

Zur Kenntniss der Condensationsvorgänge zwischen *o*-Toluidin und α -Diketonen, sowie α -Ketonsäureestern

von

Dr. Victor Kulisch.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1895.)

In meiner letzten Abhandlung¹ habe ich berichtet, dass es mir gelang durch Condensation von Orthotoluidin mit Glyoxal Chinolin darzustellen; es lag daher der Gedanke sehr nahe, unter Benützung von α -Diketonen oder α -Ketonsäuren, respective deren Estern zu im Pyridinkern substituirten Chinolin-derivaten zu gelangen und diese Methode damit auf ihre allgemeine Anwendbarkeit zu prüfen.

Die Versuche, die ich nach dieser Richtung hin anstellte, haben nun erwiesen, dass so leicht die Condensation zwischen *o*-Toluidin und dem einzig bekannten Dialdehyd, dem Glyoxal, gelingt, sie umso schwieriger bei Anwendung der Ketonsäure von statten geht und unter Benützung des Diketons insofern versagt, als sie hier nur eine einseitige Anlagerung des Toluidinrestes an das Diketon hervorzubringen vermag; es ist dies nur ein neuer Beweis, dass die Reactionsfähigkeit der Ketone, insbesondere der hochmolekularen, weit hinter jener der Aldehyde zurückbleibt.

Zu meinen Versuchen bediente ich mich des Benzils² als Beispiel eines α -Diketons und der Brenztraubensäure als α -Keton-

¹ Monatshefte für Chemie, 1894, 4.

² Dasselbe wurde von der Firma Kahlbäum bezogen und zeigte den Schmelzpunkt 95°.

säure, die ich in Form ihres Äthylesters¹ zur Anwendung brachte.

Versuch I.

Darstellung des Benzoylbenzilidentoluidins.

Da sich Benzil und Toluidin ohne Zuhilfenahme eines die Condensation fördernden Mittels weder beim Arbeiten im offenen Gefässe am Rückflusskühler, noch im Einschmelzrohr bis zu einer Temperatur von 300° zu condensiren vermögen und auch nach Anwendung der gebräuchlichsten Condensationsmittel, wie concentrirte Schwefelsäure, Chlorzink, Phosphor-pentachlorid und Kaliumbisulfat, die bei der grossen Resistenzfähigkeit des Benzils erst bei höherer Temperatur einwirken, die Ausbeute in Folge allzu grosser Verharzung nur minimal ist, so versuchte ich wie bei der Condensation mit Glyoxal unter Anwendung von Kaliumhydroxyd zu einem Resultate zu gelangen. Seine Wirkung ist hiebei ziemlich energisch, so dass eine Reaction in gewünschtem Sinne zu erzielen, nur unter ganz bestimmten Cautelen möglich ist. Concentrirtes alkoholisches Kali z. B. bewirkt unter Intactlassung des Toluidins eine Umlagerung des Benzils zu Diphenylglycolsäure.

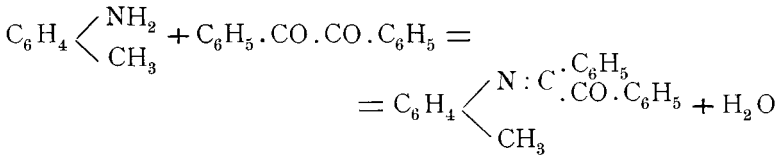
Man verfährt daher am zweckmässigsten folgendermassen:

6 g Benzil werden in einem Kölbchen am Drahtnetz mit 4 g *o*-Toluidin bis zum Sieden erhitzt und hierauf soviel Alkohol hinzugefügt, dass sich das Benzil nicht mehr krystallinisch auszuscheiden vermag. Man lässt nun in Ruhe auf Zimmertemperatur erkalten, und fügt dann unter gelindem Umschwenken des Kolbens einige Tropfen wässriger Kalilauge (1 : 10) hinzu. Der Zusatz von Kali muss sehr vorsichtig vorgenommen werden, da durch ein Plus von mehreren Tropfen die gesammte Benzilmenge eine Spaltung erfährt und in Folge der reducirenden Eigenschaft alkoholischer Kalilauge vollständig in Benzaldehyd verwandelt wird, während wenige Tropfen genügen, um die Condensation glatt durchzuführen. Nach 48stündigem Stehen findet man den Boden des Kölbchens

¹ Derselbe wurde aus reiner Brenztraubensäure (Siedepunkt 165°) nach Böttlinger, Ber. 14, 310 (1881) dargestellt und das bei der Fractionirung zwischen 145—146° übergehende Product verwendet.

reichlich mit schönen tafelförmigen Krystallen bedeckt. Dieselben werden durch Abgiessen der Mutterlauge und wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in vollständig reinem Zustande erhalten. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

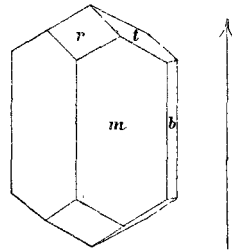
Der Vorgang der Reaction ist eine Anlagerung der Base an das Benzil unter einmaliger Wasserabspaltung im Sinne der Gleichung:



Die doppelte Bindung am Stickstoff wird durch das negative Resultat der Isonitrilreaction, sowie durch die Unfähigkeit des Körpers, Salze und Doppelsalze zu bilden, charakterisirt. Darnach lässt sich das Product als ein Benzoylbenziliden-toluidin auffassen.

Der Versuch, diesen Körper durch nochmalige Wasserabspaltung zur Ringschliessung zu bringen und auf diese Weise zum Diphenylchinolin zu gelangen, misslang.

So dargestellt bildet er Kryställchen von goldgelber Farbe, die man nach der Auflösung in Äther bei einiger Vorsicht in schön ausgebildeten rhombischen Krystallen erhalten kann, welche, wie die freundliche Untersuchung des Herrn Pelikan, Assistent am hiesigen mineralogischen Universitätsinstitute, dem ich an dieser Stelle hiefür meinen Dank ausspreche, ergab, theils säulenförmigen Habitus zeigen, theils durch Vorherrschen des einen Prismenflächenpaares tafelfartige Ausbildung annehmen.



Die Combinationen bestehen aus folgenden Formen:

$$b = (010), m = (110), r = (101), t = (011)$$

Aus den Winkeln: $110 : \bar{1}\bar{1}0 = 49^\circ 4'$ und $101 : \bar{1}01 = 86^\circ 36'$ ergibt sich das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0.45644 : 1 : 0.63358$$

Der Körper ist ausserdem leicht löslich in Benzol und Chloroform, nicht löslich jedoch in kaltem wie heissem Wasser und zeigt den Schmelzpunkt $103-104^\circ$. Durch verdünnte Säuren erfährt er unter Wasseraufnahme eine Spaltung in die ursprünglichen Producte Benzil und Toluidin. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit schön dunkelgrüner Farbe.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat:

0·235 g Substanz lieferten 0·7277 g CO_2 und 0·1179 g H_2O .
0·3211 g Substanz lieferten $13\cdot9 \text{ cm}^3$ N bei 16° und $744\cdot5 \text{ mm}$ Druck.

Daher:

	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}$	Gefunden
C	84·28%	84·46%
H	5·69	5·58
N	4·68	4·93

Zum Nachweise des Vorhandenseins einer Carbonylgruppe stellte ich mir das Oxim dar, indem ich zu einer in Eis gekühlten Lösung von 2 g Substanz in 25 cm^3 Alkohol erkaltete Lösungen von 2·5 g salzsauren Hydroxylamin in 4 cm^3 H_2O und 6 g Kali in 6 g H_2O zufließen liess und dann zur Beendigung der Reaction zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzte. Hierauf wurde in 50 cm^3 Wasser gegossen, von etwas unverändertem Keton abfiltrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Das freie Oxim wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Dasselbe bildet feine weisse Nadeln, die in Alkohol ziemlich leicht löslich sind und den Schmelzpunkt $178-180^\circ$ zeigen.

Die Stickstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0·3101 g Substanz lieferten $25\cdot4 \text{ cm}^3$ N bei 15° und $746\cdot4 \text{ mm}$ Druck.

Daher:

	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N	8·91%	9·41%

Versuch II.

Darstellung des Orthooxychinaldins.

Bringt man moleculare Mengen von *o*-Toluidin und Brenztraubensäureäthylester zusammen, so tritt unter starker Erwärmung und Kohlensäureentwicklung eine Condensation ein und man erhält hiebei zum grössten Theile ein Öl von widerlichem, knoblauch- und zwiebelähnlichem Geruch und daneben in sehr geringer Menge einen krystallisirten Körper; ersteres ist wahrscheinlich als ein secundäres Butyltoluidin anzusprechen und will ich später darüber berichten. Die krystallisirte Substanz lässt sich jedoch in etwas besserer Ausbeute unter Zuhilfenahme von Chlorzink erhalten, und zwar auf folgende Art:

21 g *o*-Toluidin, die mit 20 cm^3 absolutem Alkohol verdünnt wurden, werden in kleinen Portionen in eine Lösung von 22 g Brenztraubensäureäthylester in 20 cm^3 Alkohol eingetragen und am Rückflusskühler erhitzt. Zu der kochenden Flüssigkeit lässt man dann portionenweise eine alkoholische Lösung von 20 g Chlorzink zutropfen und setzt das Erhitzen durch circa 8 Stunden fort. Hierauf wird der Alkohol durch Destillation aus dem Salzbad entfernt, der zähe Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, mit Kalilauge übersättigt und mit Äther einigemal ausgeschüttelt. Die nach dem Abdestilliren des Äthers zurückbleibende gelbbraun gefärbte Masse, der noch flüssige Basen anhaften, kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten werden. Die Ausbeute ist auch hier nicht sehr zufriedenstellend, jedoch wesentlich besser als im ersten Falle.

So dargestellt bildet die Substanz feine, weisse, oft dendritisch verzweigte Nadeln vom Schmelzpunkt 203—205°, die einen aromatischen Geruch besitzen, der an den des Thallins erinnert. Sie sind schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Äther und Chloroform.

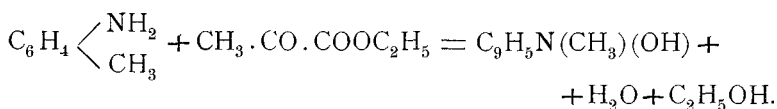
Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0·2115 g Substanz lieferten 0·5844 g CO_2 und 0·1095 g H_2O .
0·3235 g Substanz lieferten 26·8 cm^3 N bei 21° und 755 mm.

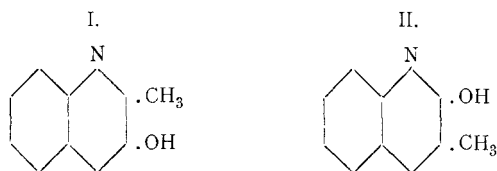
Daher:

	Berechnet für $C_{10}H_9NO$	Gefunden
C	75·47%	75·36%
H	5·66	5·75
N	8·8	9·34

Hieraus ergibt sich der Reactionsvorgang im Sinne der Gleichung:



Um zu erfahren, welche von den beiden theoretisch möglichen Constitutionsformeln:



der Substanz zukommt, wurde eine Probe mit der 20fachen Gewichtsmenge Zinkstaub innig gemengt der trockenen Destillation unterworfen, wobei sich in der Vorlage ein rothes Öl (Siedepunkt 239—255°) sammelte, das den charakteristisch stechenden Chinaldingeruch besass. Dasselbe wurde in die Platindoppelverbindung übergeführt, die aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und bei 100° getrocknet unter Zersetzung bei 226—230° schmolz.

Die Platinbestimmung ergab:

0·4514 g Salz lieferten 0·1265 g Pt.

Daher:

	Berechnet für $(C_9H_6N \cdot CH_3)_2C_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	27·93%	28·02%

Hieraus ergibt sich die Formel I und ist die Base als Orthooxychinaldin aufzufassen.

Zur näheren Charakterisirung der Base wurden noch folgende Salze dargestellt:

Die Platindoppelverbindung durch Fällung der salzsauren Base mittelst Platinchlorid. Der hiebei entstandene krystallinische Niederschlag wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das Salz bildet feine orangerothe Nadeln, die sich, dem Lichte ausgesetzt, sehr bald dunkel färben und unter Zersetzung zwischen 225—228° schmelzen.

Die Platinbestimmung ergab:

0·5122 g bei 100° getrocknetes Salz gaben 0·1376 g Pt.

Daher:

	Berechnet für (C ₁₀ H ₉ NO) ₂ H ₂ PtCl ₆	Gefunden
Pt.	26·76%	26·86%

Das Sulfat wurde erhalten durch Lösen der freien Base in verdünnter Schwefelsäure und wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt; es bildet feine weisse Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind und einen Schmelzpunkt 86—87° zeigen.

Die Analyse ergab:

0·6103 g Salz verloren nach dem Trocknen 0·0478 g H₂O und lieferten bei der Schwefelsäurebestimmung 0·3128 g BaSO₄.

Daher:

	Berechnet für (C ₁₀ H ₉ NO) ₂ H ₂ SO ₄ +2H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	7·96%	7·83%
H ₂ SO ₄	21·68	21·55

Das Pikrat wird sehr leicht erhalten, indem man die freie Base durch Schütteln in Wasser löst und mit einer gesättigten Pikrinsäurelösung versetzt, wobei sich das schwerlösliche Salz sofort in schönen gelben Nadeln ausscheidet, die aus Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet den Schmelzpunkt 95—96° zeigen.

