

# Über das $\gamma$ -Acetacetylchinolyl

von

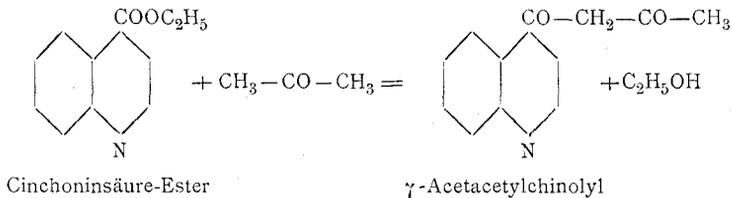
H. Weidel.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1896.)

Der Chinolinreihe angehörende Ketone sind zur Zeit nur in geringer Zahl bekannt, und sind dieselben in Bezug auf ihre Reactionsweise nur unvollständig untersucht. Diketone dieser Körpergruppe sind überhaupt noch nicht dargestellt worden. Da derartige Verbindungen voraussichtlich sehr reaktionsfähig sind, habe ich versucht, durch Condensation des Cinchoninsäure-Esters mit Aceton nach der von Claisen<sup>1</sup> ersonnenen Methode ein  $\beta$ -Diketon darzustellen.

Thatsächlich findet bei Einhaltung bestimmter Bedingungen die Bildung dieses Körpers im Sinne des Schemas



in glatter Weise statt, und ich will in der folgenden Mittheilung über dieses als  $\gamma$ -Acetacetylchinolyl zu bezeichnende Product und sein Verhalten berichten, möchte mir aber die weitere Bearbeitung dieses Gegenstandes für die nächste Zeit noch vorbehalten.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 20, 651, 655, 2078, 2188, 2190, 2194; 22, 1009.

### Darstellung des $\gamma$ -Acetacetylchinolyls.

Nach vielen vergeblichen Versuchen habe ich schliesslich die Bedingungen ermittelt, unter welchen die Condensation des Gemisches von Cinchoninsäure-Ester und Aceton durch Natriumäthylat in günstiger Weise verläuft, und ich will das Verfahren kurz beschreiben. 100 g des reinen, frisch destillirten Cinchoninsäure-Esters wurden mit 30 g absolutem Aceton vermischt und mit 30 g völlig entwässertem Benzol verdünnt. Diese Lösung wurde auf Natriumäthylat, welches durch Auflösen von 11·5 g Natrium in ganz absolutem Alkohol (entwässert mit BaO) und anhaltendes Trocknen bei der Temperatur von 100° im Vacuum hergestellt war, einwirken gelassen. Beim Zusammenbringen dieser Substanzen tritt Auflösung des Natriumäthylates ein und färbt sich die Masse allmählig rothgelb. Es ist von Vortheil durch Kühlung mit Wasser die Reaction anfänglich zu mässigen. Schon nach sehr kurzer Zeit beginnt die Abscheidung einer krystallinischen Masse, die ziemlich rasch vorwärts schreitet und Ursache ist, dass das Ganze zu einem dicken Brei erstarrt. Nunmehr wird noch durch einige Zeit (2—3 Stunden) auf 50—60° im Wasserbad erhitzt, dann wird der Reaktionsmasse nach dem Erkalten eine sehr verdünnte Natronlauge (300  $cm^3$  Wasser und 10 g Ätznatron) zugegeben und damit anhaltend durchgeschüttelt. Da das Acetacetylchinolin eine in Wasser lösliche Natriumverbindung gibt, kann man nun durch Ausschütteln mit Benzol die kleinen Mengen des Cinchoninsäure-Esters, welche sich der Condensation entzogen haben, entfernen. Die wässrige Lösung wird hierauf mit verdünnter Essigsäure bis zum Eintritt einer ganz schwach sauren Reaction versetzt. Dadurch scheidet sich das Acetacetylchinolyl in Form von schweren, gelbbraun gefärbten, öligen Tropfen aus, die nach einiger Zeit beim Abkühlen der Lösung (Einstellen in Eis) krystallinisch erstarren. Da das Diketon auch in Benzol leicht löslich ist, so kann durch wiederholtes Ausschütteln mit demselben, der Flüssigkeit die gesammte Menge desselben entzogen werden. Die vereinigten Benzolauszüge hinterlassen nach Abdestilliren im Wasserbad eine ölige Flüssigkeit, die beim

Stehen im Vacuum schon sehr bald zu krystallisiren beginnt.

Die wässrige Lösung, aus welcher das Acetonylchinolin mit Benzol ausgeschüttelt wurde, enthält eine kleine Menge Cinchoninsäure, die durch Fällung mit Kupferacetat wiedergewonnen wurde. Die Bildung der Cinchoninsäure erfolgte offenbar in Folge der Anwesenheit einer geringen Quantität von Wasser, beziehungsweise Natriumhydroxyd, welches dem Äthylat beigemischt war. Deshalb muss auf die Entwässerung des Alkohols und aller bei der Reaction in Verwendung kommenden Producte die allergrösste Sorgfalt verwendet werden.

Die Reinigung des Acetacetylchinolyls wird durch Destillation im partiellen Vacuum bewerkstelligt. Dabei geht die Verbindung beim Druck von 17 *mm* zwischen 205 und 207° C. unzerstört über. Das Destillat, welches in der Regel eine weingelbe Farbe besitzt, erstarrt nach dem Abkühlen zu einer strahlig krystallisirten, schwach glänzenden Masse, welche endlich durch öfteres Umkrystallisiren aus Petroleumäther in Form eines lockeren Haufwerkes erhalten wird, das aus feinen, biegsamen, langen, schwach seidenglänzenden Nadeln besteht. Dieselben zeigen einen Schmelzpunkt von 64—65° C. (uncorr.) Die Substanz ist selbst in siedendem Wasser kaum löslich, leicht aber in Alkohol, Äther, Benzol, sowie in verdünnten Säuren und Alkalien; kaltes Ligroin nimmt die Substanz kaum, leicht aber in der Hitze auf. Die Lösung der Base in verdünnter Kalilauge gibt, wie dies die  $\beta$ -Diketone zumeist zeigen auf Zusatz von Eisenchlorid erstlich einen rothen Niederschlag, der sich im Überschuss des Chlorids mit intensiv blutrother Farbe löst. Die Analyse der im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrockneten Verbindung ergaben Werthe, aus welchen die Formel  $C_{13}H_{11}NO_2$  abgeleitet werden konnte.

- I. 0·2212 *g* Substanz gaben 0·5932 *g* Kohlensäure und 0·1037 *g* Wasser.
- II. 0·2943 *g* Substanz gaben 0·7832 *g* Kohlensäure und 0·1316 *g* Wasser.
- III. 0·2991 *g* Substanz gaben 17·9 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff bei 19·8° C. und 749·1 *mm*.
- IV. 0·2984 *g* Substanz gaben 18·2 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff bei 20° C. und 750·7 *mm*.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	Berechnet
C .....	73·13	72·57	—	—	73·24
H .....	5·20	4·96	—	—	5·16
N .....	—	—	6·75	6·89	6·57

Die angegebene Formel habe ich durch die Untersuchung einer Reihe von Salzen verificirt.

Salzsäureverbindung. Das  $\gamma$ -Acetacetylchinolyl löst sich in verdünnter Salzsäure mit lichtgelber auf. Nach dem Concentriren der Lösung scheiden sich beim Stehen feine, seideglänzende, licht schwefelgelbe Nadeln ab, welche durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt wurden. Die Verbindung wird durch Wasser zum Theil in ihre Componenten zerlegt und wurde deswegen zur weiteren Reinigung aus verdünnter Salzsäure nochmals umkrystallisirt. Das lufttrockene Salz ist krystallwasserfrei und schmilzt bei 180—181° C. (uncorr.). Wenige Grade über diese Temperatur erhitzt, tritt totale Zersetzung der Verbindung ein. Die im Vacuum zur Gewichtconstanz gebrachte Substanz ergab einen Chlorgehalt, der mit dem aus der Formel  $C_{13}H_{11}NO_2 + HCl$  gerechneten völlig übereinstimmte.

0·1994 g Substanz gaben 0·1158 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

		Berechnet
Cl.....	14·36	14·22

Oxalat. Das in Wasser vertheilte Acetacetylchinolyl wird bei Zugabe einer wässerigen heissen Oxalsäurelösung völlig gelöst. Beim Abkühlen, selbst ziemlich verdünnter Lösungen tritt die Abscheidung einer glanzlosen, schwach gelblichweissen, krystallisirten Masse ein, die aus feinen Nadeln besteht. Das Salz ist in Alkohol leicht löslich und wird durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel gereinigt. Durch Wasser wird die Verbindung dissociirt. Das lufttrockene Salz ist krystallwasserfrei, zeigt einen Schmelzpunkt von 166 bis 167° C. und ergab einen Oxalsäuregehalt, welcher zur Formel  $C_{13}H_{11}NO_2 + C_2H_2O_4$  führte.

0·4039 g Substanz gaben 0·1191 g Oxalsäure.

In 100 Theilen:

		Berechnet
$C_9H_2O_4$ .....	29·48	29·70

Chloroplatinat. Dasselbe bildet kleine, orangegelb gefärbte Krystallnadeln, die aus der siedend heissen Lösung des Acetacetylchinolins in Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid aus der Flüssigkeit ausfallen. Die Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus mässig concentrirter Salzsäure gereinigt. Sie ist krystallwasserfrei und schmilzt unter Zersetzung bei 192—193° C. Die Chlor- und Platinbestimmung lieferte Werthe, welche mit den aus der Formel  $2(C_{13}H_{11}NO_2 + HCl) + PtCl_4$  berechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

I. 0·1550 g Substanz gaben 0·0363 g Platin.

II. 0·1659 g Substanz gaben 0·1693 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
Pt .....	23·41	—	23·26
Cl .....	—	25·23	25·49

Das Acetacetylchinolyl liefert auch ein Golddoppelsalz, doch ist dasselbe sehr zersetzlich und es gelingt die Reindarstellung desselben nicht, weil beim Auflösen (schon in mässiger Wärme) Abscheidung von metallischem Gold eintritt.

Jodmethyl-Additionsproduct. Das Acetacetylchinolyl ist eine tertiäre Base und vermag daher Jodalkyle zu addiren. Schon bei gewöhnlicher Temperatur findet die Vereinigung derselben mit Jodmethyl statt. Zunächst löst sich die Base, ohne dass dabei Erwärmung eintreten würde, im Jodid auf. Beim Stehen scheiden sich aus der Flüssigkeit gelbrothe, lebhaft glänzende Krystallnadeln ab. Rascher erfolgt die Bildung des Additionsproductes, wenn Acetacetylchinolyl (1 Mol.) mit einem kleinen Überschuss von Jodmethyl eine kurze Zeit auf 100° erhitzt wird. Nach dem Erkalten ist die Masse zu einem dunkel rothgelben Krystallkuchen erstarrt. Die Verbindung löst sich in Wasser und kann durch langsames Abdunsten desselben in ziemlich grossen, stark glänzenden, rothgelben Krystallnadeln

erhalten werden, die Herr Dr. Heberdey so liebenswürdig war, einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen. Er theilt hierüber Folgendes mit: »Die Krystalle sind durchsichtig, von rothbrauner Farbe, tafelförmig entwickelt. Die einzelnen Flächen sind schlecht ausgebildet und geben zahlreiche Signale. Es konnten nur fünf Flächen aufgefunden werden. Die Winkelwerthe betragen zwischen den einzelnen Flächen gegen  $90^\circ$ , so dass das rhombische System angenommen wurde. Da die optische Untersuchung wegen Undurchsichtigkeit nicht angeschlossen werden konnte, lässt sich nicht sicher entscheiden, ob nicht doch monoklines System vorliegt.

Krystallsystem: rhombisch.

Beobachtete Flächen: (010) (100) (001).

Winkelwerthe:

$$010 : 100 = 89^\circ 50'$$

$$100 : 001 = 89 \text{ } 30$$

$$010 : 001 = 90 \text{ } 10. \llcorner$$

Das Jodmethyl-Additionsproduct enthält Krystallwasser, welches beim Trocknen im Vacuum entweicht. Die Verbindung färbt sich beim Erhitzen dunkel und schmilzt bei  $189\text{--}191^\circ \text{C.}$  (uncorr.) unter totaler Zersetzung. Die Jodbestimmung zeigt, wie zu erwarten ist, dass ein Molekül Jodmethyl addirt wurde.

0.3999 g Substanz gaben 0.2615 g Jodsilber.

In 100 Theilen:



Die lufttrockene Substanz enthält ein Molekül Krystallwasser.

0.4192 g Substanz verloren im Vacuum 0.0178 g Wasser.

In 100 Theilen:



Wie Eingangs erwähnt, gibt das Acetacetylchinolyl auch Metallverbindungen, und ist die

Natriumverbindung ziemlich leicht im krystallisirten Zustand zu erhalten. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit der berechneten Menge Natriumäthylat scheiden sich beim Abdunsten im Exsiccator kleine, gelblich-weiße, schwach glänzende, zu Drusen verwachsene Nadeln ab. Die Ausscheidung wurde abgesaugt und mit absolutem Äther ausgewaschen, hierauf im Vacuum getrocknet. Sie ist ziemlich beständig und leicht löslich in Wasser. Die wässrige Lösung gibt auf Zusatz von Silbernitrat einen weissen flockigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen bräunt und sich schliesslich schwarz färbt. Beim Versetzen der Lösung mit Kupferacetat scheidet sich ein gelblichgrünes amorphes Kupfersalz ab, Eisenchlorid färbt dieselbe blutroth. Die Natriumverbindung hält ziemlich hartnäckig Alkohol zurück. Derselbe kann nur durch anhaltendes Erhitzen der Substanz auf  $100^{\circ}$  verflüchtigt werden. Die Natriumbestimmung, welche in einer zur Gewichtskonstanz gebrachten Probe ausgeführt wurde, ergab einen mit der Formel  $C_{13}H_{10}NaNO_2$  übereinstimmenden Natriumgehalt.

0.4431 g Substanz gaben 0.1266 g Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

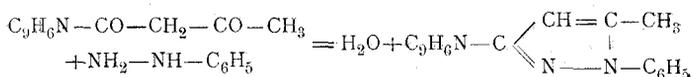
		Berechnet
Na .....	9.28	9.78

Die Natriumverbindung oder eine Lösung von Acetacetylchinolin in concentrirter Kalilauge wird durch Kochen in Natronlauge oder Kalilauge zersetzt. Dabei entsteht Aceton, welches in dem wässrigen Destillat mit Hilfe der Bisulfitverbindung nachgewiesen werden konnte. Im Rückstand befindet sich Cinchoninsäure, deren Bildung durch das charakteristische Kupfersalz leicht festgestellt werden konnte. Die Zersetzung erfolgte jedoch ausserordentlich langsam und unter gleichzeitiger Bildung von harzartigen Substanzen.

### Einwirkung von Phenylhydrazin.

Das Condensationsproduct des Cinchoninsäure-Esters mit Aceton charakterisirt sich als  $\beta$ -Diketon durch sein Verhalten

gegen Phenylhydrazin,<sup>1</sup> wobei im Sinne der Gleichung das 1-Phenyl-3-Chinoly-5-Methylpyrazol gebildet wird.



Die Darstellung dieses Körpers wurde auf folgende Weise durchgeführt. Die wässrige Lösung der Salzsäureverbindung des Acetacetylchinolyls wurde mit der berechneten Menge (1 Mol.: 1 Mol.) einer Phenylhydrazinchlorhydratlösung vermischt und hierauf mit einer concentrirten Natriumacetatlösung versetzt. Schon sehr bald beginnt die Abscheidung eines gelblichroth gefärbten, dicken Öles, die durch kurzes Erwärmen der Lösung am Wasserbad vollendet wird. Nach dem Erkalten erstarrt das Öl zu einer zähen Masse, die durch Waschen mit Wasser gereinigt wird. Dieses zähe feste Product ist in Alkohol ausserordentlich leicht löslich. Beim langsamen Abdunsten dieser Lösung bilden sich fast farblose Krystalle, die, nachdem eine Vermehrung derselben nicht beobachtet wurde, von der inzwischen dicklich gewordenen Mutterlauge durch Absaugen getrennt wurden. Zur völligen Reinigung habe ich die Verbindung aus Ligroin, in welchem sie in der Hitze nicht allzu schwierig löslich ist, mehrmals umkrystallisirt. Bei sehr langsamem Abdunsten des Ligroins werden nicht selten prächtig glänzende, völlig farblose, monokline Krystalle erhalten, die Herr Dr. Heberdey mit folgendem Resultate untersucht hat: Krystalle aufgewachsen, die Prismen- und Pinakoidflächen stark gekrümmt, Pyramiden- und Domenflächen gut entwickelt.

Krystallsystem: monoklin, hemiëdrisch gerechnet.

$$\eta = 85^\circ 28'$$

$$a : b : c = 0.6171 : 1 : 0.5319.$$

Beobachtete Flächen: (100) (110) ( $\bar{1}11$ ) (011).

Winkelwerthe:

$$100 : 011 = 86^\circ 0'$$

$$100 : 110 = 52 \quad 20 \text{ (Mittel)}$$

<sup>1</sup> Knorr, Annalen der Chem. u. Pharm., 238, 139. — E. Fischer und Bülow, Berl. Ber., 18, 2131.

$$110:011 = 66^{\circ} 2'$$

$$110:\bar{1}11 = 92 20$$

$$011:\bar{1}11 = 38 45.$$

Das Phenylchinolyl-Methylpyrazol ist in kaltem und heissem Wasser nahezu unlöslich, wird aber von Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, namentlich in der Wärme, leicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 120° C. (uncorr.), in höherer Temperatur scheint sie sich, ohne Zersetzung zu erleiden, zu verflüchtigen. Die Analysen ergaben Zahlen, welche mit den aus der Formel  $C_{19}H_{15}N_3$  gerechneten in bester Übereinstimmung stehen.

I. 0·2218 g Substanz gaben 0·6476 g Kohlensäure und 0·0998 g Wasser.

II. 0·2183 g Substanz gaben 29  $cm^3$  Stickstoff bei 17·5° C. und 740·2 mm.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C.....	79·62	—	80·00
H.....	4·99	—	5·26
N.....	—	14·97	14·73

### Einwirkung von Hydroxylamin.

Gegen Hydroxylamin verhält sich das  $\gamma$ -Acetacetylchinolin verschieden von den  $\beta$ -Diketonen, da es leicht gelingt, ein stabiles Monoxim zu erhalten, während die  $\beta$ -Diketone nach den Untersuchungen von Claisen,<sup>1</sup> Claisen und Lowman,<sup>2</sup> Zedal<sup>3</sup> die Anhydride der Monoxime, respective Isoxazole bilden, welche, wie Hantzsch<sup>4</sup> gezeigt, aus der begünstigten Configuration der Monoxime hervorgehen.

Eine Lösung der Salzsäureverbindung des Acetacetylchinolyls, welche mit der berechneten Menge von Hydroxylaminchlorhydrat versetzt war, erleidet nach Zugabe der erforderlichen Quantität Natronlauge keine Veränderung. Beim Concentriren am Wasserbad jedoch scheiden sich gelblich-

<sup>1</sup> Berl. Ber., 24, 3900; 25, 1787.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 21, 1149.

<sup>3</sup> Berl. Ber., 21, 2178.

<sup>4</sup> Berl. Ber., 24, 505.

weisse Krystalle ab, die nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser getrocknet und hierauf aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Beim Stehen der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure bilden sich glasglänzende, farblose Krystallkörner, die nicht selten eine beträchtliche Grösse erreichen. Auch diese Verbindung hat Herr Dr. Heberdey einer Untersuchung unterworfen und über die krystallographischen Verhältnisse Folgendes mitgetheilt: »Die Krystalle sind aufgewachsen, nicht besonders gut entwickelt, die Pyramiden- und Domenflächen oft corrodirt.

Krystallsystem: triklin.

$$\xi = 90^{\circ} 50'$$

$$\eta = 78 \ 16$$

$$\zeta = 88 \ 49$$

$$a : b : c = 1.1295 : 1 : 0.9113.$$

Formen: (110) (100) (011) (0 $\bar{1}$ 1) (111) ( $\bar{1}$ 11) ( $\bar{1}\bar{1}$ 1) ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) ( $\bar{2}\bar{5}\bar{5}$ ) (322) (533) (5 $\bar{9}$ 9) (340).

Winkelwerthe:

$$100 : 110 = 52^{\circ} 30'$$

$$100 : 1\bar{1}0 = 50 \ 55$$

$$010 : 110 = 38 \ 47$$

$$010 : \bar{1}10 = 37 \ 44$$

$$100 : 010 = 91 \ 17$$

$$100 : 001 = 101 \ 44$$

$$\bar{1}00 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 56 \ 4$$

$$\bar{1}\bar{1}0 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 38 \ 30$$

$$\bar{1}\bar{1}\bar{1} : 0\bar{1}\bar{1} = 26 \ 2. \llcorner$$

Das Oxim ist in kaltem Wasser, in Äther und Benzol so gut wie unlöslich, leicht löslich ist es nur in heissem Alkohol. Der Schmelzpunkt wurde zu 170—171° C. (uncorr.) gefunden. Über diese Temperatur erhitzt, findet theilweise Zersetzung statt. Die Substanz ist, wie die Analysen zeigen, ein Monoxim. Durch Anwendung grösserer Mengen von Hydroxylamin gelingt es nicht, ein Dioxim zu gewinnen. Die bei 100° C. zur Gewichtsconstanz getrocknete Verbindung ergab Zahlen, welche mit

den aus der Formel  $C_{13}H_{12}N_2O_2$  gerechneten in Einklang stehen.

I. 0·2769 g Substanz gaben 0·6927 g Kohlensäure und 0·1265 g Wasser.

II. 0·2513 g Substanz gaben 28·2  $cm^3$  Stickstoff bei 24·1° C. und 746·3 mm.

In 100 Theilen:

	I,	II	Berechnet
C .....	68·22	—	68·42
H .....	5·07	—	5·26
N .....	—	12·34	12·28

Das Oxim wird beim Erwärmen mit chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure verändert, doch konnte ich das Umwandlungsproduct, welches aller Wahrscheinlichkeit nach ein Isoxazolderivat darstellt, nicht in reinem Zustande erhalten.

Das Acetacetylchinolyl ist ausserordentlich reactionsfähig und tritt mit Aminen, Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur in Reaction, wobei unter Wasserabspaltung die Vereinigung der betreffenden Körper erfolgt.

#### Amino-Acetacetylchinolyl.

Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die alkoholische Lösung des Acetacetylchinolyls findet bedeutende Erwärmung statt. Beim Abkühlen der Lösung, die sich während des Zuleitens von Ammoniak gelblich gefärbt hat, scheiden sich kleine glänzende Krystallkörner ab, die von der Mutterlauge abgesaugt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden können. Die Ausbeute an diesem Imidproduct ist geradezu quantitativ, zumal aus den Mutterlauge durch Abdunsten des Lösungsmittels die letzten Spuren dieser Verbindung sich leicht gewinnen lassen. Das Amino-Acetacetylchinolyl bildet im reinen Zustande ein Aggregat von schwach gelblichweiss gefärbten, anscheinend monoklinen Krystallnadeln, welche einen Schmelzpunkt von 184° C. (uncorr.) besitzen. Die Analysen zeigen, dass die Verbindung im Sinne der Gleichung



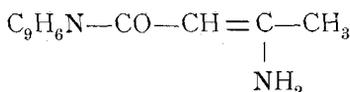
entstanden ist, und liefern die mit der angegebenen Formel übereinstimmenden Werthe.

- I. 0·2418 g Substanz gaben 0·6494 g Kohlensäure und 0·1260 g Wasser.  
 II. 0·2286 g Substanz gaben 27·0 *cm*<sup>3</sup> Stickstoff bei 21° C. und 756·6 *mm*.

In 100 Theilen:

	I	II	$\underbrace{C_{13}H_{12}N_2O}$
C .....	73·24	—	73·58
H .....	5·78	—	5·66
N .....	—	13·38	13·20

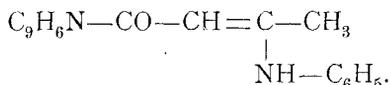
Die Constitution der beschriebenen Verbindung könnte mit Rücksicht auf die Untersuchung von A. und C. Combes<sup>1</sup> durch die Formel



ausgedrückt werden.

Das Amino-Acetacetylchinolyl ist ziemlich beständig. Es lässt sich auf höhere Temperatur erhitzen, ohne dass Ammoniak entweichen würde. Auch liefert die Substanz mit Säuren Salze, die jedoch beim anhaltenden Erhitzen ihrer wässerigen Lösung zersetzt werden.

#### Anil-Acetacetylchinolyl.



So wie Ammoniak unter Wasserabspaltung sich mit dem Acetacetylchinolyl vereinigt, ebenso verhält sich Anilin und andere Amine. Die Verbindung wird zunächst in Form des salzsauren Salzes gewonnen, wenn man eine alkoholische Lösung von Acetacetylchinolyl (1 Mol.) mit der alkoholischen Lösung von reinem, völlig entwässertem Anilinchlorhydrat (1 Mol.) versetzt. Beim Stehen nimmt die Lösung allmählig eine intensiv rothgelbe Farbe an, und schon nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung prächtig scharlachroth gefärbter Krystallnadeln, die, sobald eine Vermehrung nicht mehr wahrzunehmen ist, von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt werden. Zur

<sup>1</sup> Action de l'ammoniaque et des amines de la série grasse sur l'acétyl-acétone. Bull. soc. chim., [3], 7, 778.

vollständigen Reinigung wurde die alkoholische Lösung der ersten Krystallisation mit absolutem Äther bis zum Eintritt einer schwachen Trübung versetzt. Sehr bald scheidet sich aus der Lösung die Verbindung wieder in den rothen feinen Nadeln ab. Dieselben gaben nach dem Trocknen im Vacuum bei der Chlorbestimmung Zahlen, welche auf die Formel  $C_{19}H_{16}N_2O + 2 HCl$  hinwiesen.

0.2749 g Substanz gaben 0.2246 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet
Cl .....	20.21
	19.66

Das Chlorhydrat des Anil-Acetacetylchinolyls ist in Wasser unvollkommen löslich, da eine theilweise Zersetzung eintritt und die Base abgeschieden wird. Beim Versetzen der dunkel rothgelb gefärbten, wässrigen Lösung mit einer concentrirten Lösung von Natriumacetat entfärbt sich die Flüssigkeit, und es scheiden sich lichtgelb gefärbte Krystallflocken aus, die nach dem Absaugen und Trocknen durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden konnten. Aus dieser Lösung scheidet sich die Verbindung in kleinen glänzenden, citronengelb gefärbten Krystallnadeln ab, deren Schmelzpunkt bei  $129.5^{\circ} C.$  (uncorr.) liegt. Die Substanz ist in Ligroin sehr schwer löslich, und daher fallen aus einer Lösung der Base in Benzol auf Zugabe von Petroläther fast augenblicklich kleine glänzende Krystalle aus, die von Alkohol leicht, schwieriger von Äther gelöst werden. Die Analysen der im Vacuum zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbinduug führten zur Formel  $C_{19}H_{16}N_2O$ .

I. 0.3164 g Substanz gaben 0.9169 g Kohlensäure und 0.1551 g Wasser.

II. 0.2386 g Substanz gaben  $20.2 cm^3$  Stickstog bei  $13.5^{\circ} C.$  und  $744.4 mm.$

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{19}H_{16}N_2O$
C .....	79.03	—	79.16
H .....	5.44	—	5.55
N .....	—	9.77	9.72

Das Anil-Acetacetylchinolyl ist ziemlich zersetzlich. Löst man dasselbe in verdünnter Salzsäure und erwärmt, so erhält

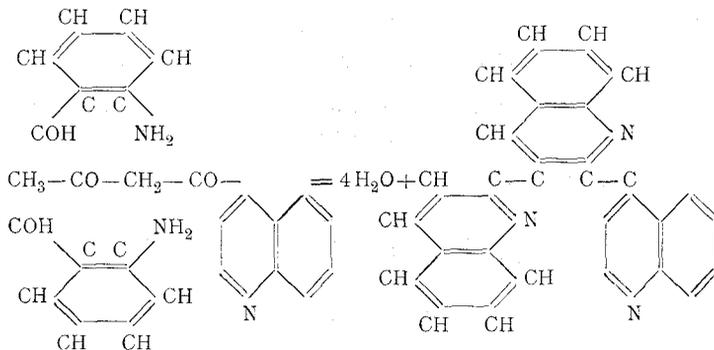
man eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit, die beim Abdunsten nicht mehr die früher beschriebenen scharlachrothen Nadeln liefert, sondern farblose oder schwach gelb gefärbte Kryställchen abscheidet, die sich bei der Untersuchung als Acetacetylchinoly-Chlorhydrat erwiesen; in den Mutterlaugen war salzsaures Anilin nachzuweisen. Demnach hat sich bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure die Substanz in ihre Componenten gespalten.

Ich habe vorläufig keine weiteren Versuche ausgeführt, welche von den beiden im Acetacetylchinolin enthaltenen CO-Gruppen bei der Einwirkung von Anilin, beziehungsweise Ammoniak in Reaction tritt. Ich behalte mir die Aufstellung der Constitutionsformel dieser Körper für eine nächste Mittheilung vor.

Wie Friedländer und Eliasberg<sup>1</sup> gefunden haben, condensirt sich das Acetylaceton mit 1 Molekül *o*-Amido-Benzaldehyd zu  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Methylchinolinketon. Das Acetonylaceton liefert mit 2 Molekülen *o*-Amido-Benzaldehyd Dimethyl-dichinolin. Es schien daher nicht ohne Interesse, zu untersuchen, wie sich mein  $\beta$ -Diketon (Acetacetylchinoly) gegen die

### Einwirkung von *o*-Amido-Benzaldehyd

verhält. Bei den verschiedenen Versuchen hat sich nun gezeigt, dass *o*-Amido-Benzaldehyd und Acetacetylchinoly unter allen Umständen im Sinne des folgenden Schemas



<sup>1</sup> Berl. Ber., 25, 1756.

eine Substanz bildet, die ich als  $\alpha$ -Dichinolylocholin bezeichnen will, zumal sich ein rationeller Name für dieses Product wohl nur sehr schwierig construiren lässt.

Die Darstellung des Dichinolylocholins wird in nachfolgender Weise vorgenommen. 20 g Acetacetylchinolyl werden in etwa 150  $cm^3$  Alkohol gelöst und mit der zur Bildung der Natriumverbindung erforderlichen Menge Natronlauge versetzt. Dieser Lösung wird die alkoholische Lösung von *o*-Amido-Benzaldehyd (2 Mol.) zugegeben. Beim Erhitzen am Wasserbade färbt sich die Flüssigkeit allmählig gelblichbraun; nach etwa einer Stunde giesst man die Lösung in circa 1.5 l Wasser und erhitzt auf 80–100° so lange, bis der alkoholische Geruch verschwunden ist. In dem Masse als sich der Alkohol verflüchtigt, scheiden sich aus der Lösung feine, lange, asbestartige Nadeln ab. Nach circa zwei Stunden ist die Reaction beendet und man saugt die Lösung (*a*), die sich beim Abkühlen milchig trübt, von den Krystallen (*b*) ab.

Die Krystalle (*b*) sind in Wasser und Äther kaum löslich, werden aber von siedendem Benzol, Essigäther und Alkohol verhältnissmässig leicht aufgenommen, und man krystallisirt die rohe Ausscheidung zur Reinigung am zweckmässigsten zuerst aus Alkohol, dann aus Essigäther, eventuell unter Anwendung von Thierkohle ein- bis zweimal um. Dadurch wird das Dichinolylocholin in Form von seidenglänzenden, feinen, farblosen Nadeln gewonnen, die einen Schmelzpunkt von 150 bis 151° C. (uncorr.) zeigen. Bei höherer Temperatur verflüchtigt sich ein Theil der Base in unveränderter Form. Die Analysen der bei 100° zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergaben Werthe, aus welchen die Formel  $C_{27}H_{17}N_3$  abgeleitet wurde.

- I. 0.2535 g Substanz gaben 0.7855 g Kohlensäure und 0.1062 g Wasser.  
 II. 0.2443 g Substanz gaben 0.7564 g Kohlensäure und 0.0999 g Wasser.  
 III. 0.2176 g Substanz gaben 21.2  $cm^3$  Stickstoff bei 18.5° C. und 748 mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Berechnet
C . . . . .	84.50	84.44	—	84.59
H . . . . .	4.65	4.54	—	4.43
N . . . . .	—	—	11.05	10.96

Das Dichinolychinolin liefert Salze und Doppelsalze. Ich habe, um die Richtigkeit der gegebenen Formel zu kontrolliren, das

Chlorhydrat dargestellt. Dasselbe bildet glanzlose, licht gelblichweiss gefärbte Krystallnadeln, die beim Abdunsten einer Lösung der Base in concentrirter Salzsäure abgeschieden werden. Da die Substanz durch Wasser theilweise dissociirt, muss sie nach dem Absaugen zur Reinigung aus Salzsäure umkrystallisirt werden. Die Chlorbestimmung, die ich in einer im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Probe ausgeführt habe, zeigt, dass dieselbe nach der Formel  $C_{27}H_{17}N_3 + 3 HCl$  zusammengesetzt ist.

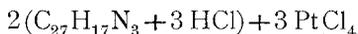
0·2216 g Substanz gaben 0·1933 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

		Berechnet
Cl .....	21·57	21·62

Die Salzsäureverbindung wird nicht allein durch Wasser zum Theil zersetzt, sondern auch beim Erhitzen auf 100° tritt Abgabe von Salzsäure ein.

Chloroplatinat. Dasselbe ist in Wasser und verdünnter Salzsäure sehr schwierig löslich und fällt daher auf Zugabe von Platinchlorid zur heissen salzsauren Lösung des Dichinolychinolins in Form kleiner, hellgelber, monokliner Nadeln aus, die nach dem Absaugen aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt wurden. Die Platinverbindung zerlegt sich beim Erhitzen auf Temperaturen über 200°, ohne zu schmelzen. Die Platin- und Chlorbestimmung in der krystallwasserfreien Substanz zeigten, dass dieselbe nach der Formel



zusammengesetzt ist.

I. 0·3953 g Substanz gaben 0·1155 g Platin.

II. 0·5071 g Substanz gaben 0·6531 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
Pt .....	29·21	—	29·53
Cl .....	—	31·87	32·04

Aurichlorat. Es bildet prächtig glänzende, hellgelb gefärbte Krystallnadeln, die durch Ausfällen einer mässig concentrirten Lösung des Dichinolylchinolin-Chlorhydrats mit Goldchlorid erhalten werden. Nach dem Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure erhält man die Verbindung rein, und zeigt dieselbe einen bei  $255^{\circ}$  C. (unter lebhaftem Aufschäumen) liegenden Schmelzpunkt. Das Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure muss unbedingt vorgenommen werden, weil sonst in der Regel der Goldgehalt zu niedrig gefunden wird, da die Verbindung durch verdünnte Salzsäure, leichter noch durch Wasser theilweise dissociirt wird. Solche partiell zersetzte Proben zeigen auch einen anderen, um  $237^{\circ}$  liegenden Schmelzpunkt. Die Chlor- und Goldbestimmung der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz ergaben Zahlen, welche mit den aus der Formel  $C_{27}H_{17}N_3 + 3 HCl + 3 AuCl_2$  gerechneten Werthen völlig übereinstimmen.

I. 0·4790 g Substanz gaben 0·2014 g Gold.

II. 0·4989 g Substanz gaben 0·6080 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
Au .....	42·04	—	42·08
Cl.....	—	30·14	30·38

### Einwirkung von Jodmethyl.

Es war zu erwarten, dass das Dichinolylchinolin verschiedene Quantitäten von Jodalkylen zu addiren vermag, und ich habe daher versucht, durch die Einwirkung von Jodmethyl die drei möglichen Additionsproducte darzustellen. Es gelang mir jedoch nur, das Additionsproduct mit drei Molekülen Jodmethyl in reinem Zustande zu gewinnen. Dasselbe wird durch Erhitzen der Base mit einem Überschuss von Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf  $160^{\circ}$  dargestellt. Nach ungefähr zwei Stunden habe ich die Reactionsmasse, welche dunkelrothe Farbe und deutlich krystallinische Structur besitzt, durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom Überschusse des Jodmethyls befreit und dann zunächst aus absolutem Methylalkohol umkrystallisirt. Die nun ausfallenden Krystalle habe

ich dann noch aus Wasser, in welchem sie in der Hitze ziemlich leicht mit lichtgelber Farbe löslich sind, umkrystallisirt und habe auch die Lösung mit Kohle zu entfärben gesucht. Aus dem sehr hell gefärbten Filtrat scheidet sich nun die Verbindung in dunkelrothen, zu Drusen verwachsenen, krystallwasserhaltigen Nadeln ab. Sie schmilzt unter Zersetzung bei  $201^{\circ}$  C. (uncorr.). Die im Vacuum bei  $100^{\circ}$  zur Gewichtsconstanz getrocknete Verbindung ergab einen Jodgehalt, der mit dem aus der Formel  $C_{27}H_{17}N_3 + 3 CH_3J$  berechneten völlig übereinstimmt.

0.4102 g Substanz gaben 0.3570 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet
J .....	47.03
	<u>47.09</u>

Die lufttrockene Substanz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, wie ein Trockenversuch bei  $100^{\circ}$  (Vacuum) ergeben hat.

0.4270 g Substanz verloren 0.0168 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet
H <sub>2</sub> O .....	3.93
	<u>4.26</u>

Das Jodmethyl wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Dichinolychinolin ein. Versetzt man eine alkoholische Lösung desselben mit Jodmethyl, so scheiden sich nach einiger Zeit hellgelb gefärbte Krystallnadeln ab, die nach dem Trocknen in Wasser jedoch nicht vollständig löslich sind, weil dem Additionsproduct noch unverändertes Dichinolychinolin beigemischt ist. Wird die alkoholische Lösung der Base mit Jodmethyl, aber längere Zeit, auf  $100-120^{\circ}$  im Einschmelzrohr erhitzt, so findet sich in den ausgeschiedenen krystallinischen Massen allerdings keine unveränderte Base mehr vor, doch ist das Product keine einheitliche Substanz, zumal dieselbe nach dem Umkrystallisiren aus Wasser (wodurch wieder prächtig hellgelbe Nadeln erhalten wurden) weder constanten Schmelzpunkt noch constanten Jodgehalt zeigt. Der Schmelzpunkt des Reactions-

productes von verschiedener Darstellung wurde zwischen 192 und 196° C. beobachtet, der Jodgehalt schwankte zwischen 30·6 und 34·2. Offenbar liegt hier ein Gemisch der Additionsproducte mit einem und mit zwei Molekülen Jodmethyl vor. Ersteres Product würde einen Jodgehalt von 24·19, letzteres von 38·02 erfordern. Alle Versuche, die ich angestellt habe, um durch fractionirte Krystallisation die beiden Producte zu trennen, lieferten ein negatives Resultat. Beim Erhitzen dieses Gemisches mit einem Überschuss von Jodmethyl auf 160° wird selbstverständlich das Ganze in die früher besprochene, drei Moleküle Jodmethyl enthaltende Verbindung übergeführt.

Das Dichinolychinolin ist, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, ziemlich beständig. Bei Einwirkung von nascentem Wasserstoff lässt es sich hydriren. Durch Behandlung mit Oydationsmitteln, wie Chromsäure, wird es in eine krystallinische stickstoffhaltige Verbindung übergeführt, über welche ich später Mittheilung machen werde.

Die mit *a* bezeichnete Lösung besitzt einen auffallend an Chinolin erinnernden Geruch und trübt sich beim Abkühlen in Folge Ausscheidung von Öltröpfchen. Ich habe die Lösung im Dampfstrom destillirt und konnte eine kleine Menge eines basischen schweren Öls erhalten. Dasselbe wurde durch Zugabe von Ätzkali abgeschieden und durch Destillation gereinigt. Nach Wiederholung dieser Operation erhielt ich ein farbloses Öl, welches den constanten, bei 242° liegenden Siedepunkt besitzt. Dasselbe zeigt alle Eigenschaften des Chinaldins und liefert bei der Analyse Zahlen, welche seine Identität erwiesen.

0·2433 g Substanz gaben 0·7494 g Kohlensäure und 0·1383 g Wasser.

In 100 Theilen:

		$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$
C .....	84·00	83·91
H .....	6·31	6·29

Die Bildung des Chinaldins trägt nichts Auffallendes an sich, da, wie ich Eingangs bemerkt habe, das Acetacetylchinolyl die Eigenschaft hat, bei längerer Einwirkung von

Basen in der Siedehitze in Aceton und Cinchoninsäure zu zerfallen. Offenbar hat hier ein Theil des Acetacetylchinolins diese Spaltung durchgemacht, und das Aceton hat nun in der bekannten Weise durch die Einwirkung auf *o*-Amido-Benzaldehyd die Bildung von Chinaldin veranlasst. Dass das Chinaldin wirklich dieser Spaltung seine Entstehung verdankt, geht daraus hervor, dass die wässerigen Destillationsrückstände in erheblichen Quantitäten Cinchoninsäure enthalten, die nach dem Concentriren derselben durch Kupferacetat aus der mit Essigsäure neutralisirten Lösung abgeschieden werden konnte.

Bei den verschiedenen Versuchen, die ich angestellt habe, um ein Molekül Acetacetylchinolyl mit einem Molekül *o*-Amido-Benzaldehyd zu condensiren, konnte ich niemals das erhoffte Acetdichinolyl erhalten, sondern stets trat die Bildung des Dichinolylchinolins ein; dafür war die Menge der rückgebildeten Cinchoninsäure entsprechend vergrößert.

---