

Über *o*-Chinolyloxylessigsäure

von

Oskar Nagel.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1897.)

Es ist bekannt, dass Phenol und Monochloressigsäure bei Anwesenheit der entsprechenden Menge Natronlauge derart auf einander reagiren, dass phenoxylessigsäures Natrium entsteht.¹

Mit demselben Resultate kann man monochloressigsäures Natrium mit Phenolnatrium erhitzen.²

Analog reagirt das Natriumsalz des α -Naphtols unter Bildung von naphtoxyl-essigsäurem Natrium.³

Es reagiren auch Monohalogensubstitutionsproducte der höheren Fettsäuren auf Phenolnatrium. So entsteht z. B. durch Einwirkung von α -chlorpropionsäurem Natrium auf Phenolnatrium phenoxypropionsäures Natrium.⁴ Aus diesen Versuchen lässt sich die Thatsache ableiten, dass der Wasserstoff der Hydroxylgruppe eines Phenols durch die Gruppe $\text{CH}_2\text{—COOH}$ ersetzt werden kann, unter Bildung von Essigsäurederivaten, welche wohlcharakterisirte Salze liefern. Von der Betrachtung ausgehend, dass *o*-Oxychinolin, welches sowohl seiner Constitution, als auch seinen Eigenschaften nach den Charakter eines Phenoles zeigt, beim Zusammenbringen mit Monochloressigsäure unter gewissen Umständen

¹ Giacosa, Journal für prakt. Chemie, (2), 19, 396.

² Fritzsche, Journal für prakt. Chemie, (2), 20, 269.

³ Spica, Gazetta chimica italiana, 16, 428.

⁴ Saarbach, Journal für prakt. Chemie, (2), 21, 152.

ähnlich reagiren würde, habe ich die nachstehenden Versuche vorgenommen. Es war zu erwarten, dass hiebei eine *o*-Chinolyloxylessigsäure resultiren würde, welche als Derivat der Essigsäure mit Basen, als Derivat des Oxychinolins mit Säuren sich zu Salzen vereinigen, ein Dibromsubstitutionsproduct bilden würde etc. Man kann diese Säure auch als Derivat der Glycolsäure, und zwar als Chinolinglycolsäure ansehen, wobei der Chinolinrest an die Stelle des Hydroxylwasserstoffes der Glycolsäure tritt. Es ist bekannt, dass dieser Wasserstoff durch Alkylgruppen direct ersetzbar ist; so entsteht z. B. aus Chlor-essigsäure und Natriumalkoholat in einer Lösung von absolutem Alkohol Äthylglycolsäure (Äthoxylessigsäure).

o-Chinolyloxylessigsäure.

Da Monochloressigsäure auf Oxychinolinnatrium in wässriger Lösung, wie vorläufige Versuche zeigten, in complexer Weise reagirt, so wurde die Reaction in alkoholischer Lösung ausgeführt.

35 g metallisches Natrium (2 Mol.) wurden in 250 cm^3 Weingeist langsam eingetragen und zu dieser Lösung von Natriumalkoholat eine concentrirte weingeistige Lösung von 100 g Oxychinolin (1 Mol.) zugefügt und eine Stunde am Wasserbade erhitzt. Da Oxychinolinnatrium in Weingeist schwer löslich ist, wurde tropfenweise Wasser zugefügt, bis sich die ganze Masse gelöst hatte; hierauf wurde in kleinen Partien eine concentrirte weingeistige Lösung von 65 g (1 Mol.) Monochloressigsäure eingetragen und 12 Stunden am Wasserbade erhitzt. (Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem krystallinischen Kuchen.) Der Alkohol wurde zum grössten Theile abdestillirt und der Rest in der Abdampfschale am Wasserbade zur Trockene gebracht, in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt. Aus dieser neutralen Lösung wurde das unzersetzte Oxychinolin durch Schütteln mit Äther entfernt; es wurden so circa 50 g Oxychinolin erhalten; daher war die gleiche Gewichtsmenge in Reaction getreten.

Der in der wässrigen Lösung enthaltene Äther wurde am Wasserbade vertrieben, die Flüssigkeit mit Thierkohle entfärbt

und zur starken Concentration eingeengt. Aus dieser concentrirten Flüssigkeit wurde durch Zinnsalzlösung ein weisses, in heissem Wasser lösliches, in kaltem unlösliches Zinndoppelsalz in Form eines körnig-krystallinischen Niederschlages gefällt, welcher abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Hierauf wurde derselbe in Wasser suspendirt, erhitzt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entzinnt; die vom Schwefelzinn filtrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade vollständig eingedampft, und stellt das salzsaure Salz der *o*-Chinolyoxylessigsäure vor, welches in gelben Nadeln krystallisirt, die in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich sind.

Bei den Versuchen, aus diesem salzsauren Salze die freie Säure darzustellen, stellten sich nicht geringe Schwierigkeiten in den Weg. Durch genaues Neutralisiren mit Soda konnte zwar die Säure in Lösung erhalten werden, aber es war unmöglich, dieselbe nach dem Eindampfen vollständig vom Kochsalze zu befreien, da sich dieses auch beim Extrahiren der Säure durch Alkohol in kleinen Mengen mitschleppte und auch beim Umkrystallisiren hartnäckig an der Säure haftete.

Ähnlichen Schwierigkeiten begegnet man beim Versuche, das salzsaure Salz durch essigsaures Bleioxyd in das Bleisalz der Säure überzuführen und aus diesem, nach entsprechender Reinigung, durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die freie Säure zu erhalten. Es wurde daher folgender Weg zur Reindarstellung der freien Säure aus dem salzsauren Salze eingeschlagen:

Das *o*-Chinolyoxylessigsäurechlorhydrat wurde in heissem Wasser gelöst und mit überschüssigem, frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd versetzt. Es wurde 2 Stunden am Wasserbade erhitzt, vom Niederschlage (Chlorsilber und Silberoxyd) abfiltrirt und das Filtrat eingeengt. Diese wässrige Lösung der Säure wurde mit concentrirter Silbernitratlösung versetzt, wodurch chinolyoxylessigsaures Silber als gelatinöskäsiger Niederschlag herausfiel, der in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist. Er wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gut gewaschen, in Wasser suspendirt, erwärmt und in die warme Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Fällung des Silbers durchgeleitet. Die wässrige Lösung der Säure

wurde vom Schwefelsilber durch Filtration getrennt, eingedampft, mit Thierkohle entfärbt und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Auf diese Weise erhält man die Säure als eine weisse, in kleinen Nadeln krystallisirende, nach einigem Liegen lichtcitronengelb werdende Masse. Dieses Verfärben nach längerem Liegen, das sowohl bei der Säure, wie auch bei den Salzen eintritt, charakterisirt dieselben als Oxychinolinderivate. Die Säure ist in Wasser leicht löslich, schwer in Alkohol und daher daraus vortheilhaft krystallisirbar. Sie ist unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Im Capillarrohre erhitzt, schmilzt die *o*-Chinolyloxylessigsäure scharf bei 176° C. (uncorr.). Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0·1515 g Säure gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·610 g H₂O und 0·359 g CO₂.

In 100 Theilen:

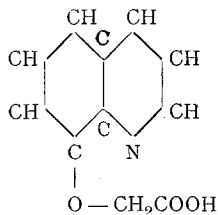
	Berechnet für C ₁₁ H ₉ O ₃ N	Gefunden
C.....	65·02	64·74
H.....	4·43	4·47

Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas gaben 0·2731 g Säure 0·0189465 g Stickstoff bei 0° und 760 mm.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C ₁₁ H ₉ O ₃ N	Gefunden
N.....	6·89	6·93

Man kann daher für die Säure folgende Formel annehmen:



Die *o*-Chinolyloxylessigsäure spaltet bei der trockenen Destillation Kohlensäure ab; es ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass hiebei Chinanisol entsteht, indem der Hydroxylwasserstoff des Oxychinolins, welcher in der Säure durch die Gruppe $\text{CH}_2\text{—COOH}$ ersetzt ist, nunmehr durch die Methylgruppe vertreten wird.

Bei diesem Versuche wurde die Substanz im kohlensäurefreien Luftstrome erhitzt und die abziehenden Gase durch eine Waschflasche geleitet, welche Barytwasser enthielt. Beim Erhitzen der Substanz auf 200°C . findet starke Kohlensäureentwicklung statt, und es entsteht ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Baryt. Hierauf wird die Substanz, die als theerige Masse zurückbleibt, in warmer, verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natronlauge gefällt und mit Äther extrahirt. Beim Verdunsten des Äthers bleibt ein fast farbloses Öl zurück, wahrscheinlich Chinanisol; eine nähere Untersuchung war wegen Mangels an Substanz leider nicht möglich.

Die *o*-Chinolyloxylessigsäure bildet mit Basen wohlcharakterisirte Salze:

***o*-chinolyloxylessigsäures Silber.**

Eine concentrirte Lösung der Säure wird mit salpetersaurem Silberoxyd, in ebenfalls concentrirter Lösung, versetzt, wodurch das Silbersalz in Form eines gelatinös-käsigen Niederschlages fällt, der, abfiltrirt und in heissem Wasser gelöst, sich in der Kälte als weisse, körnig-krystallinische, lichtbeständige Masse ausscheidet. Das Salz ist in kaltem Wasser unlöslich, ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:

0·2295 g gaben nach dem Glühen 0·0794 g metallisches Silber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{NAg}$	Gefunden
Ag	34·83	34·6

***o*-chinolyoxylessigsäures Blei.**

Eine heisse, wässrige Lösung der Säure wird mit verdünnter essigsaurer Bleioxydlösung versetzt. Es fällt ein pulveriger Niederschlag, der sich im Überschusse von essigsäurem Bleioxyd wieder löst. Nach kurzer Zeit schiessen lange Nadeln hervor, welche als schneeartige Masse zu Boden fallen. Beim Trocknen an der Luft zerfallen die Nadeln in kleine Würfeln. Das Salz ist krystallwasserfrei. Es ist leicht löslich in heissem Wasser; in der Kälte fällt es fast vollständig heraus.

Die Bleibestimmung der lufttrockenen Substanz ergab:

0·393 g Substanz wurden in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure gefällt, filtrirt, mit Alkohol ausgewaschen etc. Es wurden 0·1954 g PbSO_4 gewogen.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2\text{Pb}$	Gefunden
Pb	33·8	33·9

***o*-chinolyoxylessigsäures Baryum.**

Die Säure wurde in Wasser gelöst, zur Lösung geschlemmter kohlenaurer Baryt zugethan, längere Zeit gekocht, heiss filtrirt, mit Thierkohle entfärbt und zur starken Concentration eingeengt. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallisirt das Baryumsalz in kleinen, weissen, sternförmig gruppirten Nadeln, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Analyse des Baryumsalzes:

0·4439 g des lufttrockenen Salzes gaben beim Trocknen auf 110°C . 0·0406 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O	9·07	9·14

0·4033 g krystallwasserfreie Substanz gaben beim Glühen im Tiegel 0·1463 g BaCO₃.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₂₂H₁₆O₆N₂Ba</u>	Gefunden
Ba	25·32	25·23

***o*-chinolyoxylessigsäures Kalium.**

Das Kaliumsalz der Säure wird am besten erhalten, wenn man zu einer genau gewogenen Menge der Chinolyoxylessigsäure, welche sich in einem Glasschälchen befindet, die berechnete Menge titrirter Kalilauge zufließen lässt, im Wasserbade etwas einengt, mit Thierkohle entfärbt und das Kalisalz aus seiner concentrirten Lösung durch Alkohol als schneeweisse, krystallinische Masse fällt. Das Kalisalz ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol und Äther. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·3711 g der lufttrockenen Verbindung gaben beim Trocknen auf 110° 0·0266 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₁H₈O₃NK + H₂O</u>	Gefunden
H ₂ O	6·95	7·17

Das Kalium wurde nach dem Einäschern des Salzes mit Schwefelsäure als Kaliumsulfat gewogen.

0·3141 g des krystallwasserfreien Kalisalzes gaben 0·1117 g K₂SO₄.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₁H₈O₃NK</u>	Gefunden
K	16·18	15·95

Es wurde noch ein Kupfer-, Calcium- und Magnesiumsalz erhalten, welche aber nicht gut charakterisirt erscheinen. Deshalb unterblieb die Analyse.

Als Derivat des Oxychinolins bildet die *o*-Chinolyloxyl-essigsäure mit einigen Säuren charakteristische Salze, welche sich mit manchen Chlormetallen zu unlöslichen Doppelsalzen verbinden. Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich die Säure zu einem Additionsproducte.

Chlorhydrat.

Das salzsaure Salz der Säure ist leicht darstellbar durch Übergiessen von Chinolyloxylessigsäure mit verdünnter Salzsäure. Beim Stehen über Schwefelsäure krystallisirt aus der concentrirten Lösung das salzsaure Salz in weissen Nadeln, die an der Luft licht-citronengelb werden. Es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in heissem Alkohol; aus dieser Flüssigkeit ist es daher leicht krystallisirt zu erhalten. Im Capillarrohre erhitzt, wird es bei 205° C. braun und schmilzt bei 216° C.

Bei der Chlorbestimmung (nach Volhard) wurden zu 0.2325 g Substanz 9.6 *cm*³ einer $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung verwendet.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₁H₉O₃N.HCl</u>	Gefunden
Cl.	14.83	14.71

Platindoppelsalz.

Das Platindoppelsalz entsteht leicht, wenn man die Säure in Wasser löst, einige Tropfen concentrirter Salzsäure zufügt und dann tropfenweise concentrirte Platinchloridlösung zufließen lässt, so lange noch etwas herausfällt. Aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser krystallisirt es in orangegelben Würfeln. In heissem Wasser ist es schwer löslich. Eine Krystallwasserbestimmung durch Trocknen des Salzes ist nicht ausführbar, da sich die Substanz hierbei stark ändert und sich zu zersetzen scheint. Überhaupt sind die Verbindungen der Chinolyloxyl-

essigsäure mit Basen viel beständiger als diejenigen, welche mit Säuren gebildet werden. Es geht daraus hervor, dass die Chinolyoxylessigsäure in viel höherem Grade sauren als basischen Charakter besitzt. Im Capillarrohre erhitzt, zersetzt sich das Platindoppelsalz unter Aufbrausen bei 210° C.

Beim Glühen des Salzes ergaben 0·3166 g Substanz 0·0724 g Platin. Dieses Resultat stimmt auf ein Doppelsalz mit 2 Molekülen Krystallwasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{11}H_9O_3N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
Pt.....	22·8	22·87

Quecksilberverbindung.

Dieses Additionsproduct ist leicht in Form eines weissen, krystallinischen Niederschlages darstellbar, der auf Zusatz von Sublimatlösung zur wässrigen Lösung der Säure als ein in heissem und kaltem Wasser, sowie auch in Alkohol unlöslicher Niederschlag herausfällt. Er wird filtrirt, mit heissem Wasser und etwas Alkohol gewaschen und auf der Thonplatte getrocknet.

Die Analyse ergab:

0·4727 g Substanz gaben beim Trocknen bei 110° C. 0·0334 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{11}H_9O_3N)_2HgCl_2 + 3H_2O$	Gefunden
H ₂ O.....	7·38	7·07

Das Quecksilber wurde durch Glühen mit Kalk in einem auf der einen Seite zugeschmolzenen, auf der anderen Seite zu einem Capillarrohre ausgezogenen Glasrohre bestimmt. In einem Porzellantiegel, in welchen das untere Ende des Capillarrohres hineinragte, wurde das metallische Quecksilber aufgefangan, gewaschen und gewogen. Dieselbe Substanzmenge

wurde zur Chlorbestimmung verwendet, indem der Inhalt des Glasrohres in Wasser eingetragen, mit Salpetersäure angesäuert etc. und in der Lösung das Chlor bestimmt wurde.

0·4224 g krystallwasserfreie Substanz gaben 0·1241 g metallisches Quecksilber.

0·4224 g krystallwasserfreie Substanz erforderten bei der Chlorbestimmung nach Volhard $12\cdot4\text{ cm}^3$ einer $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N})_2\text{HgCl}_2$	Gefunden
Hg	29·54	29·37
Cl	10·49	10·42

Zinndoppelsalz.

Das salzsaure Salz der Säure wird mit Zinnsalzlösung versetzt und der entstandene Niederschlag wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es ist eine körnig-krystallinische Masse, leicht löslich in heissem, nahezu unlöslich in kaltem Wasser. Beim Trocknen auf 110° wird es dunkelfarbig und scheint sich zu zersetzen.

In 0·308 g des Doppelsalzes wurde das Zinn als Schwefelzinn gefällt, welches beim gelinden Rösten im Tiegel in SnO_2 übergeht und als solches gewogen wurde. Es gab 0·1031 g SnO_2 .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Sn	26·5	26·35

Jodhydrat.

Die concentrirte, wässrige Lösung der Säure wird in der Hitze mit Jodwasserstoffsäure versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das Jodhydrat in gelben Nadeln, welche filtrirt und

aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser. Es löst sich in heissem Alkohol. Die Jodbestimmung wurde direct am lufttrockenen Salze nach Volhard vorgenommen, weil sich das Jodhydrat beim Trocknen auf 110° bräunt. Im Capillarrohre erhitzt, bräunt es sich bei 120° und schmilzt bei 193° C. zu einer dunklen Flüssigkeit.

0·2569 g der lufttrockenen Substanz erforderten 7 cm³ einer $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₁H₉O₃N·HJ+2H₂O</u>	Gefunden
J.	34·6	34·6

Sulfat.

Man fügt zur heissen concentrirten Lösung der Säure in Wasser tropfenweise Schwefelsäure zu. In der Kälte krystallisirt das Sulfat als weisse, strahlig-krystallinische Masse. Es ist leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem. Löslich in heissem Alkohol. Beim Erhitzen im Capillarrohre schmilzt es scharf bei 115° C.

0·4782 g der lufttrockenen Substanz gaben beim Trocknen auf 102° 0·0522 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₁H₉O₃N·H₂SO₄+2H₂O</u>	Gefunden
H ₂ O.	10·68	10·91

0·426 g krystallwasserfreier Substanz gaben, mit Chlorbaryum gefällt, 0·3297 g BaSO₄.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₁H₉O₃N·H₂SO₄</u>	Gefunden
SO ₃	26·58	26·5

Dibromchinolyoxylessigsäure.

Ebenso wie *o*-Oxychinolin durch Brom leicht in Bromsubstitutionsproducte übergeht, unter Bildung von Dibromoxychinolin, lassen sich auch in der *o*-Chinolyoxylessigsäure zwei Atome Wasserstoff durch Brom ersetzen, wenn man die wässrige Lösung der Säure mit Bromwasser versetzt, den hiedurch entstehenden Niederschlag filtrirt, mit Wasser wäscht und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise die Dibrom-*o*-Chinolyoxylessigsäure in orangegelben Nadeln, welche fächerförmig vereinigt sind. Sie ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Äther löslich und aus diesen Flüssigkeiten krystallisirbar. Im Capillarrohre erhitzt, bräunt sie sich und schmilzt bei 203° C.

Zur Ausführung der Brombestimmung wurden 0·1886 g lufttrockener Substanz mit Ätzkalk geglüht, in Wasser eingetragen, mit Salpetersäure angesäuert etc. und in der Lösung das Brom nach Volhard bestimmt. Es waren 10·4 cm^3 einer $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung nothwendig.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_7Br_2O_3N$	Gefunden
Br	44·25	44·1

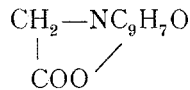
Versuche zur Darstellung des Äthylesters.

Es wurde versucht, ob Monochloressigsäureäthylester mit Oxychinolinnatrium in alkoholischer Lösung unter Bildung von *o*-Chinolyoxylessigsäureäthylester reagire. Es geht aber die Reaction in anderer Richtung vor sich, indem der Chloressigsäureester durch Natriumalkoholat verseift wird. Ein zweiter Versuch zur Darstellung des Esters nach Fischer¹ führte ebenfalls zu keinem befriedigenden Resultate, doch behalte ich mir Versuche zur Darstellung des Esters vor.

¹ Über Esterbildung. Ber. der deutschen chem. Gesellsch., 1895, 3. Bd.

Verlauf der Reaction in wässriger Lösung.

Nach der in dieser Mittheilung angegebenen Methode wird die *o*-Chinolyloxylessigsäure vortheilhaft in alkoholischer Lösung hergestellt. Wenn man die Reaction in wässriger Lösung vor sich gehen lässt, so entstehen erhebliche Mengen einer aus der alkalischen Lösung durch Äther ausschüttelbaren Base (Schmelzpunkt 59° C.), welche mit Schwefelsäure und Salzsäure wohl charakterisirte Salze bildet. Das salzsaure Salz gibt mit Platinchlorid ein in lichtgelben, verfilzten, seidenähnlichen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. Diese Base ist vielleicht ein Analogon des Betaïns und wäre als *o*-Oxychinolin-betaïn zu bezeichnen, dem folgende Formel entspräche:



Die Constitution und Eigenschaften dieser Base und ihrer Verbindungen sollen nächstens genau studirt werden.
