

# Über eine Synthese von Chinolin

von

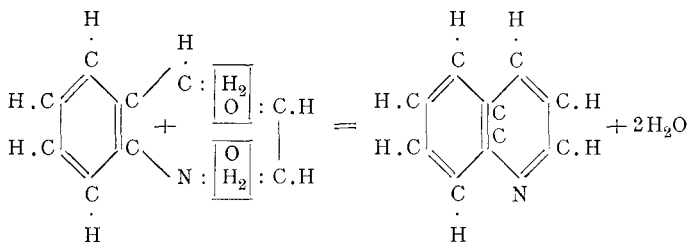
Dr. Victor Kulisch.

Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben  
in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. April 1894.)

Wiewohl die Zahl von Methoden zur synthetischen Darstellung von Chinolin und seiner Derivate eine ziemlich grosse ist, und namentlich der Skraup'schen Synthese, was Ausbeute und Billigkeit der Darstellung betrifft, vor allen der Vorzug gebührt, will ich doch über eine Synthese berichten, die mir durch Condensation von *o*-Toluidin mit Glyoxal durchzuführen gelang, weil ich der Ansicht bin, dass sie wenigstens in theoretischer Beziehung einiges Interesse in Anspruch nehmen dürfte.

Der einfache Vorgang der Reaction, die nur auf einer Wasserabspaltung beruht, lässt sich durch folgende allgemeine Gleichung ausdrücken:



Vermuthlich bildet sich hiebei intermediär durch einmalige Wasserabspaltung zunächst der *o*-Amidozimmtaldehyd, der sich dann weiter, wie bereits Baeyer und Drewsen<sup>1</sup> angaben, zu Chinolin condensirt.

<sup>1</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 16, 2207.

Was nun die Wahl des wasserentziehenden Agens betrifft, so habe ich nach Anwendung der gewöhnlich gebräuchlichen Mittel gefunden, dass wässrige Natronlauge allen anderen vorzuziehen ist. Die Versuche mit concentrirter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sowie mit geschmolzenem  $\text{ZnCl}_2$ , letzteres sowohl in concentrirter alkoholischer Lösung angewendet, als in pulverförmigem Zustande mit den Ausgangsmaterialien im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, gaben zwar kein negatives Resultat, doch war die Ausbeute infolge der reichlichen Harzbildung eine ungünstige und will ich nur jene Operation anführen, welche möglichst gute Resultate lieferte.

20 g Glyoxal<sup>1</sup> werden in einem circa 200 g fassenden Kolben mit 50 g *o*-Toluidin<sup>2</sup> übergossen und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung desselben erwärmt. Hierauf werden 25 g wässriger Natronlauge (1:2) hinzugefügt, der Kolben mit einem Rückflusskühler in Verbindung gesetzt und, um die Reaction vollständig zu Ende zu führen, durch circa  $1\frac{1}{2}$  Stunden im Ölbad auf  $150^\circ$  erwärmt. Den Überschuss an Toluidin habe ich angewendet, um das leichte Verharzen, welches bei molecularen Mengen, sowie bei Glyoxalüberschuss nicht zu vermeiden ist, hintanzuhalten. Nun wird der dunkelbraun gefärbte Kolbeninhalt, der den charakteristischen Chinolingeruch besitzt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und der alkalischen Flüssigkeit das Basengemenge durch Ausschütteln mit Äther vollständig entzogen. Der ätherische Auszug wird behufs Entwässerung mit festem Ätzkali durch mehrere Tage stehen gelassen und der Äther nach dem sorgfältigen Abgiessen durch Destillation aus dem Wasserbade entfernt. Das restirende Gemenge von Chinolin und Toluidin wird der fractionirten Destillation unterworfen und das zwischen  $225^\circ$ — $240^\circ$  übergehende Product, welches noch Spuren von Wasser zurückhält, nach dem Stehenlassen mit geschmolzenem Ätzkali einigemal fractionirt. Nach dreimaliger Destillation

---

<sup>1</sup> Dasselbe habe ich mir nach der von Forcrand (Bull. 41, 240 [1884], Ann. ch. 11, 433 [1881]) angegebenen Methode aus Paraldehyd dargestellt und gereinigt.

<sup>2</sup> Das käufliche reine Toluidin habe ich fractionirt und das zwischen  $196^\circ$ — $198^\circ$  übergehende Product verwendet.

erhält man ein farbloses Öl, das zwischen  $226^{\circ}$  und  $228^{\circ}$  übergeht und den penetranten, charakteristischen Chinolingeruch besitzt. Die Ausbeute an Rohchinolin beträgt circa 35—40% der von der Theorie geforderten Menge.

Zur Identificirung habe ich zunächst aus einer kleinen Menge des reinen Productes das Pikrat dargestellt, indem ich die alkoholische Lösung mit einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzte, worauf sich das schwer lösliche Salz bald ausschied. Der krystallinische Niederschlag aus heissem Alkohol umkrystallisirt, lieferte kleine gelbe Nadeln, die zerrieben und auf einer Thonplatte getrocknet den Schmelzpunkt  $202\text{--}203^{\circ}$  zeigten.

Die Platindoppelverbindung wurde durch Fällung der salzsauren Base mittelst Platinchlorid in der Kälte erzeugt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Die orangerothenen Nadelchen lieferten, mit etwas Alkohol und Äther gewaschen und zwischen doppeltem Filtrirpapier gepresst zur Analyse verwendet, folgendes Resultat:

0.4125 g Platinsalz verloren nach dem Trocknen im Toluolbade 0.0212 g  $\text{H}_2\text{O}$  und hinterliessen nach dem Glühen 0.1141 g Pt.

Daher:

	Berechnet für $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
$2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	5.09	5.13
Pt . . . . .	28.00	27.66

Die Elementaranalyse des zwischen  $226$  und  $228^{\circ}$  übergegangenen Productes gab folgendes Resultat:

0.2355 g Substanz lieferten 0.7212 g  $\text{CO}_2$  und 0.1121 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0.3011 g gaben  $29.6\text{ cm}^3$  N bei  $16^{\circ}$  und  $744.5\text{ mm}$ .

Daher:

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	Gefunden
C . . . . .	83.73	83.52%
H . . . . .	5.42	5.29
N . . . . .	10.86	11.23

Ob es nun möglich ist, mittelst dieser Methode durch Anwendung von  $\alpha$ -Diketonen oder  $\alpha$ -Ketonsäuren, letztere in Form ihrer Ester, statt des Glyoxals zu im Pyridinkern substituirten Chinolinderivaten zu gelangen, werden meine Versuche, womit ich gegenwärtig beschäftigt bin, zeigen und hoffe ich in kurzer Zeit darüber berichten zu können.

---