

Über die Entstehung einiger Phenylchinolin-Derivate

von

Prof. H. Weidel und G. v. Georgievics.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1888.)

Die Condensationsproducte, welche durch das Aufeinanderwirken von Anilin, oder Ortho- und Metatoluidin auf salzsaures Chinolin bei Gegenwart von Sauerstoff entstehen, sind wie in der betreffenden Abhandlungen¹ gezeigt wurde, in letzter Linie als Para-Amido-Derivate des α -Phenylchinolins zu betrachten, und es ist wohl zu vermuthen, dass die Homologen des Anilins, in welchen die Parastelle (zur NH_2 -Gruppe) unbesetzt ist, bei gleicher Behandlungsweise analog constituirte Verbindungen liefern werden.

Zur Vervollständigung der Kenntniss dieser Reaction bleibt daher nur noch übrig zu ermitteln, ob das Verhalten der Derivate und Homologen des Chinolins (speciell der in der α -Stelle substituirt) eine Übereinstimmung mit dem bisher Beobachteten zeigt.

Um hierüber Aufschlüsse zu erhalten, haben wir zunächst Versuche mit dem Paraoxychinolin ausgeführt, möchten uns aber die Untersuchung des Verhaltens des Chinaldins und des γ -Methylchinolins in dieser Richtung noch vorbehalten.

Wir haben das Paraoxychinolin gewählt, weil diese Verbindung so leicht rein und in grossen Quantitäten aus der Parachinolinsulfosäure durch Verschmelzen mit Kali zu erhalten ist, wie dies jüngst von dem Einen² von uns gezeigt wurde.

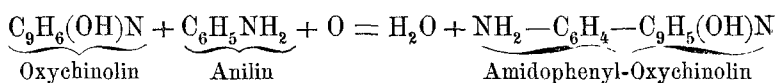
Wie aus dem Folgenden hervorgeht, findet beim Erhitzen des Paraoxychinolins mit salzsaurem Anilin bei Gegenwart von Sauerstoff wirklich Condensation statt, doch werden in quantitativer

¹ Weidel, Monatshefte für Chemie 1887, S. 120 und Weidel und M. Bamberger, Monatshefte für Chemie 1888, S. 99.

² Georgievics, Monatshefte für Chemie 1887, S. 639.

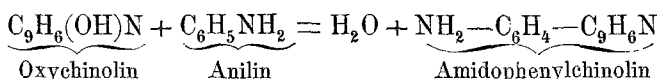
Hinsicht, bei Einhaltung der früher angegebenen Bedingungen, ungünstige Resultate erzielt, daher mussten erst eine Reihe von Versuchen angestellt werden, um die zweckmässigsten Verhältnisse zu ermitteln.

Bei Einhaltung derselben liefert die Reaction zwei charakterisirebare Producte in reichlicher Ausbeute. Das eine steht in Bezug auf seine Constitution im Einklange mit den bisher festgestellten Thatsachen, ist demnach als *p*-Amido- α -Phenyl-*p*-Oxychinolin zu betrachten und kann seine Entstehung durch die Gleichung



ausgedrückt werden.

Das zweite Product, welches ebenfalls in erheblicher Menge auftritt, verdankt seine Entstehung einer Wasserabspaltung, die im Sinne der Gleichung



erfolgt und welche einen Eintritt des Anilinrestes in den Benzolkern des Chinolins an der Parastelle bedingt.

Diese Verbindung ist demnach als Amido-*p*-Phenylechinolin zu bezeichnen.

Wir wollen nun gleich die Darstellung, Trennung und Reinigung der beiden Producte, sowie die Reactionen, welche die Constitution derselben klarstellen, beschreiben.

In das geschmolzene, auf 220° C. erhitzte, aus 36 g trockenem salzsaurem Paraoxychinolin, 25 g salzsaurem Anilin, 18 g Anilin und 3 g platinirtem Asbest¹ bestehenden Gemisch wird ein schwacher Strom Sauerstoff eingeleitet. Die anfänglich dünnflüssige, gelbgefärbte Masse färbt sich dadurch braunroth und wird allmählig dicklich. Nach einiger Zeit (circa 5 bis 6 Stunden), während welcher die Temperatur auf 230° C. bis höchstens 235° C. gesteigert wurde, hat die Entwicklung von Wasser und Anilindämpfen fast vollständig aufgehört und ist die

¹ Die Condensation erfolgt auch ohne Platinmohr, sie wird aber durch die Gegenwart desselben beschleunigt.

Masse so zähflüssig geworden, dass die Gasblasen kaum hindurch zu streichen vermögen.

Die erkaltete Schmelze besitzt eine dunkelbraunrothe Farbe, zeigt metallischen Glanz und hat einen an Diphenyl erinnernden Geruch. Sie ist in angesäuertem Wasser in der Hitze nicht allzu schwer löslich. Die Lösung besitzt eine dunkelfeuerrothe Farbe. Sie wird nach Entfernung des platinirten Asbest concentrirt (auf circa $1\frac{1}{2} l$) und dann in der Kälte mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Hiedurch scheidet sich eine meist dunkelgraugrün gefärbte, harzige, stark nach Anilin riechende Masse in grossen Flocken ab. Ohne erst filtrirt zu werden, wird das Ganze mit Äther ausgeschüttelt. (Die Lösung ist bräunlichgelb und fluorescirt prachtvoll blau.) Dieses Lösungsmittel nimmt nebst dem unzersetzten Anilin noch ein krystallisirbares Product (*A*) auf, welches nach dem Abdestilliren zunächst in syrupöser Form hinterbleibt, beim langen Stehen aber erstarrt.

Die ausgeschüttelte Flüssigkeit hat eine gelbe Farbe, erscheint aber durch eine kleine Quantität einer humösen, pulverigen dunklen Masse getrübt. Sie wird filtrirt, erwärmt, um den gelösten Äther zu verflüchtigen und hierauf mit Kohlensäure in der Siedhitze behandelt. Sobald eine völlige Absättigung des Kalis erfolgt ist, fällt aus der Flüssigkeit ein noch dunkel gefärbtes Product (*B*) aus, welches eine deutlich krystallinische Structur besitzt. Diese von *B* abfiltrirte Lösung endlich, enthält nur geringe Mengen eines Farbstoffes und jene Mengen von Paraoxychinolin, die der Reaction entgangen sind. (Wir haben durch ein ziemlich umständliches Verfahren dasselbe in völlig reiner Form wiedergewonnen und 4 g erhalten.)

Amido-*p*-Phenylchinolin.

Der mit (*A*) bezeichnete Theil enthält die Gesamtmenge des bei der Reaction entstandenen Amido- (*p*) Phenylchinolin und das überschüssig zugesetzte Anilin. Da durch Absaugen der breiig erstarrten, dunkelgefärbten Krystallmasse eine Trennung der beiden Verbindungen nicht zu bewerkstelligen war, wurde das Gemisch in eine Retorte überleert und dort so lange bei circa 210° C. erhalten, bis alles Anilin abdestillirt war. (Ein Temperatursteigern über 210° ist nicht rathsam, weil bei Gegenwart von

Luft eine theilweise Zersetzung stattfindet.) Der Destillationsrückstand, der nach dem Abkühlen zu einer asphaltartigen Masse erstarrt, wird hierauf in Benzol aufgelöst. Die bräunlichgelb gefärbte, von humösen Zersetzungsproducten filtrirte Lösung hinterlässt nach dem Abjagen des Benzols einen Syrup, der nach kurzer Zeit krystallisirt. Zur weiteren Reinigung wird diese Ausscheidung zwei bis dreimal im Vacuum umdestillirt. Die Base ist nicht allzuschwer flüchtig; sie condensirt sich im Retortenhalse zu einem dicklichen Öl, welches alsbald zu einer blättrigen, gelb gefärbten Masse erstarrt. Diese wird in absolutem Alkohol gelöst und durch Abdunsten desselben in perlmutterglänzenden, lichtgelb gefärbten, monoklinen Krystallblättchen erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren ist die Substanz völlig rein.

Das Amido-*p*-Phenylechinolin ist weder in kaltem, noch in warmem Wasser löslich; Äther, Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform lösen es, namentlich in der Wärme leicht auf. Die reine Substanz schmilzt bei 182° C. und verflüchtigt sich fast unzersetzt bei höherer Temperatur. Wird eine Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure mit der Lösung eines Nitrates oder mit Salpetersäure versetzt, so färbt sich dieselbe anfänglich tief violett und wird allmählig dunkelblau. Diese Reaction ist äusserst empfindlich. Weiters ist das Amido-*p* Phenylechinolin durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Wird eine alkoholische Lösung desselben langsam über Schwefelsäure verdunsten gelassen, so bilden sich bei einiger Sorgfalt grosse, schön ausgebildete, diamantglänzende, durchsichtige, schwach grünlichgelb gefärbte Krystalle. Herr Prof. v. Lang hatte die Freundlichkeit, eine Untersuchung derselben vorzunehmen.

Er theilt hierüber Folgendes mit:

Krystallsystem: Monoklin.

Elemente: $a : b : c = 1.4790 : 1 : 1.1652$ $ac = 109^{\circ}36'$

Beobachtete Formen: 100, 110, 101, 111.

Die Krystalle haben durch das Vorherrschen der Fläche 110 prismatischen Habitus.

Spaltbarkeit vollkommen parallel der Fläche 101.

Aus den Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz, rechnet sich die Formel $C_{15}H_{12}N_2$.

- I. 0·2187 g Substanz gaben 0·6548 g Kohlensäure und 0·1100 g Wasser.
 II. 0·2443 g Substanz gaben 0·7332 g Kohlensäure und 0·1229 g Wasser.
 III. 0·2615 g Substanz gaben 29·9 cm³ Stickstoff bei 17·8° C. und 742·4 mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	<u>C₁₅H₁₂N₂</u>
C	81·66	81·91	—	81·81
H	5·59	5·58	—	5·45
N	—	—	12·91	12·72

Die gegebene Formel konnte bestätigt werden durch die Bestimmung der Dampfdichte. Dieselbe wurde nach der von V. Meyer angegebenen Methode vorgenommen. Die erhaltenen Werthe stimmen indess nur annähernd, da in Folge der hohen Temperatur des Bleibades und durch die Einwirkung des Luft-sauerstoffes eine partielle Zersetzung der Substanz eintritt.

0·0679 g Substanz verdrängten 7·9 cm³ Luft bei 13·1° C. und 758·4 mm.

Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu

$$\frac{\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2}{220} = 204\cdot6$$

Das Amido-*p*-Phenylchinolin verbindet sich mit Säuren und liefert Doppelverbindungen mit Platin- und Goldchlorid. Letztere sind fast unlösliche, mikrokristallinische Niederschläge, die nichts charakteristisches besitzen. Wir haben daher eine nähere Untersuchung derselben nicht angestellt, sondern nur die Salzsäureverbindung dargestellt.

Salzsaures Amido-*p*-Phenylchinolin. Beim Zusammenbringen der Base mit concentrirter oder verdünnter heisser Salzsäure wird zunächst eine gelbrothe harzige Masse gebildet, die in Wasser beim Kochen löslich ist. Nach dem Concentriren dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten prächtig glänzende, feuriggelb gefärbte, anscheinend rhombische, dünne Krystallnadeln ab, welche öfters eine bedeutende Länge erreichen. Die Substanz ist in heissem Wasser leicht und ohne Zersetzung lös-

lich. Eine Chlorbestimmung in der durch Umkrystallisiren gereinigten, bei 100° C. getrockneten Verbindung ergab:

0·2746 g Substanz gaben 0·1559 g Chlorsilber.

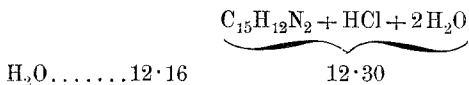
In 100 Theilen:



Die lufttrockene Substanz enthält, wie die Wasserbestimmung zeigt, 2 Molekule Krystallwasser.

0·1053 g Substanz verloren bei 100° C. 0·0128 g Wasser.

In 100 Theilen:



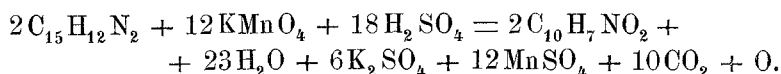
Aus dem Amido-*p*-Phenylchinolin sind leider charakterisirebare, zu weiteren Reactionen brauchbare Derivate nicht zu erhalten, da dasselbe bei den meisten Versuchen, erstlich schön gefärbte, intermediäre, nicht fassbare Producte liefert, die bei weiterer Behandlung Harzmassen geben. So haben wir getrachtet, ein Oxy-*p*-Phenylchinolin aus der, durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf das Chlorat der Base hervorgehenden Diazoverbindung zu gewinnen. Die Bildung des letzteren findet in der That sehr leicht statt; auch zerfällt sie beim Kochen mit Salzsäure unter lebhafter Stickstoffentwicklung, liefert aber nur äusserst geringe Quantitäten eines krystallinischen Oxyproductes, während der grösste Theil in harzige Substanzen verwandelt wird. Nur im Falle eine erheblich grössere Menge von Kaliumnitrit, als die Theorie erfordert, in Anwendung gebracht wird, bildet sich nach dem Zerlegen der Diazoverbindung ziemlich glatt ein nitrirtes Oxy-*p*-Phenylchinolin, welches wir vorläufig einer eingehenden Untersuchung nicht unterzogen haben.

Oxydation des Amido-*p*-Phenylchinolin.

Wir wollten das Oxy-*p*-Phenylchinolin darstellen, um es zu oxydiren, da in ähnlichen Fällen durch diese Reaction eine sichere

Basis für die Beurtheilung der Constitution gewonnen wurde. Da es uns aber trotz der bedeutenden Materialopfer nicht gelungen ist, die erforderlichen Mengen zu erhalten, so haben wir versucht, das Amido-*p*-Phenylechinolin direct in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat zu oxydiren.

Zu diesem Behufe lässt man in die verdünnte, siedend heisse Lösung der Base in Schwefelsäure, allmählig eine verdünnte Kaliumpermanganatlösung einfliessen. Die Verhältnisse waren so gewählt, dass die Bildung einer Chinolincarbonsäure hätte erfolgen können



Die Lösung des übermangansauren Kali wird anfänglich rasch verbraucht, die Flüssigkeit bleibt klar, färbt sich gelbbraun, wird aber bei weiterer Zugabe des Oxydationsmittels hellgelb. Gegen das Ende der Reaction findet, trotz des in Anwendung gebrachten Schwefelsäureüberschusses, eine Abscheidung von Manganoxyden statt. Nachdem die ganze Menge des Oxydationsmittels eingetragen und die Flüssigkeit einige Zeit im Sieden erhalten war, wurden die Manganoxyde durch Zugabe von schwefliger Säure gelöst. Die von braunen humösen Flocken filtrirte Lösung wird in der Kälte mit Ammoniumcarbonat neutralisirt. Das lichtgelb gefärbte Filtrat dampft man am Wasserbade zur Trockne ab und extrahirt die Salzmasse mit absolutem Alkohol. Derselbe löst die beiden, durch die Oxydation gebildeten Säuren (die Ammonsalze derselben haben sich beim Abdampfen zersetzt) und die nebenbei entstandenen harzigen Producte und hinterlässt nach dem Abdestilliren einen gelbbraun gefärbten krystallinischen Rückstand. Derselbe wird in viel siedendem Wasser aufgenommen (dadurch wird die Hauptmenge der Harze entfernt), die filtrirte, mit Thierkohle entfärbte Lösung liefert die Säuren in reinerer Form. Durch oftmaliges, systematisches, fractionirtes Krystallisiren kann das Gemenge in einen sehr schwer löslichen Antheil (*a*) und in einen etwas leichter löslichen Theil (*b*) zerlegt werden.

Die Säure (*a*), welche in minimen Quantitäten entsteht, bildet ein weisses lockeres Krystallpulver, welches aus feinen Nadelchen besteht, die bei 285° C. noch nicht schmelzen und die mit Kalk

gemischt im Röhrechen erhitzt ein Destillat liefern, welches deutlich nach Chinolin riecht. Es ist zu vermuthen, dass diese Säure identisch mit *p*-Chinolinbenzcarbonsäure ist, denn die Angaben, welche Schlosser und Skraup¹ von dieser Substanz machen, stimmen mit den Eigenschaften unseres Präparates überein.

Die zweite, mit (*b*) bezeichnete Verbindung ist, wie der directe Vergleich gezeigt hat, identisch mit α -Oxynicotinsäure.²

Nach Reinigung stellt dieselbe eine prächtig, in langen Nadeln krystallisirte, glänzende, krystallwasserfreie Substanz dar, die bei 256° C. (uncorr.) schmilzt. Mit Silbernitrat gibt sie nach einiger Zeit eine krystallinische Fällung. Eisenchlorid färbt nicht zu verdünnte Lösungen derselben gelb. (In der citirten Abhandlung ist angegeben, dass Eisenchlorid keine Farbenreaction hervorbringt; dies ist für verdünnte Lösungen richtig, für concentrirte Lösungen aber muss diese Angabe berichtigt werden, denn wie ein Versuch mit dem Originalpräparate gezeigt hat, gibt dieselbe eine gelbe Reaction.) Mit Zinkstaub erhitzt, lieferte die Säure reichliche Mengen von Pyridin. Die Identität unserer Säure mit α -Oxynicotinsäure wird auch durch die Analyse bestätigt.

0.2012 *g* Substanz gaben 0.3807 *g* Kohlensäure und 0.0678 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	<u>C₆H₅NO₃</u>
C 51.60	51.79
H 3.74	3.59

Die Ausbeute an α -Oxynicotinsäure ist nicht beträchtlich, doch wesentlich besser als die des Productes (*a*). Wir erhielten aus 8 *g* Amido-*p*-Phenylchinolin circa 0.7 *g* reine Oxynicotinsäure.

Wir habe die Oxydationsversuche wiederholt und abgeändert, um grössere Mengen des Productes (*a*) zu gewinnen, doch waren dieselben nicht von dem gewünschten Erfolge begleitet. Als wir eine geringere Menge des Oxydationsmittels, als durch die

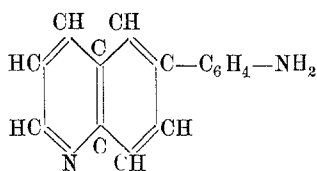
¹ Monatshefte 1881, S. 526.

² Weid el und Strache, Monatshefte für Chemie 1886, S. 280.

Gleichung verlangt wird, verwendeten, erhielten wir grössere Massen harziger Producte und bei Anwendung bedeutenderer Mengen, war die Säure (a) überhaupt nicht aufzufinden. Fast erscheint es, als würde aus zuerst entstehender *p*-Chinolinbenz-carbonsäure durch die weitere Oxydation α -Oxynicotinsäure gebildet. Versuche hierüber sollen weitere Aufschlüsse verschaffen.

Wenn auch die, bei den Oxydationsversuchen erhaltenen Resultate nicht von dem erhofften Erfolge begleitet waren, so liefern dieselben doch Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution des in Rede stehenden Amidophenylchinolins. Die Bildung der α -Oxynicotinsäure lässt jedenfalls vermuthen, dass der Eintritt des Anilinrestes nicht im Pyridin-, sondern im Benzolkern des *p*-Oxychinolins erfolgt ist. Weiters berechtigt die Entstehungsweise des Reactionsproductes zur Annahme, dass durch die wasserentziehende Wirkung des salzsauren Anilins bei hoher Temperatur, ein Austritt der, in der Parastellung befindlichen OH-Gruppe mit einem H-Atom des Anilins in Form von Wasser erfolgt und diess die Vereinigung der beiden Reste bedingt.

Die folgende Formel, in welcher die Stellung der NH₂-Gruppe nicht präcisirt ist, soll die Bildungs- und Reactionsweise der besprochenen Verbindung veranschaulichen.



Amido-*p*-Phenylchinolin.

p-Amido- α -Phenyl-*p*-Oxychinolin.

Die durch Fällen mit Kohlensäure entstandene Ausscheidung (B), welche zunächst eine bräunliche Farbe besitzt, enthält neben dem Oxyamidophenylchinolin eine geringe Quantität eines amorphen Zersetzungsproductes und etwas Paraoxychinolin. Die Reinigung dieses Productes, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist, erfolgt dadurch, dass man es neuerdings in sehr verdünnter Kalilauge löst und hierauf die

gelbbraun gefärbte Lösung in der Kälte mit reinem gepulvertem Kochsalz versetzt. Dadurch findet eine fast vollständige Abscheidung der amorphen Substanz statt und nun wird die filtrirte gelbe Lösung (der Niederschlag wird mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen) in der Hitze wieder mit Kohlensäure neutralisirt. Die jetzt entstehende krystallinische Fällung besitzt eine röthlich gelbe Farbe und ist frei von *p*-Oxychinolin, denn dieses ist in Wasser, namentlich bei Gegenwart von Natrium- oder Kaliumcarbonat ziemlich löslich. Nach dem Filtriren und sorgfältigem Auswaschen wird die Ausscheidung durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure gelöst. Bei entsprechender Concentration krystallisirt die Salzsäureverbindung in röthlich gelben kleinen Nadeln aus. Nach drei- bis viermaligem Umkrystallisiren ist das Salz so weit gereinigt, dass durch Zersetzung der sehr verdünnten wässerigen heissen Lösung desselben mit Natriumbicarbonat eine Abscheidung der Base in reiner Form erfolgt. Dieselbe ist in Wasser kaum löslich und kann daher durch Auswaschen leicht von der natronhaltigen Flüssigkeit vollkommen getrennt werden.

So dargestellt bildet das *p*-Amido- α -Phenyl-*p* Oxychinolin ein lockeres Haufwerk von licht eigelb gefärbten, feinen, glanzlosen Krystallnadeln, die sich im feuchten Zustande beim Liegen an der Luft, durch die Einwirkung der Kohlensäure, gelblich färben. Die Base wird selbst von siedendem Wasser nur in Spuren aufgenommen. Äther, Benzol, Xylol lösen in der Siedhitze nur geringe Quantitäten derselben auf; etwas leichter ist sie in Amylalkohol löslich. In verdünnten Säuren oder Alkalien ist die Verbindung leicht löslich.

Beim Erhitzen färbt sich das Oxyamidophenylechinolin anfänglich röthlichgelb (230), dann braun (250) und ist vor dem völligen Schmelzen zum grössten Theil zersetzt. Der nur annäherungsweise bestimmbare Schmelzpunkt liegt bei 294° C. (uncorr.)

Die Analysen der krystallwasserfreien, bei 100° C. getrockneten Verbindung lieferten Zahlen, aus welchen die Formel $C_{15}H_{12}N_2O$ gerechnet wurde.

- I. 0.2572 g Substanz gaben 0.7194 g Kohlensäure und 0.1235 g Wasser.
- II. 0.1877 g Substanz gaben 0.5236 g Kohlensäure und 0.0873 g Wasser.
- III. 0.2373 g Substanz gaben 25.7 cm³ Stickstoff bei 24.5° C. und 746.9 mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$\underbrace{C_{15}H_{12}N_2O}$
C	76·28	76·08	—	76·27
H	5·33	5·16	—	5·08
N	—	—	11·89	11·86

Das *p*-Amido- α -Phenyl-*p*-Oxychinolin verbindet sich sowohl mit Basen als mit Säuren. Erstere bilden gelb gefärbte Producte, die schlecht krystallisiren und sehr zersetzlich sind; deshalb haben wir nur eine Untersuchung der Verbindungen unserer Base mit Letzteren ausgeführt und konnten durch dieselbe die gegebene Formel bestätigen.

Salzsaures-*p*-Amido- α -Phenyl-*p*-Oxychinolin. Wird die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure eingeengt, so scheidet sich beim Stehen eine röthlichgelbe Verbindung ab, die namentlich in warmem Wasser leicht löslich ist. Nach dem Wiederauflösen bilden sich kleine, glänzende, dunkelroth gefärbte Krystallkörner, die weit schwieriger löslich sind. Die erst entstehende Verbindung ist offenbar zweifach salzsaures Oxyamidophenylchinolin, welches durch die Einwirkung von Wasser zum Theile in die einfach saure Verbindung übergeführt wird. In der That zeigt die Chlorbestimmung, die mit dem mehrmals umkrystallisirtem, bei 100° C. getrocknetem Präparate ausgeführt wurde, einen für 1 Mol. Salzsäure stimmenden Chlorgehalt.

0·3592 g Substanz gaben 0·1845 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	$\underbrace{C_{15}H_{12}N_2O + HCl}$
Cl.	13·02
	12·70

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·3965 g Substanz verloren bei 100° C. 0·0120 g Wasser.

In 100 Theilen:

	$\underbrace{C_{15}H_{12}N_2O + HCl + \frac{1}{2}H_2O}$
H ₂ O	3·19
	3·02

Die beschriebene Salzsäureverbindung ist ausgezeichnet durch das grosse Färbungsvermögen, welches sie für Seide, Wolle und dergleichen besitzt.

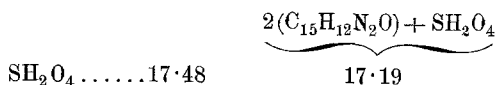
Schwefelsaures *p*-Amido- α -Phenyl-*p*-Oxychinolin. Aus der Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure wird bei hinreichender Concentration zunächst ein fast farbloses Sulfat abgeschieden, welches von der sehr sauren Mutterlauge befreit, von Wasser leicht mit röthlichgelber Farbe gelöst wird. Bei längerem Stehen dieser Lösung bilden sich kleine, schwach glänzende, morgenrothe Krystallnadeln, die selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich sind.

Auch hier findet durch Wasser eine Zerlegung der vorerst entstandenen, zweifach sauren Verbindung statt. Um die Umwandlung in die zweite Verbindung zu vervollständigen, ist es nöthig, das Salz öfters umzukrystallisiren. Auch diese Verbindung besitzt ein bedeutendes Färbevermögen. Der Schmelzpunkt des getrockneten Salzes liegt bei 265° C. (uncorr.)

Die Schwefelsäurebestimmung in der bei 100° C. getrockneten Verbindung ergab:

0·4400 g Substanz gaben 0·1829 g Bariumsulfat.

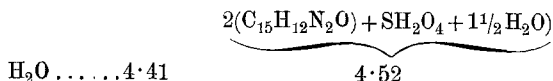
In 100 Theilen:



Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·4605 g Substanz verloren bei 100° C. 0·0203 g Wasser.

In 100 Theilen:



Acetylverbindung. Das *p*-Amido- α -Phenyl-*p*-Oxychinolin wird durch längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid quantitativ in ein Diacetylproduct übergeführt. Dasselbe scheidet sich aus der Reactionsmasse durch Behandlung mit Wasser in Form einer grauweissen krümmlichen Masse ab, welche in siedendem Alkohol leicht löslich ist. Beim Verdunsten dieser Lösung krystallisirt die

Verbindung in nahezu farblosen, glänzenden, rhombischen, dünnen Blättchen aus. Das Acetylproduct wird durch verdünnte Kalilauge in der Kälte nicht verändert. Erst beim längeren Kochen wird sie unter Zersetzung aufgelöst. Sie liefert mit Säuren gut krystallisirte, farblose Salze. Die Analysen der getrockneten Substanz zeigen, dass durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid zwei Acetylreste in das Molekül der Base eingetreten sind.

I. 0.2578 g Substanz gaben 0.6725 g Kohlensäure und 0.1148 g Wasser.

II. 0.2105 g Substanz gaben 16.4 cm^3 Stickstoff bei 27.5° C. und 742.8 mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{15}H_9N-NH(C_2H_3O)O(C_2H_3O)$
C.....	71.14	—	71.25
H.....	4.94	—	5.00
N.....	—	8.37	8.75

Zu den Versuchen, welche wir zur Ermittlung der Constitution des Condensationsproductes ausführten, haben wir nicht das *p*-Amido- α -Phenyl-*p*-Oxychinolin direct, sondern wie bei den früheren Untersuchungen, das entsprechende Oxyproduct verwendet, welches durch die Einwirkung von salpetriger Säure leicht zu erhalten ist.

p-Oxy- α -Phenyl-*p*-Oxychinolin.

Die Darstellung dieses Körpers erfolgt in quantitativer Ausbeute, ohne Bildung von Nebenproducten, wenn die berechnete Menge von Kaliumnitrit (in wenig Wasser gelöst) in die durch Eis gekühlte Lösung des Amidproductes in concentrirter Salzsäure (ein bedeutender Überschuss derselben ist Bedingung, um gute Resultate zu erzielen) allmählig eingetragen wird. Hieraus wird in gewöhnlicher Weise erst durch Einleiten von Kohlen- säure die salpetrige Säure verjagt und dann rasch aufgeköcht, um die entstandene Diazoverbindung zu zersetzen. Beim Abkühlen der, bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung gekochten Lösung scheidet sich die salzsaure Verbindung des Oxy- α -Phenyl-*p*-Oxychinolins, die in concentrirter Salzsäure kaum löslich ist, in feinen, lichtgelb gefärbten, verfilzten Nadeln ab. Diese Aus-

scheidung wird nach dem Erkalten abgesaugt und einige Male unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Die gereinigte, in Wasser leicht lösliche Salzsäureverbindung wird schliesslich in verdünnter Lösung mit Natriumacetat zerlegt. Dadurch scheidet sich das Oxyproduct in Form eines flockigen, fast weissen Niederschlages ab. Diese Fällung liefert endlich, nach drei- bis viermaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, die Substanz in vollkommen reinem Zustande.

Das *p*-Oxy- α -Phenyl-*p*-Oxychinolin bildet eine lockere, glanzlose, gelblich weisse, wollige Masse, die aus haarfeinen Krystallnadeln besteht. Es ist selbst in siedendem Wasser nur in Spuren löslich. Leicht wird die Verbindung von Alkohol und Amylalkohol aufgenommen. Auch verdünnte Säuren, verdünnte Alkalien und Soda vermögen sie in Lösung zu bringen. Der Schmelzpunkt der nicht unzersetzt flüchtigen Verbindung wurde bei 247° C. (uncorr.) gefunden. Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben Werthe, die mit den aus der Formel $C_{15}H_{11}NO_2$ gerechneten vollkommen übereinstimmen.

- I. 0.2506 *g* Substanz gaben 0.6946 *g* Kohlensäure und 0.1042 *g* Wasser.
 II. 0.2542 *g* Substanz gaben 13.9 *cm*³ Stickstoff bei 15.9° C. und 734.4 *mm*.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{15}H_{11}NO_2$
C	75.59	—	75.94
H	4.62	—	4.64
N	—	6.17	5.90

Dass das *p*-Amido-, respective *p*-Oxy- α -Phenyl-*p*-Oxychinolin wirklich als α -Phenylchinolinderivat betrachtet werden muss, wird durch die Bildung des α -Phenylchinolin bei der

Reduction mit Zinkstaub

ausser Frage gestellt. Man erhält dasselbe in vorzüglicher Ausbeute, wenn ein Gemisch von 40 Theilen Zinkstaub und 1 Theil des Oxyproductes, bei nicht allzu hoher Temperatur erhitzt wird. Es destillirt dabei ein farbloses Öl, welches schon in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Nur gegen das Ende der Reaction werden

minime Quantitäten eines nicht erstarrenden Productes gebildet und treten uncondensirbare Dämpfe auf.

Durch Rectification wird das Rohdestillat vorgereinigt, dann wird die abgepresste Krystallmasse mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so vollkommen farblose glänzende, asbestartige Krystallnadeln, welche bei 83° C. schmelzen und die auch alle äusseren Eigenschaften des α -Phenylchinolin besitzen. Die Analyse lieferte auch Zahlen, welche mit den gerechneten vollkommen im Einklange stehen.

0.2425 g Substanz gaben 0.7314 g Kohlensäure und 0.1182 g Wasser.

In 100 Theilen:

	$\underline{\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}}$
C 87.87	87.80
H 5.41	5.36

Wir haben zum Überflusse die Pikrinsäureverbindung des α -Phenylchinolins (aus Zimmtaldehyd und Anilin) dargestellt.

Die Pikrinsäureverbindung des α -Phenylchinolins bildet ein, in Alkohol sehr schwer lösliches, licht citronengelb gefärbtes Pulver, welches aus kleinen, glänzenden Kryställchen besteht, die prismatischen Habitus besitzen. Sie entsteht beim Vermischen heisser alkoholischer Lösungen von Pikrinsäure und α -Phenylchinolin und kann durch öfteres Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol leicht rein gewonnen werden. Der Schmelzpunkt wurde bei 189 — 190° (uncorr.) gefunden. Die Pikrinsäurebestimmung zeigt, dass die Verbindung 1 Mol. derselben enthält.

0.449 g Substanz gaben 0.2558 g pikrinsaures Ammon.

In 100 Theilen:

	$\underline{\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N} + \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}}$
Pikrinsäure 52.94	52.76

Das in gleicher Weise dargestellte Pikrat unseres aus *p*-Oxy- α -Phenyl-*p*-Oxychinolin gewonnenen Reductionsproductes hatte alle äusseren Eigenschaften der beschriebenen Verbindung und verflüssigte sich bei 190° C. (uncorr.)

Nach diesen Resultaten ist wohl an der Identität unseres Destillationsproductes mit α -Phenylchinolin nicht zu zweifeln und

somit ist bewiesen, dass bei der Condensation der Eintritt des Anilinrestes an der α -Stelle in Chinolin erfolgte.

Die Stellung der NH_2 -, respective der OH-Gruppe in Oxy- α -Phenyl-*p*-Oxychinolin ergab sich durch das Resultat einer

Oxydation mit schmelzendem Ätzkali.

Für diese haben wir (weil bei früherer Gelegenheit es sich als vortheilhaft erwies) das Hydroproduct verwendet. Dasselbe bildet sich sehr leicht aus dem *p*-Oxy- α -Phenyl-*p*-Oxychinolin bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure. Die Salzsäureverbindung der Hydrobase bildet eine lichtgelb gefärbte, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Masse, welche in Wasser leicht, schwieriger in concentrirter Salzsäure löslich ist.

Beim Verschmelzen dieser Verbindung mit der 20fachen Menge Ätzkali (hiebei treten alle die Erscheinungen ein, die seinerzeit beobachtet wurden und müssen auch die dort gegebenen Vorschriften eingehalten werden) bildet sich neben *p*-Oxybenzoesäure eine geringe Quantität einer schwer löslichen stickstoffhaltigen Säure.

Erstere lässt sich leicht in der gewöhnlichen Weise (Ausschütteln der angesäuerten Lösung der Schmelze) gewinnen und durch die partielle Fällung mit Bleizucker reinigen.

Die so dargestellte Säure hatte alle Eigenschaften der *p*-Oxybenzoesäure, zeigte den Schmelzpunkt 211°C . (uncorr.) und gab bei der Analyse Zahlen, die mit denen aus der Formel gerechneten vollkommen übereinstimmen. An der Identität ist daher nicht zu zweifeln.

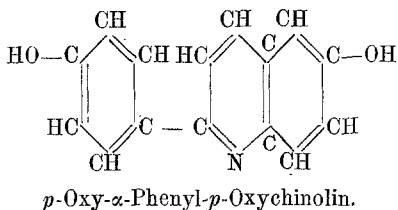
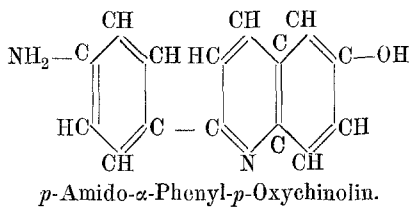
0.2754 g Substanz gaben 0.6144 g Kohlensäure und 0.1144 g Wasser.

In 100 Theilen :

		$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$
		<hr/>
C	60.84	60.86
H	4.61	4.34

Auf eine Untersuchung des zweiten (stickstoffhaltigen) Oxydationsproductes, welches sich nur in sehr geringer Menge bildet und sich beim längerem Stehen der sauer gemachten Lösung der Schmelze in Form weisser Flocken abscheidet, konnte nicht eingegangen werden.

Die Bildung der *p*-Oxybenzoesäure, sowie die Entstehung des α -Phenylchinolins aus dem Oxyphenyloxychinolin, ermöglicht die Aufstellung von Constitutionsformeln für die besprochenen Verbindungen, welche durch die folgenden Schemata zum Ausdruck gebracht werden sollen.



Die Condensationsproducte Amido-*p*-Phenylchinolin und *p*-Amido- α -Phenyl-*p*-Oxychinolin bilden sich unter den beschriebenen Verhältnissen in ansehnlicher Menge; wir erhielten aus der Eingangs angegebenen Menge (36 g salzsaures Paraoxychinolin = 28.7 g Paraoxychinolin) 12 g Amido-*p*-Phenylchinolin und 13 g *p*-Amido- α -Phenyl-*p*-Oxychinolin. Berücksichtigt man weiters, dass 4 g Paraoxychinolin zurückgewonnen wurden, so ist die Ausbeute an charakterisirbaren Producten wohl sehr bedeutend. Wir haben die Condensation einige Male ausgeführt und in zwei Fällen eine etwas geringere, in einem sogar günstigere Ausbeuten erzielt. Ausser den beiden beschriebenen Verbindungen scheint sich noch ein dritter Körper zu bilden (Farbstoff, der bisweilen krystallisirt erhalten wird). Wir konnten jedoch nur kleine, für die Untersuchung unzureichende Mengen desselben gewinnen.

Aus den mitgetheilten Thatsachen ergibt sich:

1. Bei Einwirkung von Sauerstoff auf ein Gemisch von *p*-Oxychinolin und salzsaurem Anilin vollzieht sich eine Condensation der beiden Körper in demselben Sinne, wie sie seinerzeit bei

den aus Anilin und Toluidin und Chinolin bestehenden Gemischen beobachtet wurde, und entsteht eine als *p*-Amido- α -Phenyl-*p*-Oxychinolin ($C_{15}H_{12}N_2O$) zu betrachtende Verbindung.

2. Neben der erwähnten Condensation spielt sich noch eine zweite Reaction ab, durch welche in Folge des Austrittes der OH-Gruppe des *p*-Oxychinolins und eines H-Atomes des Anilins ein Amido-*p*-Phenylchinolin ($C_{15}H_{12}N_2$) gebildet wird.

3. Die Constitution des *p*-Amido- α -Phenyl-*p*-Oxychinolin ist bewiesen durch die Reduction des entsprechenden Oxyproductes ($C_{15}H_{11}NO_2$) mit Zinkstaub, wodurch α -Phenylchinolin gebildet wird und weiters durch die Entstehung von *p*-Oxybenzoesäure beim Verschmelzen des Hydroproductes mit Ätzkali.

4. Ist aus den Ergebnissen der bisher studirten Condensationsvorgänge zu folgern, dass alle im Benzolkern substituirten Chinolinderivate mit Anilin und dessen Homologen bei analoger Behandlung *p*-Amidirte α -Phenylchinolinderivate erzeugen werden.
