

# Über Chinolin-Oxychinoline

von

Dr. Paul Cohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. October 1896.)

Nach den schönen Untersuchungen von Paul Friedländer<sup>1</sup> zeigt das Py- $\alpha$ -Chlorchinolin ein von den anderen isomeren Chlorchinolinen verschiedenes auffallendes Verhalten. So reagirt dasselbe auf Natriumalkoholate, primäre und secundäre, aber nicht auf tertiäre Basen, dagegen wohl auf Phenolbasen. Gegen Ammoniak erweist es sich indifferent, ebenso, wie ich gefunden habe, gegen die Natriumverbindung des Acetessigesters. Durch Einwirkung von diesem Chlorderivat auf Phenolnatrium haben Friedländer und Ostermaier das Py-1-Phenoxychinolin  $C_9H_6N(OC_6H_5)$  erhalten. Es war nun sehr wahrscheinlich, dass dieses Chlorid sich gegenüber verschiedenen Oxychinolinen sowie anderen mehrwerthigen Phenolen wie Resorcin, Pyrogallussäure, ebenfalls reactionsfähig erweisen würde und steht dies im Einklang mit experimentellen Thatsachen.

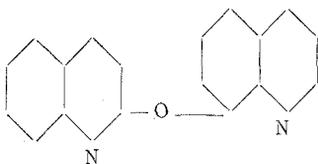
Weitere Versuche haben nun ergeben, dass es nicht immer nöthig ist, die Kalium- oder Natriumverbindung des Phenols als Ausgangsmaterial zu benützen, sondern dass es genügt, das Chlorchinolin mit der entsprechenden Menge des Phenols zu erhitzen, wo dann die Salzsäure entweder entweicht oder sich mit der neu entstandenen Verbindung vereinigt. Dieses Verfahren schliesst die Gegenwart von Natrium und Alkohol aus, wodurch secundäre Reactionen dieser Körper nicht eintreten

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 1882, S. 333, 559, 894.

können. Die hier zu beschreibenden Versuche beziehen sich auf *o*- und *p*-Oxychinolin, nach welchen ich sehr gut charakterisirte Verbindungen in entsprechend quantitativer Ausbeute erhalten habe, während die Versuche mit anderen Phenolen, auch mit Morphin, noch nicht abgeschlossen erscheinen. Diese so erhaltenen Verbindungen enthalten keine Hydroxylgruppe mehr, haben also den Charakter des Phenols verloren, aber auch der basische Charakter erscheint hier stark abgeschwächt.

### I. Py- $\alpha$ -Chlorchinolin und Bz-1-Oxychinolin



Werden ein Molekül Chlorchinolin<sup>1</sup> mit einem Überschusse von *o*-Oxychinolin im Paraffinbade auf 150° erhitzt, so findet eine unter Entweichen von Salzsäure deutlich wahrnehmbare Reaction statt, die bei 165° stürmisch wird. Dieselbe ist, wenn keine Salzsäureentwicklung mehr stattfindet, als beendet anzusehen. Das Reactionsproduct wird in noch flüssigem Zustande ausgegossen und stellt eine schwach braune, glasartige Masse dar. Dieselbe wird zunächst in verdünnte überschüssige Lauge eingetragen, um das überschüssige Oxychinolin zu entfernen.

Das anfangs weiche Reactionsproduct wird beim Rühren nach kurzer Zeit fest krystallinisch. Man filtrirt, extrahirt den festen Rückstand mit Alkohol oder Äther, wobei das Product als gelb gefärbter krystallinischer Niederschlag zurückbleibt. Die Base ist in Alkohol, Äther schwer löslich und fällt nach längerem Stehen in kleinen, gelben, durchsichtigen Nadeln, die bei 175° (uncorr.) schmelzen. Dieselben sind in Chloroform leicht löslich und können aus diesem Mittel durch Alkohol in vierseitigen, zugespitzten Prismen erhalten werden, die sich in mässig concentrirter Salzsäure lösen. Beim Concentriren der Lösung erhält man das Chlorhydrat in gelblichen Prismen,

<sup>1</sup> Dargestellt aus Carbostyryl und Phosphorpentachlorid. Das erstere wurde nach Berl. Ber. 21, S. 619 durch Erhitzen von Chinolin mit einer Chlorkalklösung gewonnen.

welche, durch Wasser sofort zersetzt, eine voluminöse, Gelatine ähnliche Masse ausscheiden, die sich als vollkommen chlorfrei erwies. Durch Fällen mit Ammon oder Alkalien erhält man ein ähnliches Product.

0·1630 g Substanz gaben 0·4738 g Kohlensäure und 0·0717 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O$	Gefunden
C . . . . .	79·41	79·27
H . . . . .	4·41	4·82

Chlorhydrat



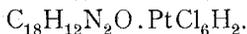
Es wurde nach eben beschriebener Art gewonnen und enthält nur ein Molekül Salzsäure. Die Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0·3001 g Substanz verbrauchten nach Volhard  $10 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  Normal-Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2OHCl$	Gefunden
Cl . . . . .	11·83	11·82

Chloroplatinat



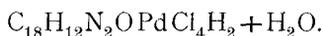
Feine gelbe Nadelchen, welche nach Zusatz von Platinchlorid zu einer stark sauren Lösung der Base ausfallen. Das Salz ist in Wasser fast unlöslich und wird durch dasselbe nicht zersetzt. Lufttrocken ist es krystallwasserfrei. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen.

0·2620 g Substanz gaben geglüht 0·0741 g Platin.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O \cdot PtCl_6H_2$	Gefunden
Pt . . . . .	28·52	28·28

Palladiumsalz



Dasselbe bildet, in analoger Weise gefällt, braungelbe, in Wasser unlösliche, in Salzsäure leichter lösliche Nadelchen, die lufttrocken ein Molekül Krystallwasser enthalten.

0·3608 g Substanz gaben 0·713 g Palladium und 0·0120 g Wasser.

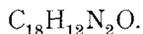
In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2OPdCl_4H_2 + H_2O$	Gefunden
Pd . . . . .	19·62	19·76
H <sub>2</sub> O . . . . .	3·33	3·32

Sulfat.

Dasselbe bildet bei langsamem Erkalten einer genügende Mengen Schwefelsäure enthaltenden Lösung warzenförmige oder kugelige Krystallaggregate, die gegen Wasser dasselbe Verhalten wie das salzsaure Salz zeigen und in starker Schwefelsäure unlöslich sind.

## II. Py- $\alpha$ -Chlorchinolin und Bz-3-Oxychinolin



Man verfährt ähnlich wie bei der oben angegebenen Darstellung des *o*-Derivates. Die Reaction ist träger und tritt im Allgemeinen erst bei 175° ein. Das erhaltene Reactionsproduct gleicht sehr dem oben erwähnten. Die Entfernung des überschüssigen *p*-Oxychinolins gelingt leicht durch Lauge. Das gut gewaschene Product wird, nachdem es auf Thonplatten abgepresst und getrocknet worden, aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so schwach gelblich gefärbte, prächtig seidenglänzende Nadeln, die bei 120° scharf schmelzen und sich in Alkohol, Äther und Chloroform leicht lösen. Die im

Wasser meist leicht löslichen Salze zeigen gegen dasselbe grössere Beständigkeit. Das Chlorhydrat bildet kurze, dicke Prismen, während das Nitrat sich in feinen, weissen, langen Nadeln ausscheidet.

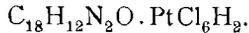
Die lufttrockene Base erwies sich als krystallwasserfrei.

0·1725 g Substanz gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·5015 g Kohlensäure und 0·0750 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O$	Gefunden
C . . . . .	79·41	79·30
H . . . . .	4·41	4·75

#### Platinverbindung



Dieselbe bildet gelb gefärbte kleine Nadeln, die beim Erhitzen\* der Lösung dichter werden und zu Boden fallen. Gegen Wasser sind dieselben sehr beständig.

Das lufttrockene Salz ist frei von Krystallwasser.

0·4245 g Substanz gaben 0·1210 g Platin.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O \cdot PtCl_6H_2$	Gefunden
Pt . . . . .	28·52	28·50

Das Verhalten der hier beschriebenen Oxychinolinderivate gegenüber anderen Reagentien, wie Brom, Salpetersäure etc. gleicht im Allgemeinen jenem der Chinolinkörper. Die Beschreibung der wichtigsten dieser Verbindungen, namentlich der Hydroproducte, soll Gegenstand einer nächsten Mittheilung bilden.