

0.1561 g Sbst.: 0.3704 g CO₂, 0.0686 g H₂O. — 0.1612 g Sbst.: 6.5 ccm N (18°, 758 mm).

C₁₇H₁₅NO₅. Ber. C 65.18, H 4.83, N 4.47.

Gef. » 64.71, » 4.91, » 4.64.

Äthylierter [*o*-Phthalimido-benzoyl]-malonäthylester,

C₈H₄O₂:N.C₆H₄.C(OC₂H₅):C(CO₂C₂H₅)₂.

Aus dem Natriumsalz des Äthylesters mit Jodäthyl + Aceton im Rohr bei 100° erhältlich. Krystallisiert aus wenig Alkohol in Säulen und schmilzt bei 89—90°.

0.1437 g Sbst.: 0.3461 g CO₂, 0.0691 g H₂O.

C₂₄H₂₃NO₇. Ber. C 65.91, H 5.30.

Gef. » 65.69, » 5.38.

Methylierter [*o*-Phthalimido-benzoyl]-malonäthylester,

C₈H₄O₂:N.C₆H₄.C(OCH₃):C(CO₂C₂H₅)₂,

schießt in kurzen, derben Prismen von rhomboeder-artigem Habitus an und schmilzt bei 104—106°.

0.1441 g Sbst.: 0.3450 g CO₂, 0.0611 g H₂O.

C₂₃H₂₁NO₇. Ber. C 65.25, H 5.00.

Gef. » 65.30, » 4.74.

Beim Kochen des Körpers mit der 5-fachen Menge farbloser Jodwasserstoffsäure entsteht, wie vorausszusehen, unter Verseifung und Reduktion die oben (S. 1498) beschriebene Dicarbonsäure C₁₇H₁₃NO₅ vom Schmp. 248°.

158. S. Gabriel: Zur Kenntnis einiger Chinolin-Abkömmlinge.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. Juli 1918.)

In der voranstehenden Arbeit von Gabriel und Löwenberg ist gezeigt worden, daß [*o*-Phthalimido-benzoyl]-malonester (I.) durch Säuren eine Spaltung zum *o*-Amino-acetophenon (II.) erfährt:

I. C₈H₄O₂:N.C₆H₄.CO.CH(CO₂R)₂.

II. H₂N.C₆H₄.CO.CH₃.

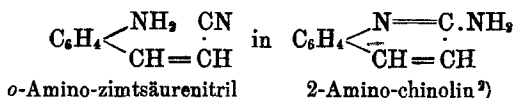
Es wurde jetzt der dem Malonesterderivat (I.) entsprechende Abkömmling (III) des Cyan-essigesters hergestellt, um zu prüfen, ob er bei entsprechender Behandlung ω-Cyan-*o*-amino-acetophenon (IV.) ergeben würde:

III. C₈H₄O₂:N.C₆H₄.CO.CH(CN).CO₂R.

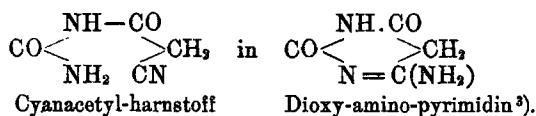
IV. H₂N.C₆H₄.CO.CH₂.CN.

Nun ist in zahlreichen Fällen beobachtet worden, daß bei geeigneter Stellung der Gruppen Cyan und Amido zu einander eine Verschiebung des Wasserstoffs von der Amidogruppe zum Stickstoff des Cyans erfolgt.

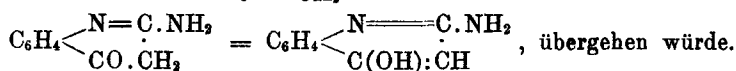
Hier sei beispielsweise erinnert¹⁾ an die Überführbarkeit von



und von



Man konnte also vermuten, daß das erwartete ω -Cyan-o-aminoacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \text{ CN} \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \end{array}$, in 4-Oxy-2-amino-chinolin,



Diese Umwandlung vollzieht sich in der Tat schon bei der Verseifung des Cyanesters (III) mit Hilfe von Säuren.

Behandelt man den Cyanester (III) dagegen mit Alkali, so werden lediglich die Elemente eines Mols Alkali angelagert, und es entsteht das Alkalisalz einer Säure; letztere kann durch geeignete Verfahren ebenfalls in einen Chinolin-Abkömmling übergeführt werden.

Diese Umsetzungen sind im Folgenden beschrieben.

Daran schließen sich bequemere Darstellungen der Körper und einige weitere Umwandlungen derselben.

I. Natrium-cyan-essigester und *o*-Phthalimido-benzoylchlorid.

11 ccm Cyan-essigester in 60 ccm Benzol werden mit 1.6 g Natriumpulver versetzt und, wenn nach etwa 3 Stunden das Metall verschwunden ist, mit 9.3 g *o*-Phthalimido-benzoylchlorid in 30 ccm Benzol vermischt. Das Gemisch wird $\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt, der gelbe Brei

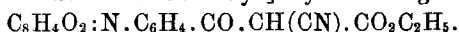
¹⁾ In die Reihe dieser Reaktion gehört auch der Übergang von *o*-Cyan-phenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH.NH}_2 \\ \text{CN} \end{array}$, in 3-Amino-imidazol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{C.NH}_2 \end{array}$, denn das von mir beschriebene *o*-Cyan-phenylhydrazin (B. 36, 805 [1903]) ist, wie man aus den Beobachtungen von Reißert und Grube (B. 42, 3710 [1909]) schließen darf, als Amino-indazol anzusprechen.

²⁾ R. Pschorr, B. 31, 1289 [1898]; C. 1898, II 213.

³⁾ W. Traube, Blst. IV, Spl. 772.

über Nacht stehen gelassen und nun mit viel Wasser geschüttelt¹⁾, wobei er in Lösung geht, während eine farblose Benzolschicht an die Oberfläche steigt. Die gelbe wäßrige Lösung gibt nicht mit Kohlensäure, wohl aber mit Salzsäure eine weiße, allmählich bröckliche Fällung, die aus etwa der 10-fachen Menge siedendem Alkohol in flachen, beiderseitig eingekerbten Nadeln vom Schmp. 178—179° anschießt. Ausbeute 40 g aus 47 g Chlorid (ber. 59 g). Sie sind:

[*o*-Phthalimido-benzoyl]-cyan-essigester,



0.1474 g Sbst.: 0.3556 g CO_2 , 0.0530 g H_2O . — 0.1520 g Sbst.: 10.6 ccm N (23°, 762 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$. Ber. C 66.30, H 3.87, N 7.74.

Gef. » 65.79, » 4.02, » 7.84.

Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Eisenchlorid braunrot gefärbt. Er löst sich leicht in Ammoniak, fixem und kohlensaurem Alkali.

Die Lösung in Ammoniak erstarrt zu einem Brei gelber Prismen des Ammoniumsalzes, das man absaugt, in Wasser löst und mit Silbernitrat versetzt, wobei eine schleimige Fällung entsteht, die beim Erwärmen pulverig wird; dies Silbersalz, $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_5\text{Ag}$, ergab bei der Analyse:

0.5225 g Sbst.: 0.1201 g Ag.

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_5\text{Ag}$. Ber. Ag 23.02. Gef. Ag 22.98.

Wenn man das Silbersalz, in Aceton aufgeschlämmt und mit Jodmethyl im Rohr bei 100° 1½ Stunden schüttelt, entsteht eine aus Alkohol in Säulen oder Krystallkörnern anschießende, bei 173—174° schmelzende Methylverbindung, $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_5(\text{CH}_3)$,

0.1431 g Sbst.: 0.3514 g CO_2 , 0.0578 g H_2O . — 0.1398 g Sbst.: 9.15 ccm N (21°, 763 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$. Ber. C 67.02, H 4.26, N 7.45,

Gef. » 66.97, » 4.49, » 7.42,

deren alkoholische Lösung mit Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wird. Sie ist offenbar keine *C*-Methyl-, sondern eine *O*-Methylverbindung, d. h. nicht $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO}.\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN}).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, sondern $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{C}(\text{OCH}_3):\text{C}(\text{CN}).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, da sie beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure dasselbe Produkt $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$ liefert, welches aus dem Phthalimidobenzoyl-cyanessigester selber hervorgeht (s. S. 1506).

¹⁾ Man kann das gelbe Natriumsalz auch absaugen, auf Ton trocknen in der etwa 25-fachen Menge lauem Wasser lösen, dann mit Salzsäure fällen usw. wie oben.

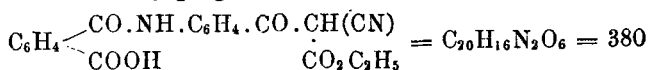
1. Verhalten des [*o*-Phthalimido-benzoyl]-cyan-essigesters gegen Alkali.

Der Ester löst sich in 1 Mol kaltem, normalem Alkali auf, wobei Neutralität eintritt. Fügt man noch ein zweites Mol. Alkali hinzu, so wird die Lösung langsam in der Kälte, schnell in der Wärme neutral. Jetzt ruft Essigsäure nicht mehr eine Fällung des Esters hervor, wohl aber wird die Lösung von Salzsäure gefällt, und zwar entsteht eine meist zunächst harzige Fällung, die aber schnell erstarrt. Letztere löst sich nach dem Auswaschen allmählich in viel siedendem Alkohol und scheidet sich aus ihm nach dem Einengen langsam in mikroskopischen kurzen Prismen resp. Krusten ab, die oberhalb 255° sintern und allmählich unter Rötung und Gasentwicklung gegen 263—265° schmelzen. Der Analyse zufolge haben sie die Formel $C_{20}H_{16}N_2O_6$:

0.1577 g Sbst.: 0.3605 g CO_2 , 0.0563 g H_2O . — 0.1290 g Sbst.: 0.2985 g CO_2 , 0.0467 g H_2O .

$C_{20}H_{16}N_2O_6$. Ber. C 63.16, H 4.21,
Gef. » 62.33, 63.10, » 3.97, 4.02,

sind also durch Aufnahme von 1 H_2O aus dem angewandten Ester $C_{20}H_{14}N_2O_5$ hervorgegangen, mithin durch den Ausdruck:



wiederzugeben.

Sie verhalten sich wie eine zweibasische Säure:

0.4345 g verbr. 22 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (Lackmus), woraus sich ergibt:
Mol.-Gew. 395. Ber. 380.

Das aus dem Natriumsalz erhältliche Silbersalz, $C_{20}H_{14}N_2O_6Ag_2$, ist eine anfangs schleimige, dann pulverige Fällung; es lieferten bei 100° getrocknet:

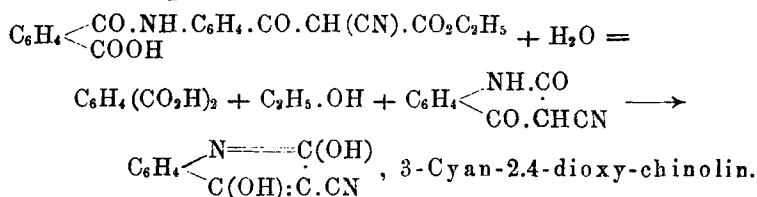
0.4544 g Sbst.: 0.1624 g Ag.
Ber. Ag 36.37. Gef. Ag 35.74.

Die Lösung der Säure färbt sich mit Eisenchlorid kirschrot. Wird die Säure $C_{20}H_{16}N_2O_6$ mit der zehnfachen Menge Eisessig unter Erwärmen schnell gelöst, so scheidet sich schon in der Hitze aus der anfangs gelben Flüssigkeit sehr bald ein Brei farbloser Nadelchen ab; sie werden noch vor völligem Erkalten abfiltriert, sintern von etwa 270° ab, schmelzen unter Schäumen und Rotfärbung wenig über 300° und sind in etwa 20 Th. kochendem Wasser, nur sehr wenig in siedendem Alkohol löslich; diese Lösung wird durch Eisenchlorid rotgelb gefärbt. Der Körper hat die Formel $C_{10}H_8N_2O_2$.

0.1245 g Sbst.: 0.2595 g CO_2 , 0.034 g H_2O . — 0.1258 g Sbst.: 0.2994 g CO_2 , 0.0368 g H_2O . — 0.1980 g Sbst.: 25.8 ccm N (16°, 765 mm).

$C_{10}H_8N_2O_2$. Ber. C 64.52, H 3.23, N 15.05.
Gef. » 64.62, 64.91. » 3.41, 3.25, » 16.06.

Als Nebenprodukt tritt bei der Bildung des Körpers Phthalsäure auf, die beim Erkalten der Mutterlauge ausfällt; man hat also für seine Entstehung den Formelausdruck:



Die Substanz löst sich leicht in Ammoniak und fixem, sowie kohlensaurem Alkali; sie verhält sich wie eine einbasische Säure.

0.7466 g brauchten zur Lösung 39.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Natron unter Anwendung von Lackmus. — 0.3882 g: 20.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

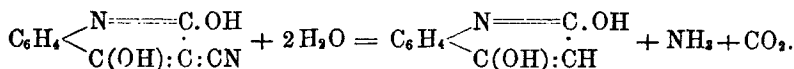
Mol.-Gew. Ber. 186. Gef. 188.6, 188.4.

Das aus dieser Lösung [bereitete Silbersalz, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{AgN}_2\text{O}_2$, ist ein feinpulveriger Niederschlag:

0.6062 g Salz: 0.2262 g Ag.

Ber. Ag 36.85. Gef. Ag 37.32.

Durch 1-stündiges Kochen mit 8 Tln. Jodwasserstoffsäure zweckmäßig unter Zusatz einiger Körnchen Jodphosphonium (zur Entfärbung) verwandelt sich die Cyanverbindung unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure in das bekannte 2.4-Dioxy-chinolin:



Letzteres scheidet sich als citronengelbes Jodid ab, wird abfiltriert und mit dünner Sodalösung gelöst; durch Salzsäure fällt nun die Dioxyverbindung als schneeweißes Krystallpulver aus:

0.1032 g Sbst.: 0.2514 g CO_2 , 0.0386 g H_2O . — 0.1118 g Sbst.: 9 ccm N (16° , 764 mm).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2$. Ber. C 67.08, H 4.39, N 8.70.

Gef. » 66.45, » 4.16, » 9.49.

Die alkoholisch-ammoniakalische Lösung dieses Körpers wird an der Luft allmählich blau; diese bekannte Reaktion tritt schneller ein, wenn man etwas Wasserstoffsuperoxyd zugibt.

Zur Überführung in ein sauerstoffreies Chinolinderivat wurde die Cyanverbindung $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (6 g) mit 14 g Pentachlorphosphor und 30 ccm Phosphoroxychlorid $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflußkühler gekocht, die entstandene Lösung durch Destillation im Vakuum bei 100° vom Oxychlorid befreit, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und die verbliebene bröckliche Masse mit heißer verdünnter Kalilauge behandelt und ausgewaschen. Das Produkt (6.5—7 g) schießt aus

siedendem Alkohol in zarten farblosen Nadeln an, die bei 168—169° schmelzen und der Analyse nach bestehen aus



0.1562 g Sbst.: 0.2024 g AgCl.

$C_{10}H_4Cl_2N_2$. Ber. Cl 31.84. Gef. Cl 32.03.

Läßt man die Einwirkung der Phosphorchloride auf das Cyandioxy-chinolin nur kürzere Zeit (etwa $\frac{1}{2}$ Stunde) andauern, so ist die Chlorierung unvollständig; man kann alsdann dem Reaktionsprodukt nach Vertreibung der Phosphorchloride durch Erhitzen von Kalilauge eine Substanz entziehen und aus dieser Lösung mit Säure als weißes Pulver niederschlagen, das aus viel siedendem Eisessig in gelblichen, flachen Nadeln anschießt, sich in verdünnter Kalilauge löst, mit stärkerer als gelbliches Kaliumsalz wieder ausfällt, bei 280° noch nicht schmilzt und nach der Chlorbestimmung ein 3-Cyan-2-oxy-4-chlor- (oder -2-chlor-4-oxy)-chinolin, $C_6H_4N(OH)(Cl).CN$, darstellt.

0.1254 g Sbst.: 0.1882 g AgCl.

$C_{10}H_5N_2OCl$. Ber. Cl 17.36. Gef. Cl 17.39.

Zur Reduktion resp. Verseifung wurde das Dichlor-cyan-chinolin vom Schmp. 168—169° (3 g) mit 1.5 g rotem Phosphor und 24 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann das Ungelöste nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltriert, gewaschen und mit verdünntem überschüssigem Ammoniak erwärmt, wobei der Phosphor ungelöst blieb; die filtrierte Lösung gab, mit Essigsäure übersättigt, einen krystallinischen Brei (1.2 g), der aus 70 ccm kochendem Eisessig in langen, dünnen Säulen anschoß. Sie schmelzen bei 265° unter Schäumen. Die Substanz löst sich in alkalischen Medien.

0.1441 g Sbst.: 0.3331 g CO_2 , 0.0475 g H_2O . — 0.1259 g Sbst.: 8.3 ccm N (16°, 760 mm).

$C_{10}H_7NO_3$. Ber. C 63.49, H 3.70, N 7.40.

Gef. » 62.90, » 3.66, » 7.71.

Die Säure ist also nach Zusammensetzung und Schmelzpunkt 4-Oxy-chinolin-3-carbonsäure (Kynurensäure), d. h. bei der Verseifung des Cyankörpers durch Jodwasserstoff ist das in Stellung 1 befindliche Chlor durch Wasserstoff, das in 4 befindliche durch Hydroxyl ersetzt worden. Befänden sich OH und H in umgekehrter Stellung, läge also 2-Oxy-chinolin-3-carbonsäure vor, so müßte die Substanz über 310° schmelzen.

II. Spaltung des [1-Phthalimido-benzoyl]-cyan-essigesters mit Säuren.

Man kocht 8 g Ester mit 32 ccm Jodwasserstoffsäure, wobei nach kurzer Zeit Lösung eintritt, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, den man absaugt (12 g) und mit 100 ccm Wasser gelinde erwärmt, wobei ca. 1.5 g Phthalsäure zurückbleiben. Die heiße Lösung wird mit Soda schwach übersättigt und eingeeengt; es scheidet sich eine weiße Fällung aus; abgesogen, schießt sie aus viel kochendem Wasser langsam in langen zarten Nadeln an. Die Substanz besitzt die Formel $C_9H_5N_2O, H_2O$.

0.1735 g Sbst.: 0.3863 g CO_2 , 0.0870 g H_2O . — 0.2012 g Sbst.: 0.4540 g CO_2 , 0.1030 g H_2O . — 0.1222 g Sbst.: 0.2702 g CO_2 , 0.0612 g H_2O . — 0.0790 g Sbst.: 10.8 ccm N (20° , 742 mm).

$C_9H_5N_2O, H_2O$. Ber. C 60.67, H 5.62, N 15.73.
Gef. » 60.73, 61.54, 60.30, » 5.57, 5.69, 5.56, » 15.33.

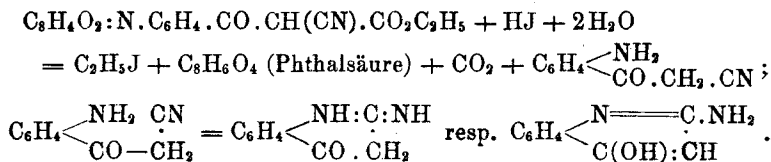
Wasserfrei, d. h. von der Formel $C_9H_5N_2O$, erhält man die Substanz durch Umkrystallisieren aus viel kochendem Alkohol und darauf folgendes starkes Einengen der Lösung; sie scheidet sich alsdann schon beim Kochen in rhomboeder-ähnlichen Krystallen ab.

0.2214 g Sbst.: 0.5478 g CO_2 , 0.1016 g H_2O .
 $C_9H_5N_2O$. Ber. C 67.50, H 5.00.
Gef. » 67.47, » 5.10.

Der Körper schmilzt bei etwa $303-304^\circ$, sintert schon von ca. 285° ab, ist kaum löslich in Benzol, Essigester, Chloroform, wenig in Alkohol, leicht in Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak wie auch Soda beim Einengen gefällt; er löst sich ferner in fixem Alkali. Die salzsaure Lösung gibt mit Platin- und Goldchlorid in Nadeln krystallisierende Doppelsalze; die Lösung in Brom- resp. Jodwasserstoffsäure liefert mit einem Überschuß dieser Säuren Nadeln der entsprechenden Salze; so wurde das Bromhydrat $C_9H_5N_2O, HBr$ in haarfeinen Nadeln erhalten.

0.5824 g Sbst. (bei 100° getr.) gaben 0.4528 g AgBr.
 $C_9H_5N_2OBr$. Ber. Br 33.20. Gef. Br 33.09.

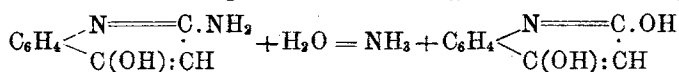
Die Bildung der Verbindung aus dem Phthalimidobenzoyl-cyan-essigester ist durch folgende Formeln wiederzugeben:



Die neue Verbindung ist also als 2-Amino-4-oxychinolin aufzufassen.

Als Nebenprodukt tritt infolge eines Austausches der Amidogruppe gegen Hydroxyl 2.4-Dioxy-chinolin auf; es ist in der Mutterlauge der Aminoverbindung enthalten und daraus durch Eindampfen mit verdünnter Essigsäure abscheidbar.

Ähnlich, nur langsamer als mit Jodwasserstoff, erfolgt die Spaltung der Phthalimidobenzoyl-cyanessigester durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure. Da die Reaktion langsamer verläuft, ist die Menge des Dioxy-chinolins, das nachweislich aus dem Amino-oxy-chinolin durch Kochen mit Halogenwasserstoffsäure gemäß der Gleichung:

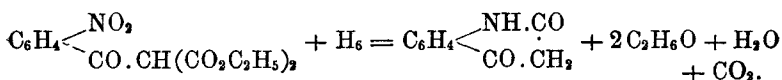


hervorgeht, etwas größer.

III. Anderweitige Darstellung des 2.4-Dioxy- und 2-Amino-4-oxy-chinolins und deren Verhalten.

1) 2.4-Dioxy-chinolin

bereitet man nach Bischoff¹⁾ aus *o*-Nitrobenzoyl-malonester durch Reduktion gemäß der Gleichung:



Allein es ist unvorteilhaft, das von diesem Autor vorgeschlagene Reduktionsmittel Zinn und Salzsäure zu benutzen, weil die Entzinnung des Produkts langwierig ist und nur selten glatt von stattem geht. Viel leichter und schneller erreicht man das Ziel mit Jodwasserstoffsäure²⁾ auf folgendem Wege:

45 g *o*-Nitrobenzoyl-malonester werden portionsweise in ein heißes Gemisch von 180 ccm Jodwasserstoffsäure (D. = 1.70) und 15 g rotem Phosphor eingetragen, wobei man jedesmal die lebhaft entwickelte Kohlensäure und Jodäthyl vor weiterem Zusatz vorübergehen läßt. Das Ganze wird schließlich noch $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Der Kolbeninhalt erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der sich beim Verdünnen mit Wasser vermehrt und samt dem roten Phosphor abfiltriert wird. Aus dem Filtrat wird durch Destillation im Vakuum die Hauptmenge der Jodwasserstoffsäure zurückgewonnen. Dem auf dem Filter verbliebenen Produkt wird durch

¹⁾ Blst. IV, 286.

²⁾ Der höhere Preis dieser Säure kommt insofern nicht in Betracht, als sie größtenteils direkt zurückgewonnen wird, zum andern Teil in das leicht gewinnbare Jodäthyl übergeht und der Rest in den Mutterlaugen mühelos auf Jod verarbeitet werden kann.

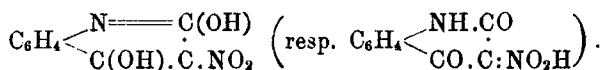
heiße Sodalösung die Dioxybase entzogen und aus der filtrierten Lösung mit Salzsäure als schneeweiße, lockere Krystallmasse gefällt. Ausbeute 21 g, d. h. 90 % der Theorie.

2.4-Dioxy-chinolin und Salpetersäure.

2.4-Dioxy-chinolin wird durch Salpetrigsäure nach Baeyer und Homolka¹⁾ in Chinisatoxim, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH.CO} \\ \text{CO.C:N.OH} \end{matrix}$, übergeführt. Behandelt man diese Isonitrosoverbindung mit Salpetersäure, so wird sie, wie sich zeigte, zur entsprechenden Nitroverbindung oxydiert, die im Folgenden beschrieben ist. Bequemer ist es, dies Nitroprodukt direkt aus dem Dioxy-chinolin herzustellen und zwar wie folgt:

3 g Dioxy-chinolin, in 20 ccm Eisessig aufgeschlämmt, werden auf dem Wasserbade mit 5 ccm Salpetersäure (D. = 1.30) erhitzt, wobei zunächst unter Gelbfärbung klare Lösung eintritt, die aber sehr bald zu einem Brei citronengelber Nadeln erstarrt (6.3 g). Sie sind nur spurenweise in kochendem Alkohol, etwas besser in siedendem Eisessig löslich und schießen daraus in schwefelgelben, flachen, langen Prismen an. Sie verfärben sich von etwa 216—218° an und zersetzen sich bei etwa 225° unter Aufschäumen und Schwärzung. Die Analyse deutet auf:

2.4-Dioxy-3-nitro-chinolin,



0.1192 g Sbst.: 0.2266 g CO₂, 0.0298 g H₂O. — 0.1718 g Sbst.: 0.3342 g CO₂, 0.0470 g H₂O. — 0.1770 g Sbst.: 0.3400 g CO₂, 0.0430 g H₂O. — 0.1515 g Sbst.: 18 ccm N (16°, 750 mm).

C₉H₆N₂O₄. Ber. C 52.42, H 2.91, N 13.59.
Gef. » 51.84, 53.06, 52.38, » 2.78, 3.04, 2.70, » 13.86.

Der Körper zeigt stark saure Eigenschaften; er löst sich leicht in Ammoniak und Alkali; er nimmt 1 Mol NH₃ auf:

0.2576 g Sbst. zeigten, mit Ammoniak freiwillig verdunstet, eine Zunahme von 0.0241 g.

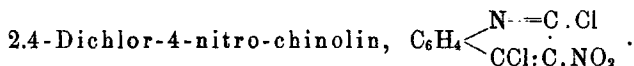
C₉H₆N₂O₄:NH₃. Ber. NH₃ 8.25. Gef. NH₃ 8.31.

Die wäßrige Lösung des gelben Ammoniumsalzes gibt mit Silbernitrat ein Silbersalz in citronengelben Nadelbüscheln, das beim Erhitzen verpufft.

Aus der ammoniakalischen Lösung wird der Nitrokörper nicht durch Essigsäure, wohl aber durch Salzsäure wieder abgeschieden.

¹⁾ Blst. IV, 286.

Dioxy-nitro chinolin (3 g) geht beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid (24 ccm) auf dem Wasserbade unter Schäumen allmählich in Lösung: Nach 2-stündigem Erhitzen destilliert man das überschüssige Chlorid im Vakuum bei 100° ab, erwärmt den Rückstand mit Wasser und dann mit verdünnter, überschüssiger Natronlauge. Das Ungelöste (1.35 g) schießt aus heißem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 102° an; es besteht aus

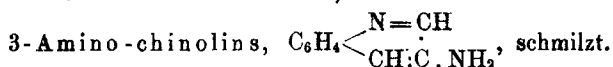


0.1382 g Subst.: 0.1616 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 29.22. Gef. Cl 28.91.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigester und Chloroform, flüchtig mit Wasserdampf, greift heftig die Schleimhäute an, erzeugt schmerzhaftes Brennen auf der Haut und ist im Vakuum unzersetzt destillierbar.

Zur Reduktion werden 2 g Dichlor-nitro-chinolin mit 30 ccm 30-proz. Salzsäure und Zinnschwamm erhitzt, wobei die Substanz schmilzt und dann in Lösung geht. Letztere erstarrt beim Erkalten zu einem gelben Krystallbrei, der abgesogen und in heißem Wasser gelöst wird. Mit Natronlauge übersättigt, gibt die Lösung eine Emulsion; sie wird ausgeäthert; der Äther hinterläßt beim Verdunsten ein schnell erstarrendes Öl (0.35 g), das aus Toluol in Nadeln vom Schmp. 84—85° anschießt, d. i. die Temperatur, bei der nach W. Hobson, Mills und W. H. Watson¹⁾ die meta-stabile Form des erwarteten



2) 2-Amino-4-oxy-chinolin,

dessen Darstellung weiter oben (S. 1506) aus Phthalimidobenzoyl-cyan-essigester geschildert worden ist, kann bequemer auf folgendem Wege bereitet werden:

12.5 g *o*-Nitro-benzoesäure werden mit 16 g Pentachlorphosphor im Siedekolben gemischt und bis zur Verflüssigung erwärmt; dann entfernt man durch etwa 1-stündiges Erhitzen im Vakuum auf 100° das entstandene Phosphoroxychlorid; das hinterbliebene flüssige *o*-Nitro-benzoylchlorid wird mit 30 ccm absolutem Äther vermischt und allmählich in einen Brei von Natrium-cyan-essigester gegossen, den man hergestellt hat durch Versetzen einer Lösung von 3.5 g Natrium in 50 ccm Alkohol mit einem Gemisch von 8.5 ccm

¹⁾ C. 1910, I 2103.

Cyan-essigester und 30 ccm Äther. Es entsteht sofort ein dicker Brei, der unter Rötung dünnflüssig wird. Nach 2-stündigem Stehen wird das Ganze mit Wasser geschüttelt, die klare, wäßrige, rote Schicht vom Äther abgelassen und mit Salzsäure übersättigt: es entsteht eine Emulsion, die allmählich krystallinisch erstarrt (12 g). Aus 5 ccm Alkohol umkrystallisiert, bildet die Verbindung kurze, derbe, schief abgeschnittene Nadeln vom Schmp. 91°; sie ist nach den Analysen:

[o-Nitro-benzoyl]-cyan-essigester, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{CO.CH(CN).CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$.

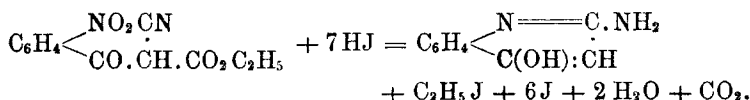
0.2028 g Sbst.: 0.4124 g CO_2 , 0.0714 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$. Ber. C 54.96, H 3.82.

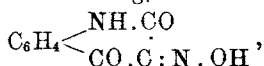
Gef. » 55.46, » 3.91.

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine gelbrote Färbung.

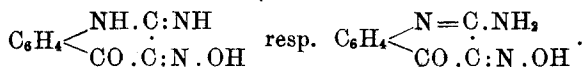
Zur Reduktion und Verseifung trägt man 5 g Cyankörper portionsweise in ein heißes Gemisch von 20 ccm Jodwasserstoffsäure und 2 g rotem Phosphor ein, wobei unter Aufschäumen Jodäthyl und Kohlensäure entweichen. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei, den man absaugt und in warmem Wasser löst, mit etwas Schwefligsäure entfärbt, vom Phosphor abfiltriert und mit Ammoniak übersättigt; beim Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks scheidet sich als weiße Krystallmasse das 2-Amino-4-oxychinolin (1.8 g) aus, dessen Entstehung wie folgt auszudrücken ist:



Ähnlich wie Dioxychinolin durch Behandlung mit Salpetrigsäure in eine Isonitrosoverbindung, das Chinisatoxim,



übergeht, verhält sich das Amino-oxychinolin. Man löst letzteres in verdünnter Salzsäure, verdünnt die Lösung sehr stark und fügt nun etwas mehr als die berechnete Menge Alkalinitrit (1 Mol.) hinzu: es bildet sich sehr bald ein leberfarbener Brei, der aus mikroskopischen Krystallkugeln besteht und vor dem Abfiltrieren zweckmäßig erhitzt wird. Nach dem Trocknen ist er rotbraun bis graugelb; unlöslich in siedendem Eisessig und Benzol. Die Substanz läßt sich nicht umkrystallisieren, doch stimmen die Analysen hinreichend sicher auf ein Imido-chinisatoxim,



0.1186 g Sbst.: 0.2442 g CO₂, 0.0366 g H₂O. — 0.1604 g Sbst.: 0.3330 g CO₂, 0.0554 g H₂O. — 0.0772 g Sbst.: 14.6 ccm N (17°, 768 mm). — 0.1560 g Sbst.: 28.8 ccm N (18°, 761 mm).

C₉H₇N₃O₂. Ber. C 57.14, H 3.70, N 22.22.

Gef. » 56.14, 56.61, » 3.43, 3.84, » 22.23, 21.40.

Der Körper ist zugleich Säure und Base: er gibt mit verdünnter Kalilauge eine blutrote Lösung, aus der durch überschüssige Lauge das Kaliumsalz, C₉H₆N₃O₂K, zinnoberrot ausfällt, das sich beim Erwärmen wieder löst und beim Erkalten in granatroten, seiden-glänzenden Nadeln anschießt:

0.9268 g Sbst.: 0.3072 g KCl.

C₉H₆N₃O₂K. Ber. K 17.18. Gef. K 17.39.

Die wäßrige, blutrote Lösung des Salzes entfärbt sich beim Stehen, wobei das leberbraune Oxim durch die Kohlensäure der Luft wieder abgeschieden wird.

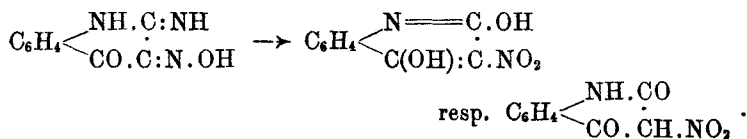
Auch von warmer, starker Salzsäure wird der Nitrosokörper ebenfalls mit blutroter Farbe aufgenommen; die Lösung scheidet beim Erkalten das Chlorhydrat, C₉H₇N₂O₂, HCl, in orangegelben Krystallnadeln ab. Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, ergaben:

0.2430 g Sbst.: 0.1614 g AgCl.

C₉H₈N₃O₂Cl. Ber. Cl 15.74. Gef. Cl 16.42.

Verhalten des Imido-chinisatoxims.

1. Gegen Salpetersäure. Beim Erwärmen des Oxims mit Salpetersäure (D. = 1.34) tritt unter Entwicklung nitröser Gase Lösung ein, aus der sich bald schon in der Hitze citronengelbe Nadeln des oben (S. 1508) beschriebenen Dioxy-nitro-chinolins abscheiden:



2. Gegen Zinn und Salzsäure. Man erwärmt die blutrote Lösung von 3 g Imido-chinisatoxim in 50 ccm 20-proz. Salzsäure mit Zinnschwamm, wobei sehr bald die Farbe in hellgelb umschlägt. Nun werden 20 ccm rauchender Salzsäure zugegeben; das Gemisch erstarrt jetzt zu einem farblosen Krystallbrei, der ein Chlorhydrat, C₉H₈N₂O₂, HCl + H₂O, darstellt. Zur Reinigung wird es in Wasser gelöst, von Spuren Zinn durch Schwefelwasserstoff befreit und dann durch starke Salzsäure wieder gefällt.

0.2720 g Sbst. bei 100° getr.: 0.1748 g AgCl.

C₉H₁₁N₂O₂Cl. Ber. Cl 15.40. Gef. Cl 15.89.

Aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats fällt durch Zusatz von Sodalösung die freie Base $C_9H_8N_2O \cdot H_2O$ in seidenglänzenden Nadeln aus, die sich aus sehr viel kochendem Wasser umkrystallisieren lassen, beim Erhitzen im Capillarrohr allmählich dunkler werden und gegen 300° noch nicht geschmolzen sind. Sehr schwer löslich auch in heißem Alkohol.

0.1164 g Sbst.: 0.2415 g CO_2 , 0.0521 g H_2O . — 0.1570 g Sbst.: 0.3224 g CO_2 , 0.0737 g H_2O . — 0.1134 g Sbst.: 14.3 ccm N (19° , 757 mm).

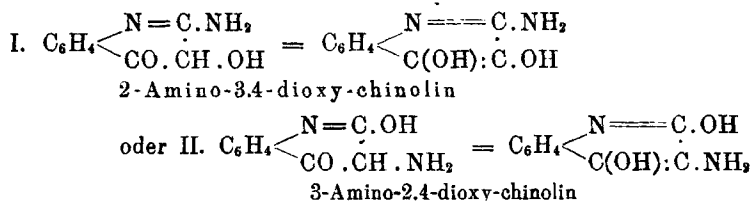
$C_9H_{10}N_2O_3$. Ber. C 55.67, H 5.16, N 14.43.
Gef. » 56.59, 56.01, » 4.97, 5.21, » 14.50.

Die vorliegende Base löst sich auch in fixem Alkali.

Sie entsteht aus dem Imido-chinisatoxim nach folgender Gleichung:



mithin ist es fraglich, welches der beiden in den Seitenketten vorhandenen Stickstoffatome abgespalten ist, d. h. ob die Formel:



zu wählen ist.

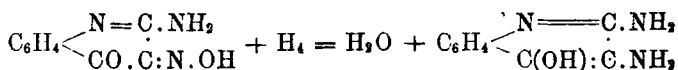
Mir scheint die erste den Vorzug zu verdienen, da eine andere Verbindung, welche höchstwahrscheinlich der Formel II entspricht, weiter unten (S. 1514) beschrieben wird.

3. Reduktion mit Jodwasserstoffsäure: Sie läßt sich so leiten, daß nicht wie bei der vorherigen Reduktion der Stickstoff teilweise abgespalten wird, sondern völlig erhalten bleibt. Man verfährt wie folgt: Imino-chinisatoxim wird mit Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) verrieben, wobei Selbsterwärmung und tiefe Braunfärbung eintritt; letztere wird durch Einrühren von gepulvertem Jodphosphonium zum Verschwinden gebracht, wobei ein fast farbloser Brei eines Jodhydrats entsteht. Man saugt ihn auf Pulvergaze oder Glaswolle ab, löst ihn in kaltem Wasser, fügt Sodalösung nahezu bis zur Neutralität hinzu, filtriert von abgeschiedenen Flocken schnell ab und versetzt mit Ammoniak in geringem Überschuß, wonach sich eine neue Base in langen, abgeflachten Nadeln abscheidet. Über Schwefelsäure getrocknet, ergab sie:

0.1108 g Sbst.: 0.2490 g CO_2 , 0.0556 g H_2O . — 0.1528 g Sbst.: 31.4 ccm N (17° , 762 mm).

$C_9H_9N_2O$. Ber. C 61.70, H 5.14, N 24.00.
Gef. » 61.31, » 5.58, » 23.97.

Die Substanz ist also nach der Gleichung:



entstanden und als

2.3-Diamino-4-oxy-chinolin

zu bezeichnen.

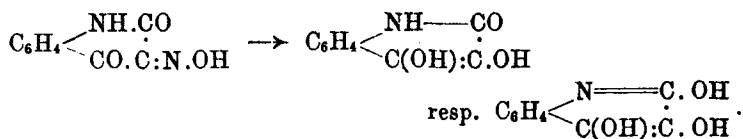
Die Base wird von Wasser spurenweise gelöst, und diese Lösung reduziert Silbernitrat. Sie löst sich in fixem Alkali, nicht in verdünntem Ammoniak, und ist, wie erwartet, zweisäurig: so fällt aus der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure durch Zusatz rauchender Säure ein Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$, in Drusen zugespitzter Nadelchen aus, die über Kalk getrocknet ergaben:

0.1526 g Sbst.: 0.1748 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OCl}_2$. Ber. Cl 28.63. Gef. Cl 28.32.

Die Reduktion des Chinisatoxims

mit Zinn und Salzsäure haben bereits Baeyer und Homalka¹⁾ ausgeführt und dabei unter Abspaltung des einen der beiden Stickstoffatome das 3.4-Dioxy-carbostyryl erhalten:



Ich habe versucht, die Reduktion so zu leiten, daß beide Stickstoffatome in der Verbindung erhalten bleiben.

Zu dem Zweck werden 1 g feinverteiltes Chinisatoxim²⁾ und 35 ccm 20-proz. Salzsäure und Zinnschwamm in einer Stöpselflasche unter Kühlung geschüttelt, wo sehr bald unter Entfärbung ein farbloser Brei entsteht. Er wird abgesogen, mit Wasser verrührt, die Lösung abfiltriert, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, vom Schwefelzinn befreit und mit rauchender Salzsäure vermischt. Es entsteht ein Brei zarter, farbloser Nadeln eines Chlorhydrats, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$, H_2O .

0.1904 g Sbst. (vakuumtrocken): 0.1180 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 15.40. Gef. Cl 15.32.

Die Lösung des Salzes, das noch nicht bei 285° schmilzt, gibt auf Zusatz von Kaliumacetatlösung einen Brei farbloser, mikroskopischer Nadelchen, deren Analyse auf die Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ stimmt:

¹⁾ Beilstein, IV 286.

²⁾ Man benutzt zweckmäßig rohes, aus Dioxy-chinolin und Salpetrigsäure hergestelltes, feuchtes Produkt, ohne es vorher umzukristallisieren.

0.1234 g Sbst.: 0.2508 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.1550 g Sbst.: 0.3182 g CO₂, 0.0706 g H₂O.

C₉H₁₀N₂O₃. Ber. C 55.67, H 5.15.
Gef. » 55.25, 55.99, » 5.28, 5.06.

Die Base muß im Vakuum getrocknet werden; bei 100° und beim längeren Stehen im Exsiccator färbt sie sich nämlich dunkelgrau und schließlich schiefergrau bis schwarz. In Wasser ist sie spurenweise löslich; diese Lösung reduziert beim Erwärmen Silbernitrat. Die Base ist bei 280° noch nicht geschmolzen.

Nach ihrer Entstehung liegt

2.4-Dioxy-3-amino-chinolin, C₆H₄ $\begin{matrix} \text{N}=\text{C}.\text{OH} \\ \text{C}(\text{OH})\text{:C}.\text{NH}_2 \end{matrix}$, vor.

In Ammoniak löst es sich leicht; diese Lösung nimmt alsdann sehr bald Blaufärbung an und überzieht sich mit einem kupferfarbenen Häutchen: der Körper ist also von der oben (S. 1512) beschriebenen isomeren Base verschieden, denn diese wird durch Ammoniak gefällt und gibt damit keine Färbung.

Dieselbe Base wird erhalten, wenn man Chinisatoxim mit Jodwasserstoffsäure verrührt und die unter Selbsterwärmung entstandene braune Flüssigkeit durch gepulvertes Jodphosphonium entfärbt. Dabei entsteht ein farbloser Brei des Jodhydrats, C₉H₈N₂O₂, HJ, H₂O, den man absaugt, in Wasser löst und mit starker Jodwasserstoffsäure in farblosen Nadeln wieder ausfällt:

0.4840 g Sbst. (bei 70° getr.): 0.3505 g AgJ.

C₉H₁₀N₂O₃J. Ber. J 39.44. Gef. J 39.14.

Sowohl das Chlor- wie das Jodhydrat werden durch Wasser teilweise hydrolysiert unter Abscheidung der Base. Auch aus dem oben beschriebenen 2.4-Dioxy-3-nitro-chinolin kann dieselbe Base durch Aufkochen mit Zinn und Salzsäure gewonnen werden; sie scheidet sich aus der entstandenen Lösung beim Erkalten als Salz ab, das man absaugt und in Wasser löst. Die Lösung gibt nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff auf Zusatz von starker Salzsäure das bereits oben beschriebene Chlorhydrat, C₉H₈N₂O₂, H₂O, HCl:

0.3402 g Sbst.: 0.2042 g AgCl.

Ber. Cl 15.40. Gef. Cl 14.87.

Das Acetylprodukt der Base, C₉H₇N₂O₂(COCH₃), wird erhalten, wenn man das Chlorhydrat mit Essigsäure-anhydrid und Kaliumacetat auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Wasser vermischt und erkalten läßt; die Substanz scheidet sich aus der mit Tierkohle entfärbten Lösung sehr langsam in stach-

ligen Kugeln aus, die sich oberhalb 200° unter Verfärbung zersetzen und bei 285° noch nicht geschmolzen sind:

0.1618 g Subst.: 0.3544 g CO₂, 0.0658 g H₂O.

C₁₁H₁₀N₂O₃. Ber. C 60.54, H 4.59.

Gef. » 59.92, » 4.58.

Hrn. cand. Arthur Thieme habe ich für geschickte und unermüdliche Mitarbeit bestens zu danken.

154. Håkan Sandqvist und A. Hagelin: Mono- und Dichlor-phenanthrene.

(Eingegangen am 21. Juni 1918.)

Theoretisches.

Von den fünf möglichen Monochlor-phenanthrenen sind bisher nur zwei bekannt: nämlich das von Sandqvist¹⁾ aus Phenanthren-3-sulfochlorid dargestellte 3-Chlor-phenanthren und das von demselben²⁾ durch Abspaltung der Sulfogruppe der 1-10-Chlorphenanthren-3(6)-sulfosäure³⁾ erhaltene 10-Chlor-phenanthren. Wir haben unsere früher⁴⁾ erwähnten Versuche, diesen Körper direkt aus Phenanthren darzustellen, fortgesetzt und sind zu verhältnismäßig guten Ausbeuten an reinem 10-Chlor-phenanthren gelangt, worüber wir hier zu berichten wünschen.

Von den 25 möglichen Dichlor-phenanthrenen sind jetzt drei bekannt.

Schmidt⁵⁾ und Mitarbeiter haben in verschiedener Weise 9.10-Dichlor-phenanthren vom Schmp. 160—161° erhalten, dessen Konstitution aus der Darstellung aus 9.10-Brom-nitro-phenanthren hervorgeht. Als Konstitutionsbeweis führen sie auch an, daß bei der Oxydation mit Chromsäure kein Chlor-phenanthrenchinon entstand. Sie

¹⁾ A. 369, 116 [1909]; Arkiv för kemi, mineralogi och geologi, Stockholm 4, Nr. 33, S. 44 [1912].

²⁾ Ebenda 7, Nr. 2, S. 13 [1917].

³⁾ I- bedeutet, daß die Substanz dieselbe Konstitution hat wie die durch Sulfonierung von 10-Brom-phenanthren (A. 398, 125 [1913]; Arkiv för kemi 5, Nr. 5 [1913]) erhaltene 10-Brom-phenanthren-3(6)-sulfosäure; II-, daß sie die Konstitution der durch Bromierung von Phenanthren-3-sulfosäure (Arkiv för kemi 6, Nr. 13 [1917]) entstandenen 10-Brom-phenanthren-3(6)-sulfosäure besitzt.

⁴⁾ Arkiv för kemi 7, Nr. 2, S. 14 [1917].

⁵⁾ B. 37, 4402 [1904]; 39, 3893 [1906].