäure löslich sind.

0·2491 Grm. verloren beim Trocknen auf 100 bis 110° 0·0120 Grm. H₂O und hinterliessen 0·0656 Grm. Pt.

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₀ H ₉ N) ₂ H ₂ Cl ₆ Pt+2H ₂ O
H ₂ O.....	4·82	4·90
Pt	26·34	26·63.

Salzsaures —*m*—Toluchinolin. Beim raschen Verdunsten kleiner Mengen der überschüssige Salzsäure enthaltenden alkoholischen Lösung der Base krystallisirt das Salz mitunter sehr leicht in dünnen weissen Nadeln, grössere Quantitäten krystallisiren beim Stehen über Schwefelsäure erst nach Monaten. Die grossen wasserhellen Prismen sind von der dicken Mutterlange äusserst schwer zu trennen, wesshalb auf die Analyse verzichtet wurde. An die Luft gebracht, werden die hygroskopischen Krystalle bald matt, am Lichte färben sie sich schön carminroth. Diese Färbung sieht man besonders rasch und schön an mit der Salzlösung getränktem Papier.

Schwefelsaures —*m*—Toluchinolin. 2·7 CC. Toluchinolin mit 5 CC. Alkohol vermischt und hierauf mit 1 CC. con-

¹ Die Elementaranalyse ist nach der Kopfer'schen Methode ausgeführt worden.

centrirter Schwefelsäure versetzt, setzen erst nach längerem Stehen kleine Krystalle ab, die dann aber rasch an Zahl und Grösse zunehmen, beim Umschütteln als Krystallbrei ausfallen. Die mit Alkohol gewaschenen und rasch zwischen Filtrirpapier getrockneten Krystalle sind trotz des homogenen Aussehens saures Sulfat, das mit geringen Mengen des neutralen Salzes verunreinigt ist. (Gefunden 3·89 und 3·86 Procent H_2O , und in der Trockensubstanz 38·49, 38·73 und 38·86 Percent H_2SO_4 ; für $C_{10}H_9N$, H_2SO_4 berechnet sich dagegen 41·17 Percent H_2SO_4).

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt liefern sie hübsche weisse Prismen, die in absolutem Alkohol auch in der Hitze nicht, von etwa 60 Percent. Weingeist beim Kochen leicht, in der Kälte jedoch schwer gelöst werden, und die gleichfalls mit Neutralsalz verunreinigt sind, aber einen grösseren Wassergehalt besitzen, als die ersterwähnten. Gefunden: H_2O 7·46, in der Trockensubstanz H_2SO_4 38·06.

Wird bei der Darstellung des Sulfates Schwefelsäure im Überschusse genommen (2·3 CC. Toluchinolin und 1·1 CC. concentrirte H_2SO_4), so resultirt ein Salz, das schon in sehr schwach wässerigem Alkohol beträchtlich löslich ist, dünne Nadelchen bildet, die wasserhältig sind und sehr leicht verwittern. Nach zweimaligem Umkrystallisiren und Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewichte lieferten:

0·3672 Grm. 0·4461 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_9N)_2(H_2SO_4)_3$
H_2SO_4	51·11	51·04.

—*m*—Toluchinolinpikrat. Das durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Base und Pikrinsäure leicht darstellbare Salz bildet mikroskopische Prismen von sehr intensiv gelber Farbe, ist in Benzol und Alkohol auch in der Kochhitze äusserst schwer löslich und schmilzt bei $206-207^\circ$ uncorr.

Jodmethylverbindung. Dieselbe wird in der Art wie es beim —*p*—Toluchinolin¹ beschrieben ist, leicht erhalten, ist in Äther fast nicht, schwer in absolutem, leichter in wässerigem

¹ Wiener Monatshefte, II, 161.

Alkohol, am reichlichsten in Wasser löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in langen spröden lichtgelben Nadeln, deren Lösung in Alkohol gelb, in Wasser jedoch nicht gefärbt ist. Die wässerige Lösung trübt sich auf Zusatz von Ätzkali ölig, beim Kochen ist derselbe anfangs chinolinartige, später nachhaltig stechende Geruch bemerkbar, wie bei den Jodmethylverbindungen des Chinolins und der anderen Toluchinoline.

0.2464 bei 100° getrocknet verloren 0.079 Grm. und lieferten 0.1938 Grm. AgJ und 0.0013 Grm. Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9N \cdot CO_3J + \frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	3.21	3.06
J	43.13	43.19.

Von den vier Toluchinolen, die nach der gegenwärtigen Anschauung über Constitution des Chinolins erwartet werden können, sind nun drei bekannt, doch nur von zweien derselben, vom —*o*— und —*p*—Derivate ist die Stellung der Methylgruppe sichergestellt. Ob das —*m*—Toluchinolin wirklich ein Metachinolinderivat oder etwa eines von der Stellung 1.4 ist (N = 1), müssen erst spätere Untersuchungen lehren.

In folgender Tabelle sind die Siedepunkte und specifischen Gewichte der drei Toluchinoline zusammengestellt.

	Toluchinolin aus		
	— <i>o</i> —	— <i>m</i> —	— <i>p</i> —
	Amidotoluol		
Corr. Siedepunkt	247.3—248.3	259.7	257.4—258.6
bei Mm. Barometerstand	751.3	747.0	745.0
Specifisches Gewicht, bezogen auf Wasser derselben Temperatur			
bei 0°	1.0852	1.0839	1.0815
„ 20°	1.0734	1.0722	1.0681
„ 50°	1.0586	1.0576	1.0560.