Über einige Derivate des o-Oxychinolins;

von

Hans Schüller.

[Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe
der K. k. Technischen Hochschule in Wien.]

Der amphotere Charakter des o-Oxychinolins läßt die Möglichkeit offen, daß dieses Oxychinolin bei Kondensationen sich wie ein Phenol, bzw. wie ein Amin verhält. Bei Substitutionen in dem Benzolkern des o-Oxychinolins könnte daher der Substituent in die ana-, bzw. in die m-Stellung, oder in die Parastellung des Chinolins eintreten.

Ich beabsichtigte nun, die Einwirkung von Formaldehyd auf das o-Oxychinolin zu studieren und soll in dem folgenden über die gewonnenen Resultate berichtet werden. Speziell die Untersuchung des Nitrosoderivates des Kondensationsproduktes läßt schließen, daß der Eintritt der Methylengruppe unter den gegebenen Bedingungen in zwei Moleküle o-Oxychinolin in der ana-Stellung erfolgt.

Kondensation von o-Oxychinolin mit Formaldehyd.

Fein zerriebenes Oxychinolin wurde unter guter Eiskühlung in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter weiterer Kühlung tropfenweise Formaldehyd (40prozent. Formalin) zugegeben. Es empfahl sich, so viel Schwefelsäure zu verwenden, daß das Oxychinolin gerade klar in Lösung ging und dann ganz langsam, besonders im Anfang der Reaktion, unter sehr gutem Rühren das Formalin zuzugeben. Man wartet vorteilhaft mit der nächsten Zugabe von Formaldehyd immer so lange, bis der Geruch nach Formaldehyd verschwunden ist. Die langsame Zugabe von Formalin soll ca. 3 Stunden dauern. Hierauf läßt man weitere 2 Stunden stehen, wobei die Masse eventuell von schon gebildetem Kondensationsprodukt fest wird. Wenn noch Formaldehydgeruch wahrnehmbar ist, kann man die Masse aufarbeiten, wenn nicht, fügt man noch Formaldehyd zu. Wenn

der Formaldehydgeruch nicht mehr verschwindet, gießt man die Masse in kaltes Wasser, läßt 1—2 Stunden lang stehen, wobei sich ein gelber krystallinischer Niederschlag absetzt. Durch die Kühlung wird die Abscheidung wesentlich beschleunigt. Man filtriert und wäscht mit kaltem Wasser. Im Filtrat fällt man durch teilweises Abstumpfen der Schwefelsäure mit Natriumacetat oder Natriumcarbonat weitere Mengen des gelben Körpers aus. Nach abermaligem Filtrieren kann schließlich im Filtrat durch vollständige Neutralisation unverändertes o-Oxychinolin zurückgewonnen werden, so daß bei der Kondensation, obgleich sie nur bis zu etwa 50% verläuft, eigentlich kein Oxychinolin verloren geht. Es wurden noch viele Versuche bei geänderten Versuchsbedingungen (höhere Temperatur usw.) gemacht, doch ergaben diese entweder gar kein Kondensationsprodukt, oder dieses nur in sehr geringer Ausbeute.

Auch wurde versucht, analog der Synthese von Tetramethyldiamidodiphenylmethan, aus Dimethylanilin und Formaldehyd in absolut alkoholischer Lösung unter Salzsäurezugabe zu arbeiten, doch ohne Erfolg.¹⁾

Schwefelsaures Salz des Dioxydichinylmethans.

Der gelbe Körper erwies sich als schwefelsaures Salz des Dioxydichinylmethans, $C_{19}H_{14}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$.

Es ist schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, ebenso in schwefelsäurehaltigem Wasser. Aus heißem Wasser krystallisiert es in schönen, zu sternförmigen Büscheln vereinigten Nadeln aus. Das Salz ist in der Wärme tiefer gelb gefärbt als in der Kälte. In kaltem Alkohol ist es fast unlöslich, in heißem jedoch löslich. In Äther, Benzol, Chloroform löst es sich nicht. Löslich ist es aber in Nitrobenzol und Pyridin. Es schmilzt bei 198°—200°. Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, gibt es eine tiefrote Färbung, mit Eisenchloridlösung gibt es die Oxychinolinreaktion (Grünfärbung). Aus heißer wäßriger Lösung erhält man mit Ammoniak, Natriumacetat oder Carbonat die freie Base.

Die Analysen des schwefelsauren Salzes, bei 105° getrocknet, ergaben:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 54, 240.

182 Schüller: Über einige Derivate des o-Oxychinolins.

- I. Die Schwefelsäurebestimmung wurde durch Umsetzen des Salzes mit Natriumcarbonat, Abfiltrieren der freien Base und Bestimmung der Schwefelsäure im Filtrat vorgenommen.
0,5932 g gaben 0,3447 g BaSO₄.
- II. 0,2163 g gaben 0,4521 g CO₂ und 0,0794 g H₂O.
- III. 0,1518 g gaben 0,3170 g CO₂ und 0,0544 g H₂O.
- IV. 0,1764 g gaben 10,4 ccm N bei 11° und 752 mm.
- V. 0,2002 g gaben 12,1 ccm N bei 13° und 756 mm.

Berechnet:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	57,00	—	56,91	56,96	—	— %
H	4,00	—	4,08	3,98	—	— „
N	7,00	—	—	—	6,92	7,06 „
H ₂ SO ₄	24,50	24,39	—	—	—	— „

Dioxydichinylmethan.

Aus dem schwefelsauren Salz wurde durch Ammoniak die Base in Freiheit gesetzt. Schon beim Digerieren des schwefelsauren Salzes in wäßriger Suspension mit Ammoniak und gelindem Erwärmen fällt die Base als weißer, amorpher Niederschlag aus. Sie unterscheidet sich in vielen Punkten vom o-Oxychinolin. Sie ist stärker basisch als Oxychinolin, weil sie durch Ammoniak gefällt wird (Oxychinolin löst sich in Ammoniak), ist mit Wasserdampf nicht mehr flüchtig, schmilzt nicht, sondern zersetzt sich bei 247° unter Bräunung (Schmelzpunkt des Oxychinolins 75°). Dioxydichinylmethan und dessen Salze sind viel schwerer löslich als Oxychinolin und seine Salze. Die Base ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, sie löst sich in Nitrobenzol und Pyridin. Durch sehr vorsichtiges langsames Auskrystallisierenlassen aus einer heißen, eben gesättigten Pyridinlösung erhält man sechseckige längliche Krystalle.

Die Base ist auch in verdünnter Essigsäure unlöslich, dagegen ist sie in sehr verdünnter Kalilauge löslich.

Es wurde versucht, die Base in alkalischer Lösung mit diazotierten Aminen zu kuppeln und die Farben der Kupplungsprodukte mit den analogen des Oxychinolins zu vergleichen. Bei der Kupplung der Basen mit salzsaurem Diazobenzol waren nur geringe Farbenunterschiede wahrzunehmen, während bei der Kupplung mit diazotiertem m-Toluidin schon ein größerer Unterschied (Oxychinolin gibt einen karminroten, Dioxydichinylmethan

einen zinnoberroten Farbstoff) und bei der Kupplung mit diazotiertem α -Naphthylamin ein noch größerer Unterschied (Oxychinolin gibt einen gelbbraunen, Dioxydichinylmethan einen rotbraunen Farbstoff) gefunden wurde.

Die Analysen der Basen ergaben:

- I. 0,1534 g gaben 0,4221 g CO_2 und 0,0685 g H_2O .
- II. Nach wiederholtem Umkrystallisieren der Base aus Pyridin:
0,1497 g gaben 0,4140 g CO_2 und 0,0616 g H_2O .
- III. 0,1123 g gaben 9,1 ccm N bei 15° und 756 mm.
- IV. 0,1989 g gaben 16,2 ccm N bei 16° und 748 mm.
- V. Es wurde mittels des Beckmannschen Apparates eine Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung durchgeführt.
In 19,4 g Pyridin wurden 0,7455 g Substanz gelöst.
Temperaturerhöhung 4,95°—5,32° = 0,37°.

Berechnet:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	75,50	75,05	75,43	—	—	— %
H	4,63	4,96	4,67	—	—	— "
N	9,27	—	—	9,39	9,32	— "
Molekulargewicht	302	—	—	—	—	305 .

Salzsaures Salz des Dioxydichinylmethans,

Durch Lösen der Base in Salzsäure und Kochen unter Zugabe von Wasser, daß gerade vollständige Lösung eintritt, fällt bei folgendem Abkühlen das salzsaure Salz in blätterigen, seidenglänzenden Krystallen aus. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop denen des schwefelsauren Salzes ganz ähnlich und sind auch sternförmig angeordnete Nadelchen. Das salzsaure Salz ist zum Unterschiede vom schwefelsauren nur schwach gelb gefärbt. Es ist in Wasser schwerer löslich als das schwefelsaure Salz und gibt in heißer wäßriger Lösung ebenfalls die Oxychinolinreaktion. Es schmilzt nicht und zersetzt sich bei 260° unter Bräunung. In kaltem Wasser ist das Salz unlöslich, in heißem Wasser löslich, besser noch in verdünnter Salzsäure; in kaltem Alkohol ist es fast unlöslich, in heißem löslich. In Äther, Chloroform und Benzol löst es sich nicht, dagegen ist es in Nitrobenzol und Pyridin löslich.

Analysen des salzsauren Salzes.

- I. 0,4762 g gaben 0,3624 g AgCl .
- II. 0,1734 g gaben 0,3863 g CO_2 und 0,0677 g H_2O .

184 Schüller: Über einige Derivate des o-Oxychinolins.

- III. 0,1552 g gaben 0,3465 g CO₂ und 0,0587 g H₂O.
 IV. 0,2164 g gaben 14,2 ccm N bei 15° und 752 mm.
 V. 0,1734 g gaben 11,5 ccm N bei 18° und 750 mm.

Berechnet:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	60,80	—	60,76	60,89	—	— %
H	4,26	—	4,33	4,20	—	— „
N	7,46	—	—	—	7,57	7,52 „
HCl	19,46	19,36	—	—	—	— „

Chlorzinkdoppelsalz des Dioxychinylmethans,
 (C₁₉H₁₄N₂O₂·2HCl)₂·ZnCl₂.

Durch Zusatz einer Lösung von Chlorzink zu einer Lösung von salzsaurem Salz in heißem Wasser im Überschuß erhält man beim Erkalten schöne gelbgrüne Krystalle des Doppelsalzes. Dasselbe ist in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol löslich und in Äther unlöslich. Es krystallisiert in prismenartigen Gebilden. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur bilden sich grüne Substanzen.

- I. 0,5981 g gaben beim Veraschen 0,0548 g ZnO.
 II. 0,6421 g gaben 0,4228 g AgCl.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Zn	7,38	7,59	— %
Cl	16,00	—	16,30 „

Durch Kochen der Base mit der 3—4fachen Menge geschmolzenen Natriumacetats, gelöst in der 3—4fachen Menge Essigsäureanhydrid, am Rückflußkühler durch 1—2 Stunden kann das Diacetylderivat des Dioxydichinylmethans erhalten werden.

Es tritt hierbei vollständige Lösung und Dunkelfärbung der Lösung ein. Beim vorsichtigen Verdünnen der Reaktions-

masse mit Wasser fielen Klumpen klebriger Konsistenz aus, außerdem entstand eine milchig getrühte Flüssigkeit, welche durch gelindes Erwärmen klar wurde, indem sich weitere Mengen klebriger Masse abschieden. Nach dem Filtrieren und Waschen mit essigsäurehaltigem Wasser wurde der Körper in Alkohol gelöst. Es gelang aber nicht, ihn aus dieser Lösung kristallinisch zu erhalten. In feuchtem Zustande erweicht der Acetylkörper schon bei Wasserbadtemperatur, in trockenem Zustande schmilzt er bei 160°. Bei längerem Einwirken von Alkohol dürfte Verseifung eintreten, da der Geruch nach Essigester wahrnehmbar wird. Ebenso tritt an der Luft langsame Zersetzung ein, da selbst die gereinigte Substanz nach Essigsäure riecht.

Analysen des Acetylkörpers.

- I. 0,2077 g gaben 0,5363 g CO₂ und 0,0826 g H₂O.
 II. 0,1865 g gaben 0,4883 g CO₂ und 0,0767 g H₂O.
 III. 0,1319 g gaben 8,3 ccm N bei 16° und 748 mm.
 IV. 0,2108 g gaben 13,2 ccm N bei 12° und 752 mm.

Berechnet:

Gefunden:

		I.	II.	III.	IV.	
C	71,50	70,42	71,44	—	—	%
H	4,66	4,42	4,57	—	—	„
N	7,25	—	—	7,28	7,32	„

Durch Lösen der Base in der 10fachen Menge Pyridin und Versetzen mit der berechneten Menge Benzoylchlorid [nach der Methode von Einhorn¹⁾] wurde das Dibenzoylderivat des Dioxydichinylmethans erhalten. Man arbeitet vorteilhaft in einer Schüttelflasche und gibt das Benzoylchlorid unter Kühlung tropfenweise zu und schüttelt nach jeder Zugabe einige Minuten.

¹⁾ Ann. Chem. 307, 7.

Nach 6—8 Stunden gießt man die Flüssigkeit in viel Wasser, wobei ein klebriger Niederschlag ausfällt, der später krystallinisch wird. Durch Filtrieren und Waschen des Körpers mit Wasser erhält man das Benzoylderivat. Dasselbe ist in Alkohol schwer löslich und konnte aus diesem Lösungsmittel in Form ganz kleiner Krystalle erhalten werden. Der Körper riecht aromatisch, an Benzoesäureester erinnernd.

- I. 0,1637 g ergaben 0,4561 g CO_2 und 0,0685 g H_2O .
 II. Nach Vertreiben anhaftender Reste von Pyridin durch Abdampfen mit Wasser und Trocknen bei 105° .
 2,2050 g ergaben 0,5837 g CO_2 und 0,0810 g H_2O .
 III. 0,1872 g ergaben 9,2 ccm N bei 19° und 754 mm.
 IV. 0,2243 g ergaben 10,7 ccm N bei 15° und 756 mm.

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	77,64	75,99	77,65	—	— %
H	4,31	4,65	4,39	—	— „
N	5,49	—	—	5,58	5,53 „

Dinitrosodioxydichinylmethan = Dichinylmethan-dichinonoxim.

Das schwefel- oder salzsaure Salz des Dioxydichinylmethans wurde in viel Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt, gut mit Eis gekühlt und tropfenweise unter Rühren mit der berechneten Menge einer Natriumnitritlösung versetzt. Beim längeren Stehen der Flüssigkeit setzte sich ein gelber krystallinischer Körper ab. Nach dem Abfiltrieren der Substanz konnten im Filtrat durch Abstumpfen mit Natriumacetat weitere Mengen des gelben Körpers gefällt

werden. Derselbe wurde durch wiederholtes Lösen in Soda-lösung und Fällen mit verdünnter Essigsäure gereinigt. Beim Lösen in Sodalösung blieben immer Rückstände von bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukten zurück. Bei Fällen der alkalischen Lösung mit Essigsäure fällt zuerst ein roter gallertartiger Körper aus, welcher beim Erwärmen wieder in den gelben krystallinischen Körper übergeht. Der Nitrosokörper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer und in Äther unlöslich. Er löst sich in Pyridin. Beim Erwärmen verpufft er bei ca. 130°.

Der Nitrosokörper zeigt das Verhalten eines Orthochinonoxims, indem er mit Eisen- und Nickelsalzen Lacke liefert, weshalb er auch mit Eisen gebeizte Fasern anfärbt.

Diese Eigenschaften kommen nach Kostanecki¹⁾ nur Orthochinonoximen zu und dadurch erscheint die Konstitution der Base bestimmt. Die Parastellung zur Hydroxylgruppe im Benzolkern des Dioxydichinylmethans ist durch die Bindung an den Methankohlenstoff des Formaldehydrestes besetzt; daher tritt die Nitrosogruppe in die Orthostellung zur Hydroxylgruppe und gibt unter Umlagerung dann ein Orthochinonoxim. Der Nitrosokörper gibt in mineralsaurer Lösung mit Metallsalzen Niederschläge, welche in Mineralsäuren mehr oder weniger löslich, in verdünnter Essigsäure aber unlöslich sind. Dieses Verhalten ist ganz analog dem Verhalten der meisten Nitrosophenole (z. B. das α -Nitroso- β -naphtol).

In der schwefelsauren, mit essigsauerm Natron versetzten Lösung des Nitrosokörpers erzeugt

Eisensulfat	eine grüne Fällung,				
Quecksilberchlorid	„ zinnoberrote Fällung,				
Kupfersulfat	„ braunrote	„	„	„	„
Silbernitrat	„ gelbrote	„	„	„	„
Zinnchlorür	keine	„	„	„	„
Bleinitrat	gibt in schwefelsaurer Lösung eine scharlachrote Fällung,				
Zinksulfat	„ „	„	„	„	gelbe „ „
Kobaltnitrat	„ „	„	„	„	tief braunrote „ „
Nickelsulfat	„ „	„	„	„	ziegelrote „ „
Magansulfat	„ „	„	„	„	gelbbraune „ „
Goldchlorid	„ „	„	„	„	rotgelbe „ „

¹⁾ Ber. 24, 152.

Analyse des Dinitrosodioxydichinylmethans.

- I. 0,1622 g gaben 0,3774 g CO₂ und 0,0511 g H₂O.
 II. 0,2843 g gaben 0,5434 g CO₂ und 0,714 g H₂O.
 III. 0,1435 g gaben 19,6 ccm N bei 15° und 743 mm.
 IV. 0,1667 g gaben 22,7 ccm N bei 16° und 748 mm.

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	63,33	63,45	63,25	—	— %
H	3,33	3,50	3,39	—	— „
N	15,56	—	—	15,21	15,59 „

Kurz zusammengefaßt wurde also durch Kondensation von o-Oxychinolin mit Formaldehyd eine Base dargestellt, welche als Diphenylmethanderivat aufgefaßt wird. Durch das salzsaure und schwefelsaure Salz wurde der unveränderte Charakter als tertiäre Basis nachgewiesen und durch die Acetyl- und Benzoylderivate die intakte Hydroxylgruppe im Benzolkerne bestimmt. Außerdem wurde noch ein Chlorzinkdoppelsalz beschrieben und durch ein Nitrosoprodukt die Konstitution der Base aufgeklärt.

Versuche, welche zu keinem positiven Resultate führten, sind folgende:

1. Aus Oxychinolin, Oxalsäure und Schwefelsäure wurde versucht, Trichinylprodukte zu erhalten. Der Erfolg blieb aus: wahrscheinlich dürfte die stärker ausgeprägte Basennatur des amphoteren Oxychinolins die Ausbeute, welche schon beim Phenol klein ist, noch mehr herabdrücken.

2. Analog der Aurindarstellung aus Phenol, Ameisensäure und Zinkchlorid wurde auch versucht, aus Oxychinolin aurinartige Produkte zu erhalten. Manchmal entstanden rotgefärbte Schmelzen, welche beim Aufarbeiten infolge der Verschiedenartigkeit der zahlreichen Produkte unüberwindliche Schwierigkeiten boten.

3. Tetrachlorkohlenstoff mit Oxychinolin in Gegenwart von Aluminiumchlorid im Autoklaven erhitzt, ergab auch undefinierbare rote Produkte.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Suida, für seine Anregungen und Ratschläge bei der Durchführung der vorstehenden Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.