

# Über Alkylierung von *o*-Oxychinolin

von

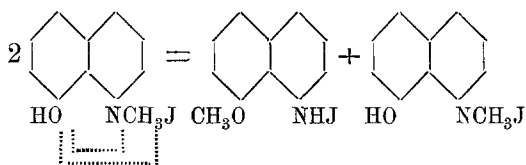
E. Lippmann und F. Fleissner.

(Mit 1 Textfigur.)

Aus dem chemischen Laboratorium des Professors E. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1889.)

Die Einwirkung von Alkyljodiden (Alkylierung) auf das Oxychinolinmolekül konnte, vom theoretischen Standpunkt betrachtet, in der Weise stattfinden, dass sich das Jodid an den dreiwertigen Stickstoff im Pyridinring anlagert, um analog der Salzbildung ein Oxychinolinjodmethylat zu bilden. Wie nachfolgende Versuche beweisen mögen, findet jedoch diese Reaction in einer von dieser Anschauung abweichenden Weise statt, indem allerdings sich zuerst Jodmethylat bildet, in demselben aber eine Wanderung der Methylgruppe vom Stickstoff an den Sauerstoff stattfindet, während umgekehrt der Wasserstoff der Hydroxylgruppe an Stelle der Methylgruppe tritt, um das Jodhydrat des Methoxychinolins zu bilden, das sich mit einem zweiten Molekül Oxychinolinjodmethylat zu der molecularen Verbindung Jodhydrat des Methoxychinolins, Oxychinolinjodmethylat vereinigt:



## Methoxychinolin-Oxychinolinjodmethylat-Jodhydrat.

Erhitzt man molekulare Mengen von Methyljodid und Oxychinolin unter Druck auf 100° C. bei Gegenwart von Methylalkohol einige Stunden, so wird der flüssige Kolbeninhalt nach stattgefundener heftiger Reaction in eine gelbe krystallinische Masse verwandelt,

die in theoretischer Ausbeute entsteht. Dieselbe wird, nachdem sie abgesaugt worden, mit wenig  $H_2O$  gewaschen und dann durch Umkrystallisiren aus diesem Mittel in schönen citronengelben Nadeln erhalten. Dieselben sind in heissem Wasser viel löslicher als in kaltem, noch schwieriger löslich in absolutem Alkohol und unlöslich in Äther. Durch langsames Verdunsten erhielt man wohl ausgebildete Krystalle, deren Messung Herr stud. phil. Oskar Jolles im hiesigen mineralogischen Museum des Herrn Prof. A. Schrauf ausgeführt hat. Er theilt uns hierüber freundlichst Folgendes mit:

Tafelförmige Krystalle von weingelber Farbe, 2—9 mm gross, durchscheinend bis durchsichtig, glasglänzend. Vorzugsweise treten Pinakoidprismen- und Domenflächen, und zwar alle ziemlich gut ausgebildet, auf. Zur krystallographischen Bestimmung wurde ein gut ausgebildeter Krystall benützt. Die Pinakoid- und Prismenflächen zeigten ziemlich gute Signale, während bei der Domenfläche dasselbe kaum sichtbar war.

Die mittleren Werthe aus mehreren Messungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei die Indices der Flächen  $a$  (100),  $b$  (010),  $c$  (001),  $m$  (110) und  $d$  (0 $\bar{1}$ 1) sind.

Kante	Gemessen	Mittl. Messungsfehler
$a : m$	51°27'	1'20"
$m : b$	42° 7'10"	33"
$b : a'$	86°31'	1'20"
$a' : m'$	51°31'	20"
$c : b$	83°54'50"	1'30"
$a' : c$	118°18'50"	1'46"
$c : a$	61°33'50"	1'30"
$m : c$	66°27'50"	1'30"
$c : d$	28° 8'30"	21' 5"

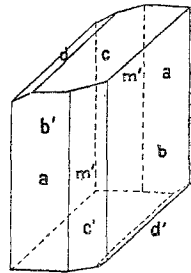


Fig. 1.

Der Krystall ist triklin. Das Axenverhältniss  $a : b : c = 1.31863 : 1.00000 : 0.57758$ . Die Neigungswinkel sind:  $\xi = 119^\circ 6' 29''$ ,  $\eta = 98^\circ 53' 38''$ ,  $\zeta = 82^\circ 35' 30''$ . Eine Schwingungsrichtung auf  $b$  (010) ist nahe parallel der Kante  $b/c$  Dichroismus wenig bemerkbar.

Der Zersetzungspunkt des Jodids liegt bei 143° C. Das Jod erscheint, wie dies auch unsere Structurformel ausdrückt, im Molekül in zwei verschiedenen Weisen gebunden, als Jodwasserstoffsäure, die leicht durch Ammon, Soda abgespalten wird, während das zweite Jodatome nur durch Silberoxyd eliminirt werden kann.

Man hat es also hier mit einem Jodhydrat eines Ammoniumjodids zu thun.

0·4518 *g* wasserhältiger Substanz gaben mit Kalk geglüht, mit Salpetersäure neutralisirt etc., 0·3482 *g* Jodsilber.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NCH_3O + C_9H_7NOCH_3J + HJ + 2H_2O$
J . . . . 41·65	41·64

0·5903 *g* wasserhältiger Substanz verloren bei 105—10° C. 0·034 *g* H<sub>2</sub>O.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NCH_3O + C_9H_7NOCH_3J + HJ + 2H_2O$
H <sub>2</sub> O . . . . 5·75	5·90

0·3568 wasserfreies Jodid gaben mit CaO geglüht 0·2931 *g* Jodsilber.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NCH_3O + C_9H_7NOCH_3J + HJ$
J . . . . 44·39	44·25

Chlorhydrat. Das dieser Jodverbindung correspondirende salzsaure Salz wurde durch Kochen der ersteren mit überschüssigem Chlorsilber und Wasser erhalten. Rothe in H<sub>2</sub>O leicht lösliche Kryställchen.

0·4266 *g* verloren bei 110° C. getrocknet 0·09 *g* H<sub>2</sub>O und gaben mit Kalk geglüht, mit Silbernitrat gefällt, 0·3137 *g* AgCl.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NCH_3O + C_9H_7NOCH_3Cl + HCl + 5H_2O$
Cl . . . . 18·19	18·15
H <sub>2</sub> O . . . . 19·47	19·12

Platindoppelsalz. Dasselbe wird durch Fällen einer concentrirten Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid, Absaugen etc. erhalten und krystallisirt in orangerothen, kleinen Prismen,

die dem rhombischen System angehören dürften, die sich bei 248° C. zersetzen.

0·2902 g verloren bei 130° 0·0143 g H<sub>2</sub>O.

0·2759 g wasserfreie Substanz lieferten geglüht 0·0736 g Platin.

0·328 g gaben, mit Kalk geglüht, mit Silbernitrat gefällt, etc.

0·3865 g ClAg.

	Berechnet für
Gefunden	$C_{20}H_{18}N_2O_2 + H_2PtCl_6 + 2H_2O$
H <sub>2</sub> O . . . 4·92	4·71
Gefunden	Berechnet für
Pt . . . . 26·67	$C_{20}H_{18}N_2O_2 + H_2PtCl_6$
Cl . . . . 29·17	26·74
	29·28

Methoxychinolin-Oxychinolinjodmethylat. Versetzt man das oben beschriebene Jodhydrat mit der hinreichenden Menge Ammon oder Soda, so erhält man orangerothe, in kaltem H<sub>2</sub>O schwer, in heissem leicht, in Äther unlösliche Nadeln, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. Dieselben lösen sich in HCl und JH, um die oben beschriebenen Verbindungen zu regeneriren. Sie sind in verdünnten Alkalien leicht löslich, was wohl zu einer Annahme einer Hydroxylgruppe berechtigen mag. Wenn man eine gewogene Menge dieser Krystalle in wenig H<sub>2</sub>O suspendirt und eine verdünnte Kalilösung von bekanntem Titre hinzufügt, so ist scharf ein Molekül Kalihydrat zur Lösung der Substanz nöthig, was auf die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe deutet. Ob die Methoxylgruppe nach dem Verfahren von Zeisel sich hier bestimmen lässt, müssen weitere Versuche entscheiden.

Mit concentrirter Kalilauge wird dieses Jodid theilweise verharzt, während unter den Zersetzungsproducten das später zu besprechende Ammoniumhydroxyd durch seine charakteristische Färbung des Chloroforms erkannt werden konnte.

I. 0·1577 g gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·3124 g CO<sub>2</sub> und 0·0665 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·366 g lieferten mit CaO geglüht, angesäuert etc. 0·1913 g Jodsilber.

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}N_2O_2J$
C . . . . 54·19	53·81
H . . . . 4·68	4·21
J . . . . 23·22	28·47

Wird nun dieses rothe Jodid neuerdings mit Jodmethyl einige Zeit unter Druck erhitzt, so erhält man das Jodmethylat des Methoxychinolins - Oxychinolinjodmethylat  $C_9H_6NCH_3OCH_3J + C_9H_7NOCH_3J$  in gelben Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus  $H_2O$  gereinigt werden konnten.

Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_2J_2 + 2H_2O$
$H_2O$ . . . . 5·89	5·76

0·375 *g* wasserfreier Substanz lieferten, mit  $CaO$  geglüht, angesäuert etc., 0·3815 *g* Jodsilber.

Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_2J_2$
J . . . . . 43·48	43·19

Methoxychinolin - Oxychinolinammoniummethylhydrat. Wird das Methoxychinolin-Oxychinolinjodmethylat in  $H_2O$  gelöst und mit der berechneten Menge Silberoxyd entjodet, so färbt sich die wässrige Lösung intensiv roth. Dieselbe muss zur Isolirung der Substanz im Vacuum über Schwefelsäure eingeeengt werden, da sie sich selbst auf dem Wasserbade zersetzt. Man erhält so kleine, zerfliessliche, stark alkalisch reagirende Kryställchen, welche rasch  $CO_2$  anziehen und die Haut schlüpfrig machen, Silberlösung reduciren, in Äther vollkommen unlöslich, dagegen in Chloroform sich mit blauvioletter Farbe lösen.

0·1556 *g* trockener Substanz lieferten 0·3490 *g*  $CO_2$  und 0·095 *g*  $H_2O$ .

0·4247 *g* verloren bei 102° C. 0·0607 *g*  $H_2O$ .

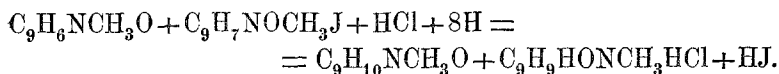
Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_3$
C . . . . . 61·17	61·56
H . . . . . 6·78	6·66

Gefunden	Berechnet für
$\text{H}_2\text{O} \dots 14 \cdot 29\%$	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
	13 · 84

Aus dem Hydrat konnte mit HCl und HJ das früher besprochene Chlorid und Jodid regenerirt werden. Aus dem ersteren wurde ein Platinsalz, welches mit dem oben beschriebenen vollkommen identisch war, erhalten. Es zersetzte sich bei 248—50° C. Das so regenerirte Jodid schmolz bei 144° C. und war in allen Stücken mit jenem identisch, welches als Ausgangspunkt zur Darstellung dieses Präparates diente.

### Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf das Jodid $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{J}$ .

Wenn die Structur des vorher beschriebenen Jodids des Methoxychinolin-Oxychinolinjodmethylats wirklich die angegebene war, so sollte durch entsprechende Hydrirung das Molekül in Kairin und Tetrahydromethoxychinolin zerfallen.



In die salzsaure Lösung des Jodids wurde die berechnete Menge Zinn eingetragen, was sechs Stunden in Anspruch nahm, das Zinndoppelsalz durch Absaugen isolirt, durch  $\text{H}_2\text{S}$  entzinnt, die wässerige Lösung eingeengt, wobei sie sich rothbraun färbte, mit Soda neutralisirt und das gebildete Kairin mit Harz gemengt, mit Äther ausgeschüttelt. Das so erhaltene Rohkairin war deshalb rothbraun gefärbt und veränderte sich beim Liegen an der Luft. Durch vorsichtiges Sublimiren im Wasserstoffstrom bei 100° C. erhielt man es in prachtvollen, glänzenden Nadeln, die bei 114° C. schmolzen; mit Natriumnitrit gaben sie eine rothgelbe Färbung und erwiesen sich voll kommen identisch mit der von O. Fischer beschriebenen Kairinbase.

I. 0 · 1373 g 0 · 3406 g gaben  $\text{CO}_2$  und 0 · 088 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0 · 1774 g gaben bei 21° C. und 745 mm Barometerstand 14  $\text{cm}^3$  feuchtes Stickgas.

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_{13}NO$
	I.	II.	III.	
C . . .	73·54	—	—	73·61
H . . .	7·74	—	—	7·97
N . . .	—	—	9·07	8·58

Alle Versuche, aus den verschiedenen Lösungen das erwünschte Hydromethoxychinolin zu isoliren, blieben erfolglos, wahrscheinlich verharzt es bei der Hydrirung.

Ebensowenig führten Versuche, den noch freien Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch einen Alkylrest, wie Methyläthyl, oder Säurerest, wie Benzoyl Acetyl, zu substituiren, zum Ziel. Stets fand ein Zerfall des Moleküls unter Bildung von Schmierem statt, und man erhielt den Essigsäure- oder Benzoesäureäther des Oxychinolins, welche Verbindungen durch ihren Schmelzpunkt Eigenschaften identificirt werden konnten. Ebenso wird das Jodid durch vorsichtiges Erhitzen im Ölbad auf 200° C. in harzartige Körper, Jodmethyl und Oxychinolin gespalten.

Äthoxychinolin-Oxychinolinjodäthylat. Wurde *o*-Oxychinolin mit Äthyljodid einige Stunden unter Druck auf 100° C. erhitzt, so erhält man eine syrupdicke Flüssigkeit, welche ohne Zweifel das Jodhydrat dieser Verbindung gelöst enthält. Mit Alkalien erhält man eine Fällung rother Nadeln, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 202° C. schmolzen.

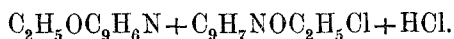
I. 0·1621 g gaben 0·3303 g CO<sub>2</sub> und 0·0717 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·3581 g gaben, mit Kalk geglüht, angesäuert, mit Silber-  
salpeter gefällt, 0·1747 g Jodsilber.

III. 0·24 g gaben mit Kalk geglüht 0·1187 g Jodsilber.

	Gefunden			Berechnet für $C_{22}H_{23}N_2O_2J$
	I.	II.	III.	
C . . .	55·57	—	—	55·69
H . . .	4·9	—	—	4·85
N . . .	—	26·54	26·55	26·79

Wird das Jodid bei Gegenwart von H<sub>2</sub>O lange Zeit mit AgCl gekocht, so erhält man das entsprechende Chlorid



Dieses gibt mit Platinchlorid und hellgelbe kristallinische Fällung, die, abgesaugt, analysirt wurde.

- I. 0·2635 *g* lufttrockenen Salzes verloren bei 130 *g* 0·0116 *g* H<sub>2</sub>O.
- II. 0·2535 *g* wasserfreie Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0652 *g* Platin.
- III. 0·364 *g* gaben, mit CaO geglüht, 0·4160 *g* AgCl.

Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_2Cl_2 + PtCl_4$
Pt . . . . 25·71	25·77
Cl . . . . 38·26	28·19

	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_2Cl_2 + PtCl_4 + 2H_2O$
H <sub>2</sub> O . . 4·4	4·56

Auch bei dieser Äthylverbindung gelang es nicht durch Hydrierung das Hydroäthoxychinolin zu isoliren. Das dem Kairin analoge Äthylxychinolintetrahydrür war auch hier stets von harzigen Beimengungen begleitet.

---