

Constitution der β -Chinolinderivate und der *m*-Chlorchinoline.

Von **Julian Freydl**.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Skraup an der k. k. technischen Hochschule in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

Bei der Nitrirung des Chinolins entsteht ausser dem von Königs¹ beschriebenen Mononitroproduct, das in Folge seiner Überführbarkeit in *o*-Oxychinolin ein Orthoderivat ist, ein isomerer Nitrokörper, den Laiblin schon vor mehreren Jahren isolirt hat und den später auch Th. Kramer² in einer Dissertation beschreibt.

Er liefert mit Zinn und Salzsäure reducirt ein Amidochinolin, das identisch ist mit jenem, das Riemerschmidt³ aus demselben β -Oxychinolin dargestellt hat, welches nach Verwandlung in Cyanchinolin in jene Chinolinbenzcarbonsäure übergeführt wurde, die Skraup und Schlosser⁴ als *m*-Carbonsäure zuerst beschrieben und die Skraup und Brunner⁵ als ana-Carbonsäure festgestellt haben. Von Umlagerungen abgesehen, mussten alle die genannten Chinolinderivate der ana-Reihe zugewiesen werden.

Nachdem aber die meisten Reactionen, die solchem Schlusse zu Grunde liegen, bei höherer Temperatur verlaufen und Umlagerungen um so leichter eintreten können, als O. Fischer⁶ bei Überführung reiner *o*-Chinolinsulfosäure in das Nitril sie

¹ Ber. 12, 450.

² Inauguraldisseration Freiburg 1885.

³ Ber. 16, 725.

⁴ Monatshefte f. Chem. 2, 526.

⁵ Ebend. 7, 139.

⁶ Ber. 17, 1980.

thatsächlich beobachtet hat, muss die Constitution der oben angeführten β -Chinolinderivate insolange zweifelhaft bleiben, bis glatt und bei niederer Temperatur verlaufende Processe sie bestätigen.

In dieser Richtung habe ich versucht, die Stellung des β -Amidochinolins ausser Zweifel zu stellen; das von mir verwendete Material ist seinerzeit von H. Laiblin dargestellt und mir von Prof. Skraup freundlichst überlassen worden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt erhielt ich es in vollkommen farblosen Blättchen, während Riemerschmiedt es als gelblich beschreibt, die aber alle sonst beschriebenen Eigenschaften, so auch den Schmelzpunkt 109—110, besaßen.

β -Cyanchinolin.

Je 3 Grm. β -Amidochinolin mit 2 Mol. Salzsäure in 90 CC. Wasser gelöst und mit 1 Mol. Natriumnitrit (in 15% Lösung) vermischt, gehen in das Diazochlorid über, das erst nach einigem Stehen in prächtig rothen Krystallfäden ausfällt. Unmittelbar nach erfolgter Diazotirung wurde zu heisser Kupfercyanürlösung ($8 \cdot 06 \text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ und 9 Grm. KCN) allmähig zugetropft, wobei lebhaft Stickstoffentwicklung eintrat.

Die erkaltete Lösung von ausgeschiedenem Harz abfiltrirt, mit Soda stark alkalisch gemacht und mit Äther öfters ausgeschüttelt, gab an diesen ein krystallinisches Product ab, das nach dem Abdestilliren in röthlich gefärbten Nadeln zurückblieb. Kleine Mengen derselben Substanz sind aus dem erwähnten Harz abzuschneiden, in dem dieses in kalter verdünnter Salzsäure gelöst, durch Schwefelwasserstoff Kupfer ausgefällt und das mit Soda vermischte Filtrat vom Schwefelkupfer wieder mit Äther ausgeschüttelt wird.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Wein-geist unter Zusatz von Thierkohle kann der Körper in vollständig weissen Nadeln erhalten werden, die der Analyse nach ein Cyanchinolin und zu Folge des bei 87° liegenden Schmelzpunktes und ihrer sonstigen Eigenschaften unzweifelhaft das sogenannte *m*-Cyanchinolin von K. Bedall und O. Fischer sind.

0·1905 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0·5425 Grm. CO_2
und 0·0632 Grm. H_2O .

Berechnet für $C_{10}H_6NCN$		Gefunden
C.....	77·92	77·63
H.....	3·89	3·71

Mit rauchender Salzsäure im Einschmelzrohr durch vier Stunden auf 150—160° erhitzt, geht das Cyanchinolin entsprechend den Angaben von Bedall und Fischer in die Chinolinbenz-carbonsäure über, die aus *m*-Amidobenzoessäure mittels der Skraup'schen Reaction entsteht und wie schon erwähnt, die *ana*-Stellung besitzt.

Der eingedampfte Rohrinhalt schied mit Wasser übergossen gelbliche Krystallkörnchen ab, die nach Lösen in Barytwasser, Kochen mit Thierkohle und Zusatz von Essigsäure ausfielen. Die Säure verflüssigte sich bei 320° noch nicht und gab die von Schlosser und Skraup beschriebenen Reactionen, insbesondere die mit Kupferacetat.

0·264 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0·6715 Grm. CO₂ und 0·1040 Grm. H₂O.

Berechnet für $C_{10}H_7NO_2$		Gefunden
C.....	69·36	69·35
H.....	4·04	4·35

Nachdem die Sandmeyer'sche Reaction, die ich zur Verwandlung des Amidochinolins in Cyanchinolin benützte, erfahrungsgemäss ohne Umlagerungen verläuft, ist die Constitution des β -Amidochinolins die eines *ana*-Derivates, und derselben Reihe gehören das β -Nitrochinolin und das β -Oxychinolin an.

Constitution des *m*-Chlorchinolins.

Nach Feststellung der genannten Structurverhältnisse versuchte ich in ähnlicher Art die Constitution jener zwei Chlorchinoline kennen zu lernen, die La Coste¹ aus *m*-Chloranilin mittelst der Skraup'schen Reaction dargestellt hat und für welche aus bekannten Gründen nur die *ana*-, beziehlich die wirkliche *meta*-Stellung in Betracht kommen, so dass die Constitution der einen Verbindung massgebend für die der zweiten ist.

¹ Ber. 18, 2940.

Je 3 Grm. β -Amidochinolin wurden in salzsaurer Lösung diazotirt und dann in heisse Kupferchlorürlösung zugetröpfelt. Nach beendigter Reaction wurde mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die filtrirte Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Hierbei ging ein schon im Kühler erstarrendes Öl über, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 32° zeigte, der auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant blieb.

0·2055 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben mit Kalk geglüht
0·1799 Grm. AgCl.

Berechnet für		Gefunden
C_9H_6ClN		
Cl.	21·71	21·65

Das entstandene Chlorchinolin, dem in Folge seiner Entstehung zweifellos die *ana*-Stellung zukommt, ist nach seinem Schmelzpunkt identisch mit jenem der zwei von La Coste erhaltenen, das bei 31 — 32° schmilzt; dem zweiten, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, kommt die *meta*-Stellung zu.

Es gelang auch unschwer, aus meinem Chlorchinolin das von La Coste beschriebene Chromat und das (früher als α -Nitro *m*-Chlorchinolin bezeichnete) Nitroproduct darzustellen. Obzwar aber die beiden Körper in ihren sonstigen Eigenschaften den Angaben von La Coste entsprachen, konnte ich die von dem genannten Forscher beobachteten Schmelzpunkte nicht wahrnehmen.

Mein Chromat verflüssigte sich auch nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 120° , das Nitroproduct bei 140° , während La Coste die Schmelzpunkte 165, beziehlich 185—186 angibt, die merkwürdiger Weise in beiden Fällen um 45° höher liegen.

So auffallend diese Differenz auch ist, so dürfte doch der Schluss, den ich auf die Constitution der zwei Chlorchinoline von La Coste gezogen habe, begründet sein.