

275. Arnold Reissert: Ueber die Einführung der Benzoylgruppe in tertiäre cyclische Basen.

(I. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingeg. am 31. März 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Kapitel I: Chinolin.

Während das Pyridin mit Säurechloriden in äusserst energischer Weise zu additionellen Verbindungen zusammentritt, konnten beim Chinolin analoge Reactionen nicht beobachtet werden. Die Einwirkung des Acetylchlorids auf Pyridin¹⁾ verläuft unter heftiger Wärmeentwicklung und führt in erster Linie zu dem normalen Additionsproduct, dem Acetylpyridiniumchlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \text{N C}_5\text{H}_5$, welches durch Wasser in salzsaures Pyridin und Essigsäure gespalten wird. Aehnlich verläuft die Reaction zwischen Pyridin und Benzoylchlorid²⁾. Auch hier entsteht ein krystallinischer Körper, welcher durch Wasser wieder in Benzoylchlorid und Pyridin zerlegt wird.

Im Gegensatz dazu macht sich beim Vermischen von Chinolin mit Benzoylchlorid keinerlei Reaction bemerkbar. Das Gemisch erwärmt sich nicht und der Geruch des Benzoylchlorids bleibt bestehen. Lässt man Feuchtigkeit zutreten, so findet partielle Krystallisation von salzsaurem Chinolin statt, während sich gleichzeitig Benzoësäureanhydrid bezw. Benzoësäure bildet. Beim Erhitzen des Gemenges von Chinolin und Benzoylchlorid auf hohe Temperaturen gewannen Japp und Graham³⁾ ein Dichinolyl, d. h. das Benzoylchlorid hatte hier lediglich wasserstoffentziehend auf das Chinolin eingewirkt.

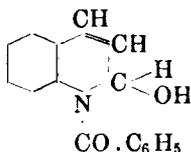
Während also Benzoylchlorid allein bei gewöhnlicher Temperatur keinerlei Wirkung auf Chinolin auszuüben scheint und bei hohen Temperaturen ein Eintritt der Benzoylgruppe in die Chinolinmolekel gleichfalls nicht erzielt werden kann, lässt sich eine — wenngleich nur partiell verlaufende — Vereinigung der Componenten hervorrufen, wenn man sie bei Gegenwart von Natronlauge zusammenbringt. Am besten verfährt man hierbei nach Art der Schotten-Baumann'schen Benzoylirungsmethode, indem man das Chinolin in stark verdünnter Natronlauge suspendirt und das Benzoylchlorid in kleinen Portionen unter kräftigem Schütteln bis zu jedemaligem Verschwinden des Chloridgeruchs zusetzt. Gleichzeitig wird durch wiederholten Zusatz kleiner Mengen von Natronlauge dafür gesorgt, dass die Reaction stets

¹⁾ Dennstedt und Zimmermann, diese Berichte 19, 75 [1886].

²⁾ Minnuni, Gazz. chim. 22, II, 213 [1892].

³⁾ Journ. chem. Soc. 39, 174 [1881].

alkalisch bleibt. Das Reactionsproduct, welches sich in halbfester Form aus der wässrigen Lösung abscheidet, besteht aus einem Gemenge von Chinolin, Benzoësäureanhydrid und einem Product, welches sich seiner Formel nach als ein Additionsproduct von Chinolin und Benzoësäure darstellt, und dem, wie aus dem Folgenden hervorgeht, wahrscheinlich die Formel eines 1-Benzoyl-2-oxy-1.2-dihydrochinolins:



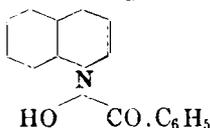
zukommt. Die alkalische Lauge enthält noch etwas Benzoësäure.

Das Benzoyloxydihydrochinolin ist in Aether kaum löslich und lässt sich daher durch Digestion mit diesem Lösungsmittel leicht von den anderen Producten trennen.

Durch Eisessig und leichter noch durch verdünnte Mineralsäuren wird das Product beim Kochen in Benzoësäure und Chinolin gespalten; concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in rothgelb gefärbte, harzige Producte; alkoholische Natronlauge löst es zunächst mit gelber Farbe unverändert auf, bei längerem Stehen der Lösung aber findet eine tiefgreifende Zersetzung statt; ebenso wirkt wässrige Natronlauge beim Erhitzen.

Von Wichtigkeit für die Erkennung der Constitution des Körpers ist das Ergebniss seiner Oxydation mit neutraler Permanganatlösung in der Kälte. Hierbei entsteht als Hauptproduct die zuerst von Brückner¹⁾ dargestellte Benzoylanthranilsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$.

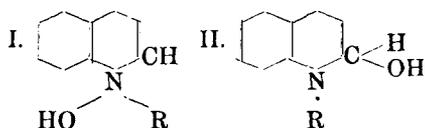
Während durch dieses Ergebniss die Stellung der Benzoylgruppe am Stickstoffatom des Chinolinmoleküls bewiesen ist, konnte ein entscheidender Beweis für die oben angenommene Stellung der Hydroxylgruppe bisher nicht erbracht werden; doch spricht die Constitution des weiter unten beschriebenen, auf ganz analoge Weise entstehenden Benzoylcyauidihydrochinolins für die Richtigkeit der angenommenen Constitutionsformel. Dass übrigens die Hydroxylgruppe nicht am Stickstoff steht, scheint aus dem gesammten Verhalten des Körpers unzweideutig hervorzugehen, denn eine Verbindung von der Formel



¹⁾ Ann. d. Chem. 205, 130 [1880].

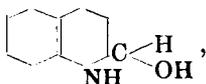
müsste sich in ihren Eigenschaften den Ammoniumhydroxyden nähern, also vor allem basische Eigenschaften besitzen, was bei der hier vorliegenden Verbindung nicht der Fall ist. Auch das oben erwähnte Ergebniss der Oxydation widerspricht einer solchen Annahme.

Was nun die Entstehung des Benzoyloxydihydrochinolins betrifft, so könnte man sie in Parallele setzen mit der Bildung der ganz analog constituirten, zuerst von Claus und seinen Schülern dargestellten und später namentlich von Decker eingehend studirten Zersetzungsproducte der Chinolinhalogenalkylate durch Alkalien. Hier bilden sich in erster Phase die sehr unbeständigen Ammoniumhydroxyde der allgemeinen Formel I, welche sich spontan umlagern in die iso-



meren 1-Alkyl-2-oxydihydrochinoline II, die sogenannten »Pseudobasen«.

Man könnte aber auch daran denken, dass das Chinolin bei Gegenwart von Wasser als ein Hydrat¹⁾ vorhanden ist, in welchem sich vielleicht bereits die α -ständige Hydroxylgruppe vorfindet, also in Gestalt eines Oxydihydrochinolins der Formel



welches dann in normaler Weise sein Imidwasserstoffatom gegen die Benzoylgruppe austauscht.

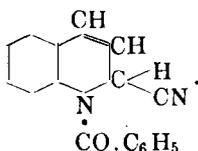
Auffallend ist es allerdings, bei Annahme der obigen Constitutionsformel, dass die bei den am Stickstoff alkylirten Oxydihydrochinolinen so ausserordentlich leicht verlaufende Oxydation zu den um zwei Wasserstoffatome ärmeren *N*-Alkylpseudocarbostyrylen²⁾ sich bei der vorliegenden Verbindung nicht ausführen liess. Diese Abweichung erklärt sich wohl durch die Labilität des bei diesem Vorgang zu erwartenden *N*-Benzoylpseudocarbostyryls, welches leicht einer weiteren Oxydation anheimfällt.

Während bei Anwendung von einem Molekulargewicht Chinolin auf zwei Molekulargewichte Benzoylchlorid nach dem beschriebenen Verfahren nur etwa $\frac{1}{4}$ des Chinolins der Benzoylirung anheimfällt, der Rest des Benzoylchlorids aber in Benzoësäureanhydrid bezw.

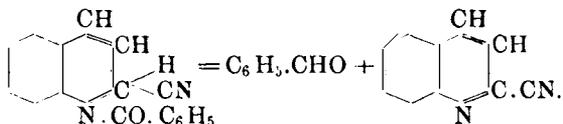
¹⁾ Vergl. Hoogewerff und van Dorp, Rec. trav. chim. 1, 9 [1882].

²⁾ Decker, diese Berichte 24, 691 [1891].

Benzoësäure übergeht, verläuft die Einführung der Benzoylgruppe in quantitativ viel günstigerer Weise, wenn man die Reaction nicht bei Gegenwart von Natronlauge, sondern von wässriger Cyankaliumlösung vornimmt. Hier gelingt es bei Anwendung von zwei Molekulargewichten Benzoylchlorid auf ein Molekulargewicht Chinolin eine fast quantitative Umsetzung des Chinolins zu erzielen. Die so entstehende Verbindung ist zweifellos als 1-Benzoyl-2-cyan-1,2-dihydrochinolin aufzufassen:



Diese prächtig krystallisirte Verbindung wird bereits bei gewöhnlicher Temperatur durch starke Mineralsäuren in recht glatt verlaufender Reaction in Benzaldehyd und Chinaldinsäure zerlegt. Die letztere Verbindung entsteht offenbar durch Verseifung ihres primär entstandenen Nitrils, sodass sich die Reaction in ihrer ersten Phase durch die folgende Gleichung wiedergeben lässt:



Neben oben genannten Körpern finden sich in dem Reactionproduct kleine Mengen von Chinaldinsäureamid und dem Benzoin-ester der Chinaldinsäure,

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{N}$$

C_6H_5

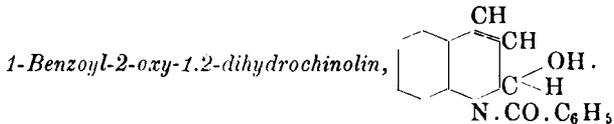
Das Endergebniss der beschriebenen Reactionen besteht mithin im wesentlichen in der Reduction des Benzoylchlorids zu Benzaldehyd unter gleichzeitiger Einführung einer Carboxylgruppe in das Chinolin.

Die Bildung des Benzoylcyanidhydrochinolins lässt sich wiederum der analogen Entstehungsweise der von Hantzsch und Kalb¹⁾ dargestellten sogenannten »Pseudocyanide« vergleichen, welche sich bei der Einwirkung von Cyankalium auf die Ammoniumhalogenide (der Acridinreihe) bilden. Hier entstehen zunächst wahre Ammoniumcyanide, welche aber ganz wie die entsprechenden Ammoniumhydroxyde durch allmählich erfolgende Isomerisation in die sogenannten Pseudocyanide übergehen, d. h. in Verbindungen, welche eine an Kohlenstoff gebundene Cyangruppe enthalten.

¹⁾ Diese Berichte 32, 3109 [1899].

Während also das den Alkylhalogeniden der Chinolinreihe entsprechende Additionsproduct von Chinolin und Benzoylchlorid nicht darstellbar ist, erhält man aus Chinolin, Benzoylchlorid und Alkali bzw. Cyankalium Verbindungen, welche in ihrer Constitution denjenigen Endproducten entsprechen, welche aus den Halogenalkyladditionsproducten cyclischer tertiärer Basen bei der Einwirkung von Alkalilauge bzw. Cyankalium entstehen. Die wahren Ammoniumhydroxyde bzw. Ammoniumcyanide konnten — wahrscheinlich wegen momentan verlaufender Isomerisation — nicht beobachtet werden.

Experimenteller Theil.



Zur Darstellung dieser Verbindung verwendet man zweckmässig einen Ueberschuss von Benzoylchlorid, da bei Anwendung der berechneten Menge nur ein sehr kleiner Theil des Chinolins in Reaction gezogen wird. Ein gar zu grosser Ueberschuss an Benzoylchlorid dagegen ist darum nicht rathsam, weil das Chinolin allmählich durch die grosse Menge des entstehenden Benzoësäureanhydrids eingebüllt und so mehr und mehr der weiteren Einwirkung des Benzoylchlorids entzogen wird. Nach vielfachen Variationen des Versuchs wurden folgende Bedingungen eingehalten:

20 g Chinolin werden in 40 ccm 10 procentiger Natronlauge und 140 ccm Wasser suspendirt und in kleinen Portionen unter jedesmaligem Schütteln bis zum Verschwinden des Chloridgeruchs 42 g Benzoylchlorid zugesetzt, während gleichzeitig in kleinen Portionen noch 120 ccm 10-procentiger Natronlauge zugefügt werden, sodass immer deutlich alkalische Reaction herrscht. Anfangs färbt sich die Flüssigkeit stark gelb, bei fortschreitender Reaction verschwindet diese Färbung jedoch fast vollständig, die Lösung klärt sich, und es scheidet sich eine halb feste, kaum gefärbte Masse ab. Man giesst die Lösung möglichst vollständig ab und schüttelt die Ausscheidung mit verdünnter Salzsäure durch, wobei sie nach einiger Zeit zu einer krümeligen, festen Masse erstarrt. Nun wird abfiltrirt und das Product mit Aether durchgeschüttelt, bis es ganz zu einem feinen, schneeweissen Pulver zerfallen ist. Aus der salzsauren Lösung lässt sich das unverändert gebliebene Chinolin zurückgewinnen. Die fast ganz klare alkalische Reactionsflüssigkeit liefert beim Ansäuern Benzoësäure neben einer weiteren kleinen Menge des Reactionsproducts. Man behandelt dieses Gemisch mit Soda und darauf die ungelöst gebliebene Masse wieder mit Aether. Die vereinigten, in Aether ungelöst gebliebenen Substanzmengen wiegen nach dem Trocknen 9.1 g. Die Ausbeute an Benzoyloxydihydrochinolin beträgt somit auf das angewandte Chinolin berechnet 23.4 pCt. der Theorie. Die Substanz ist zur Weiterverbreitung genügend

rein. Aus den ätherischen Lösungen krystallisirt beim Verdunsten des Lösungsmittels reines Benzoësäureanhydrid aus.

Zur Reinigung wird das Benzoyloxydihydrochinolin aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, mehrmals umkrystallisirt. Es bildet glänzende farblose Nadelchen, welche bei 182° schmelzen. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man schön ausgebildete Nadeln, deren Schmelzpunkt etwas höher — bei 184 — 185° — gefunden wurde, doch ist diese Reinigungsmethode nicht zu empfehlen, da das Kochen mit Eisessig eine partielle Zersetzung der Verbindung in Chinolin und Benzoësäure hervorruft und daher mit starken Verlusten verbunden ist. Auch längeres Kochen mit Alkohol scheint der Körper nicht zu vertragen. Das Benzoyloxydihydrochinolin löst sich ziemlich schwer in heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester, sehr wenig in Aether, kaum in Benzin, Ligroin und Wasser, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. Beim Kochen der Verbindung mit verdünnter Salzsäure findet nach kurzer Zeit Lösung statt, und beim Erkalten krystallisirt Benzoësäure aus, während die Lösung Chinolinchlorhydrat enthält. Kalte wässrige Mineralsäuren sind ohne Wirkung auf die Verbindung. Wird ihre Suspension in Alkohol mit Natronlauge versetzt, so geht alles mit gelber Farbe in Lösung, und beim sofortigen Ansäuern fällt der Körper wieder unverändert aus; beim längeren Stehen dagegen färbt sich die alkalische Lösung roth und enthält nun nicht mehr die ursprüngliche Substanz.

0.1844 g Sbst.: 0.5199 g CO_2 , 0.0884 g H_2O . — 0.1562 g Sbst.: 0.4396 g CO_2 , 0.0782 g H_2O . — 0.1872 g Sbst.: 0.5224 g CO_2 , 0.0948 g H_2O . — 0.288 g Sbst.: 14.5 ccm N (10° , 752 mm). — 0.3036 g Sbst.: 15.7 ccm N (11° , 743.5 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Ber. C 76.45, H 5.22, N 5.59.

Gef. » 76.89, 76.76, 76.11, » 5.36, 5.60, 5.66, » 5.94, 6.00.

Da mehrere Oxydationsversuche ungünstige Resultate gaben, wurde versucht, die Verbindung im Entstehungszustande zu oxydiren, indem die alkalische Lösung, in welcher das Chinolin suspendirt war, vor dem Zusatz des Benzoylchlorids mit der auf ein Atom Sauerstoff berechneten Menge Ferricyankalium versetzt wurde. Die weitere Aufarbeitung des Benzoylirungsproducts ergab aber nur wieder Benzoyloxydihydrochinolin.

Die Verbindung zeigt also eine beträchtlich grössere Widerstandsfähigkeit gegen dieses Oxydationsmittel als die Alkalizersetzungsproducte der Chinolinhalogenalkylate, welche schon durch den Luftsauerstoff, sehr leicht aber durch Ferricyankalium, oxydirt werden.

Durch Kaliumpermanganat wird das Benzoyloxydihydrochinolin schon in der Kälte langsam oxydirt, wobei gleichzeitig mehrere Producte entstehen. Es wurde folgendermaassen verfahren:

8 g Benzoyloxydihydrochinolin werden fein gepulvert und mit einer einprocentigen, wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat in einzelnen Portionen versetzt und geschüttelt, wobei allmählich Entfärbung der Flüssigkeit eintritt. Man verwendet auf ein Molekulargewicht Chinolin 2 Molekulargewichte Kaliumpermanganat, entsprechend drei Atomen Sauerstoff. Die Reaction ist nach einigen Stunden beendet. Man filtrirt und presst den Braunstein aus. Die so erhaltene, fast farblose, wässrige Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure milchig getrübt; nach einigem Stehen scheiden sich zarte, voluminöse Nadelchen einer Säure ab, welche mit starker Natronlauge ein im überschüssigen Alkali ziehmlich schwer lösliches, in langen Nadeln krystallisirendes Natriumsalz bildet.

Aus diesem Salz ausgeschieden¹⁾ und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erhält man die Säure in Nadeln vom Schmp. 177—178° und mit allen Eigenschaften der bekannten Benzoyl-anthranilsäure, für welche ihr Entdecker (loc. cit.) den Schmp. 182° angegeben hat, während spätere Autoren 180—181° bzw. 177° fanden¹⁾.

0.1911 g Sbst.: 0.4909 g CO₂, 0.0834 g H₂O. — 0.1256 g Sbst.: 6.8 ccm N (10°, 748 mm).

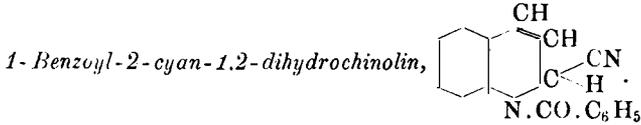
C₁₄H₁₁NO₃. Ber. C 69.67, H 4.60, N 5.82.
Gef. » 70.05, » 4.88, » 6.35.

Die Mutterlauge der Benzoylanthranilsäure wird ausgeäthert und der intensiv rothgelb gefärbte Aetherrückstand zunächst einmal aus Wasser umkrystallisirt, dann mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, um darin noch vorhandene geringe Mengen Benzoylanthranilsäure zu entfernen, und nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält so die charakteristischen Krystalle des Isatins, welche bei 201° schmelzen und die Indopheninreaction, sowie die rasch in gelb umschlagende Violettfärbung mit Alkalien zeigen. In der alkalischen Oxydationsflüssigkeit war also als zweites Oxydationsproduct Isatinsäure vorhanden gewesen.

Wird endlich der Braunstein mit heissem Alkohol extrahirt oder, was schneller zum Ziel führt, mit wässriger, schwelliger Säure in Lösung gebracht, so hinterbleibt eine weisse Krystallmasse, welche theils aus unverändertem Ausgangsmaterial, theils aus einem neuen, indifferenten Körper besteht, welcher sich durch Aether oder kalten Alkohol von dem darin kaum löslichen Benzoyloxydihydrochinolin trennen lässt. Die Verbindung wird in kaltem Alkohol gelöst, eventuell mit Thierkohle geschüttelt und die Lösung darauf mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Stehen krystallisiren dann kleine,

¹⁾ Vergl. Friedländer und Wiegand, diese Berichte 16, 2229 [1883]. — Döbner und Miller, diese Berichte 19, 1196 [1886]. — Walter, diese Berichte 25, 1267 [1892]. — Bamberger und Sternicki, diese Berichte 26, 1304 [1893].

weiche Nadelchen aus, welche bei 73° schmelzen. Ihre geringe Menge liess eine genauere Untersuchung bisher nicht zu.



Man erhält diese Verbindung am zweckmässigsten nach folgendem Verfahren:

20 g Chinolin werden in einer Lösung von 30 g Cyankalium in 200 g Wasser suspendirt und unter jedesmaligem Schütteln bis zum Verschwinden des Chloridgeruchs 45 g Benzoylchlorid in kleinen Portionen zugesetzt. Anfangs färbt sich das Gemisch tiefgelb, diese Färbung verschwindet jedoch im späteren Stadium der Reaction. Die ausgeschiedene, schwach gelbliche, halb-feste Masse wird nun von der fast klaren Lösung getrennt, mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, bis sie fest geworden ist, und nach dem Abfiltriren mit Aether behandelt, bis sie zu einem rein weissen, feinen Pulver zerfallen ist. Die Ausbeute an getrocknetem Rohproduct beträgt 36.2 g oder 90 pCt. der auf das Chinolin berechneten theoretischen Menge. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Verbindung in gut ausgebildeten Krystallen, deren Menge 30.3 g oder 75 pCt. der Theorie beträgt. Die Aetherlösung enthält nur Benzoesäureanhydrid, während sich in der ursprünglichen Benzoylirungsflüssigkeit Benzoesäure vorfindet.

Das Benzoylcyanidihydrochinolin löst sich in der Hitze leicht in Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Eisigester, ziemlich schwer in Methyl- und Aethyl-Alkohol, sehr wenig in heissem Aether, kaum in Benzin, Ligroin und Wasser. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in gut ausgebildeten, harten, glänzenden Prismen vom Schmp. 154—155°. Sie ist ausserordentlich schwer verbrennlich, weshalb die gefundenen Kohlenstoffzahlen stets etwa um 2/3 pCt. hinter den berechneten Werthen zurückblieben.

0.1512 g Sbst.: 0.4306 g CO₂, 0.0686 g H₂O. — 0.1874 g Sbst.: 0.5342 g CO₂, 0.0838 g H₂O. — 0.1835 g Sbst.: 0.5230 g CO₂, 0.0766 g H₂O. — 0.267 g Sbst.: 25.7 ccm N (11°, 741.5 mm.)

C₁₇H₁₂ON₂. Ber. C 78.41, H 4.65, N 10.79.
Gef. » 77.67, 77.74, 77.73, » 5.08, 5.00, 4.67, » 11.14.

Die Spaltung der Verbindung durch starke Mineralsäure wurde in folgender Weise ausgeführt:

5 g Benzoylcyanidihydrochinolin werden fein gepulvert und, mit 50 ccm 36-proc. Salzsäure übergossen, unter zeitweiligem Schütteln einen Tag lang in einem verschlossenen Gefäss stehen gelassen, wobei fast alles mit röthlichgelber Farbe in Lösung geht. Man verdünnt nun mit Wasser, wobei sich die Flüssigkeit trübt und starker Benzaldehydgeruch auftritt, neutralisirt genau mit Natronlauge und treibt den

Benzaldehyd mit Wasserdampf ab. Es wurden aus dem Destillat durch Zusatz einer essigsäuren Lösung von Phenylhydrazin 2.6 g Benzaldehydphenylhydrazon erhalten statt der berechneten 3.77 g, also ca. 70 pCt. der Theorie. In der mit Wasserdampf behandelten Lösung findet sich in geringer Menge ein hellbraunes, körniges Product suspendirt, welches, aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, kleine, harte, farblose Kryställchen ergiebt, die bei 168—168.5° schmelzen. Von dieser Verbindung wird weiter unten die Rede sein. Die von diesem Körper abfiltrirte Flüssigkeit wird mit etwas Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt und ausgeäthert. Dabei nimmt der Aether eine kleine Menge einer Substanz auf, welche, aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, in glänzenden kleinen Nadelchen ausschiesst, die beim Trocknen im Vacuum-exsiccator ihren Glanz verlieren und dann bei 133° schmelzen. In ihnen liegt das Chinaldinsäure-amid vor. Die ausgeätherte Flüssigkeit wird nun vom Aether befreit, mit Essigsäure angesäuert und mit Kupfersulfatlösung versetzt, wodurch das chinaldinsäure Kupfer als blauschwarzer Niederschlag gefällt wird. Man suspendirt diesen nach dem Abfiltriren und Auswaschen in siedendem Wasser, zersetzt mit Schwefelwasserstoff und dampft die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung zur Trockne ein. Als Rückstand verblieben 2 g rohe Chinaldinsäure. Zur Reinigung wird die Säure mehrmals aus Wasser oder aus Benzol umkrystallisirt. Aus ersterem Lösungsmittel erhält man sie in langen, asbestähnlichen, wasserhaltigen Nadeln, aus Benzol in kleinen, voluminösen, breiten Nadelchen vom Schmp. 157°. Döbner und Miller¹⁾, welche die Chinaldinsäure zuerst durch Oxydation des Chinaldins gewannen, geben ihren Schmelzpunkt zu 156° an. Im übrigen stimmen die Eigenschaften der Säure mit den Angaben der genannten Autoren vollkommen überein, so liefert sie namentlich ein schwerlösliches, schön krystallisirendes, salzsaures Salz und wird beim Erhitzen in Kohlensäure und Chinolin gespalten.

0.1836 g Sbst.: 0.4702 g CO₂, 0.0704 g H₂O. — 0.1566 g Sbst.: 0.4006 g CO₂, 0.0618 g H₂O. — 0.2414 g Sbst.: 17.6 ccm N (11°, 752 mm).

C₁₀H₇O₂N. Ber. C 69.33, H 4.08, N 8.11.
Gef. » 69.84, 69.77, » 4.29, 4.41, » 8.57.

Dass in dem bei 133° schmelzenden Spaltungsproduct des Benzoylcyanhydrochinolins in der That das Chinaldinsäure-amid vorliegt, ergiebt sich sowohl aus der Analyse der Substanz als auch aus ihrer Darstellbarkeit aus der Chinaldinsäure.

0.1076 g Sbst.: 0.2754 g CO₂ (die Wasserstoffbestimmung ging verloren). — 0.133 g Sbst.: 19.1 ccm N (16°, 738.5 mm).

¹⁾ Diese Berichte 16, 2472 [1883].

$C_{10}H_8ON_2$ Ber. C 69.71, N 16.31.

Gef. • 69.80, » 16.64.

Zur Darstellung der Verbindung aus der Chinaldinsäure befeuchtet man die gepulverte Säure mit Phosphoroxychlorid, setzt die äquimolekulare Menge Phosphorpentachlorid zu und erwärmt im Kölbchen auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung. Es resultirt eine tiefgefärbte Lösung, die mit Benzin mehrmals durchgeschüttelt wird, um die Phosphorchloride zu entfernen. Der halb feste, dunkle Rückstand wird mit 30-procentigem, wässrigem Ammoniak behandelt und das durch einen beigemengten Farbstoff rothgefärbte Product in Aether aufgenommen, wobei die färbende Substanz grössentheils ungelöst bleibt. Durch Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle erhält man die farblosen glänzenden Nadelchen des Amids, welche im Vacuum verwittern und nun sowohl für sich als auch mit dem aus dem Benzoylcandihydrochinolin erhaltenen Amid gemischt bei 133° schmelzen. Die Substanz löst sich ziemlich schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester und Eisessig, etwas schwerer in Aether, schwer in Benzin und Ligroin. Die Benzollösung ergiebt auf Zusatz von Ligroin nach einiger Zeit schöne federförmige Nadelchen. In verdünnter Salzsäure löst sich das Amid leicht auf und wird durch Alkalien wieder ausgefällt. Wässrige Natronlauge führt beim Kochen rasch Verseifung des Amids unter Ammoniakentwicklung und Bildung von Chinaldinsäure herbei.

Chinaldinsäure-benzoinester,

$C_9H_6N \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Die bei der Spaltung des Benzoylcandihydrochinolins mit starker Salzsäure in kleiner Menge entstehende Substanz vom Schmp. $168-168.5^{\circ}$ erwies sich bei näherer Untersuchung als eine Verbindung, welche neben dem Chinolinrest einen grösseren stickstofffreien Complex enthält. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass hier eine weitere Einwirkung des bei der Reaction abgespaltenen Benzaldehyds auf die ursprüngliche Verbindung oder auf eines ihrer Spaltungsproducte stattgefunden habe. War diese Annahme richtig, so konnte man erwarten, durch vorherigen Zusatz von Benzaldehyd zum Benzoylcandihydrochinolin bei der darauffolgenden Säurespaltung zu einer besseren Ausbeute an der fraglichen Verbindung zu gelangen. Diese Erwartung hat sich vollkommen bestätigt. Es wurde in folgender Weise verfahren:

20 g feingepulvertes Benzoylcandihydrochinolin werden, mit 25 g Benzaldehyd vermischt und mit 100 ccm 36-procentiger Salzsäure übergossen, unter zeitweisem Umschütteln einen Tag stehen gelassen. Aus

der mit 200 ccm Wasser verdünnten und mit Natronlauge neutralisirten Lösung wird der gesammte Benzaldehyd durch Wasserdampf übergetrieben. In der als Rückstand verbleibenden Flüssigkeit ist dann eine reichliche Menge (7.3 g) jener bräunlichen, harten Masse suspendirt, welche, aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bei 168—168.5° schmilzt.

Dass in der so erhaltenen Substanz der Benzoïnester der Chinaldinsäure vorliegt, ergibt sich ausser aus den Resultaten der Analyse auch aus der Spaltung der Verbindung in Benzoïn und Chinaldinsäure und endlich aus ihrer Synthese aus Benzoïn und Chinaldinsäurechlorid. Der Ester löst sich schwer in Methyl- und Aethyl-Alkohol, ziemlich schwer in Aether, leicht in heissem Benzol, Eisessig, Essigester, Chloroform, Aceton, kaum in Benzin, Ligroïn und Wasser. In wässrigen Mineralsäuren ist er unlöslich. Die aus Alkohol anschliessenden Kryställchen zeigen unter dem Mikroskop die Gestalt kurzer, zugespitzter Prismen.

0.165 g Sbst.: 0.4724 g CO₂, 0.073 g H₂O. — 0.153 g Sbst.: 5.4 ccm N (11°, 756.5 mm).

C₂₄H₁₇O₃N. Ber. C 78.44, H 4.67, N 3.82.

Gef. » 78.09, » 4.95, » 4.17.

Zur Verseifung des Esters wurden 5 g desselben mit 50 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und mit 10-procentiger Natronlauge versetzt, wobei alles mit violettbrauner Farbe in Lösung geht. Man giesst nun sofort in 150 ccm kalten Wassers und erhält einen Brei fast farbloser Nadelchen. Die davon abfiltrirte Mutterlauge wird im Wasserbad bis zur Entfernung des Alkohols erwärmt und liefert nun noch eine weitere geringe Menge des zuerst ausgeschiedenen Körpers. Insgesamt wurden 2.6 g davon erhalten, was einer Ausbeute von 90 pCt. der Theorie an Benzoïn entspricht. Zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, wird die Verbindung in Nadeln erhalten, welche sowohl für sich als auch im Gemisch mit reinem Benzoïn bei 135—136° schmelzen. Es liegt also hier zweifellos Benzoïn vor.

0.1761 g Sbst.: 0.5132 g CO₂, 0.0925 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₂. Ber. C 79.21, H 5.37.

Gef. » 79.48, » 5.88.

Die alkalische Mutterlauge des Benzoïns wird mit Essigsäure angesäuert, das Kupfersalz der Chinaldinsäure ausgefällt und wie oben beschrieben auf Chinaldinsäure verarbeitet. Die rohe Säure wog 2.2 g entsprechend 92 pCt. der theoretischen Ausbeute. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurde die Säure in den charakteristischen, breiten, voluminösen Nadelchen vom Schmp. 157° erhalten und zeigte auch sonst alle Eigenschaften der Chinaldinsäure.

Zur Synthese des Chinaldinsäurebenzoïnesters aus seinen Componenten wurde die Säure, wie oben bei der Darstellung des Amids beschrieben, zunächst in ihr Chlorid übergeführt, dieses mit der auf die angewandte Säure berechneten Menge Benzoïn versetzt und im Oelbade bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung auf 130° erhitzt. Zur Entfernung von Beimengungen wird das vorher mit Wasser behandelte Reactionsproduct wiederholt mit kleinen Mengen siedenden Alkohols extrahirt und die tiefviolett gefärbte, ungelöste Masse aus viel Alkohol unter Zusatz von Thierkohle zweimal umkrystallisirt. Man erhält so die kleinen, harten, unter dem Mikroskop als zugespitzte, kurze Prismen erscheinenden Kryställchen des Chinaldinsäurebenzoïnesters. Der Schmelzpunkt sowohl der reinen Krystalle als auch ihres Gemenges mit dem aus Benzoylcyanidhydrochinolin erhaltenen Ester lag bei 168—168.5°.

In welcher Weise sich die Bildung des Chinaldinsäurebenzoïnesters aus dem Benzoylcyanidhydrochinolin vollzieht, lässt sich nicht sagen, nur soviel scheint aus den beschriebenen Versuchen hervorzugehen, dass zunächst Abspaltung von Benzaldehyd eintritt, und dass dieser dann entweder durch das Benzoylcyanidhydrochinolin selbst oder durch eines seiner Spaltungsproducte zu Benzoïn condensirt wird. Das Benzoïn wird dann mit der Chinaldinsäure im Moment ihres Entstehens und unter der condensirenden Wirkung der starken Säure zu dem Ester zusammentreten.

Die Mutterlauge des unter Zusatz von Benzaldehyd aus dem Benzoylcyanidhydrochinolin gewonnenen Chinaldinsäurebenzoïnesters wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt und lieferte beim Erkalten eine Krystallisation weicher Nadelchen, welche, aus Alkohol krystallisirt, als sehr voluminöse Nadelchen erhalten werden, die sich beim Filtriren zu Häuten vereinigten. Ein scharfer Schmelzpunkt konnte auch durch häufiges Umkrystallisiren nicht hervorgerufen werden. Die Substanz beginnt bei 132° zu schmelzen, ist aber erst bei 137° vollständig verflüssigt; sie löst sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzol und Ligroïn. Durch wässrige Mineralsäuren wird sie nicht gelöst, doch färbt sie sich in Berührung damit intensiv gelb. Ihre Lösungen in Aether und Alkohol zeigen namentlich bei stärkerer Verdünnung eine schöne blaviolette Fluorescenz. Die genauere Untersuchung des Körpers konnte bisher wegen Mangel an Material nicht durchgeführt werden.

Die Mutterlauge der soeben beschriebenen Verbindung wurde auf Chinaldinsäure verarbeitet.