

Über ein neues Dimethoxychinolin.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt**.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1887.)

Besondere Gründe, die ich in einer demnächst vorzulegenden Arbeit über das Papaverin darzulegen mir vorbehalte, lassen es mir wahrscheinlich erscheinen, dass jene beiden Methoxygruppen, deren relative Stellung zur vollständigen Aufklärung der Constitution dieses Alkaloids noch zu ermitteln erübrigt, die aber gewiss dem Benzolreste des Chinolins angehören, benachbart sind, und dass sie die Plätze (1' 2') oder (2' 3') einnehmen, wenn, wie üblich, dem Stickstoff (1) zukommt. Obwohl ich der Lösung dieserstellungsfrage auch in anderer Weise nahegetreten bin, glaubte ich doch den Versuch machen zu sollen, synthetisch ein Dimethoxychinolin mit benachbarten Methoxylen darzustellen. Solcher Dimethoxychinoline sind nach der Theorie drei Isomere möglich; wäre es mir gelungen, gerade dasjenige zu erhalten, zu welchem ich auch durch Spaltung des Papaveraldins ¹ mit Ätzkali gelangt bin, so wäre vorerst die Richtigkeit der ausgesprochenen Vermuthung, dass die beiden fraglichen Methoxyle im Papaverin benachbart sind, erwiesen gewesen, und auch die Ermittlung ihrer Stellung zum Stickstoff erleichtert worden.

Leider ist dies aber nicht der Fall gewesen, das neue, nachstehend zu beschreibende Dimethoxychinolin, ist nicht identisch mit jenem aus Papaverin, womit selbstverständlich aber nicht die Unrichtigkeit meiner Vermuthung ausgesprochen ist. Ich habe dasselbe daher aber vorläufig nicht eingehender untersucht, und will nur die Beobachtungen, welche ich zur Prüfung

¹ Monatshefte für Chemie.

seiner Identität oder Verschiedenheit mit jenem aus Papaverin gemacht habe, in Kürze mittheilen.

Als Ausgangsmateriale diente mir Veratrumsäure $C_6H_3(COOH)(OCH_3)(OCH_3) = (1:3:4)$, die ich durch Methylierung und nachfolgender Oxydation mit übermangansaurem Kalium aus Eugenol erhalten hatte. Die Veratrumsäure wurde nach der Vorschrift von Tiemann und Matsumoto¹ nitrirt und von den gleichzeitig entstehenden anderen Nitroverbindungen getrennt. Die so rein erhaltene Nitroveratrumsäure verhielt sich ganz so, wie es die beiden genannten Chemiker beschrieben haben. Sie wurde nun mit Zinn und Salzsäure reducirt und das gebildete Zinndoppelsalz der Amidoveratrumsäure direct, da die Salzsäureverbindung und noch mehr die freie Säure äusserst unbeständig sind, mit Glycerin nach Skraup's Methode condensirt.

31 Grm. des Zinndoppelsalzes, entsprechend 14.5 Grm. Amidosäure, 6 Grm. Nitrobenzol, 20 Grm. Glycerin und 22 Grm. concentrirter Schwefelsäure wurden im Ölbade am Rückflusskühler erhitzt. Bei 170° tritt die Reaction ein, die Masse färbt sich braun; nach einstündigem Erhitzen wird in Wasser gegossen und von nicht unbeträchtlichen Mengen eines sich ausscheidenden braunen Niederschlages abfiltrirt. Das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff von Zinn vollständig befreit und der Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit durch Kochen ausgetrieben. Der sauren Lösung entzog Äther nur geringe Mengen schmieriger Substanz. Es wurde nun mit kohlensaurem Kalium alkalisch gemacht und wieder mit Äther geschüttelt. Die wässrige Lösung war nun roth, die ätherische hellgelb gefärbt und überdies hatte sich eine in beiden Flüssigkeiten unlösliche braune Schmiere ausgeschieden. Der Äther wurde klar abgezogen und abdestillirt, er hinterliess ein dunkelgelb gefärbtes, brennend schmeckendes Öl, dessen Geruch an jenen des Chinolins erinnert; es dunkelt beim Stehen an der Luft nach. Aus der braunen Schmiere und ebenso aus dem oben erwähnten, stark zinnhaltigen braunen Niederschlage habe ich auf keine Weise brauchbare Producte isoliren können.

¹ Ber. d. d. chem. Gesellsch. IX. S. 938.

Das erhaltene Öl ist, wie ich vorgreifend mittheilen will, in der That ein Dimethoxylechinolin; die Ausbeute daran war eine sehr mässige. Bei der Condensation der Amidoveratrumsäure mit Glycerin wird also die Carboxylgruppe abgespalten.

Da es mir hauptsächlich darum zu thun war, zu constatiren, ob die erhaltene Base identisch oder isomer mit jener aus dem Papaverin ist, habe ich von der Bestimmung des Siedepunktes und von einer Reinigung durch Destillation abgesehen, die bei der geringen verfügbaren Menge wohl mit empfindlichen Verlusten verbunden gewesen wäre, umsomehr als der Siedepunkt kaum zur Entscheidung der offenen Frage etwas beigetragen hätte, da ja die isomeren Dimethoxylechinoline bei nahezu derselben Temperatur sieden dürften.

Das basische Öl wurde daher in verdünnter Salzsäure gelöst, von der es mit der grössten Leichtigkeit aufgenommen wird. Es wird zur Krystallisation eingedampft, wodurch weisse feine Nadeln des Hydrochlorats zur Ausscheidung kommen. Dieselben zerfliessen nicht an der Luft, sind aber in Wasser sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol, so dass sie zur Reinigung daraus umkrystallisirt werden können. Die aus Wasser erhaltenen Krystalle enthalten Krystallwasser, das bei 110° leicht ausgetrieben wird.

0.4325 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0.2824 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2HCl$
HCl. . . .	16.60	16.18

I. 0.4468 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 110° 0.0324 Grm. Wasser.

II. 0.4738 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 110° 0.0363 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2HCl + H_2O$
	I	II	
H ₂ O. . . .	7.47	7.66	7.39

Versetzt man eine wässrige Lösung des salzsauren Dimethoxylchinolins mit Platinchlorid, so entsteht ein hellgelber pulveriger Niederschlag, der in Wasser nicht allzuschwer löslich ist, und daraus in sehr feinen mikroskopischen, zu Rosetten angeordneten Nadeln beim Erkalten ausfällt, welche die Zusammensetzung des Platinchloriddoppelsalzes zeigten.

0·3330 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0·4054 Grm. Kohlensäure, 0·926 Grm. Wasser und 0·0824 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{HCl})\text{PtCl}_4$
C	33·20	33·57
H	3·09	3·06
Pt	24·68	24·69

Das lufttrockene Salz verlor bei 110° eine nicht ganz Einem Äquivalent Krystallwasser entsprechende Menge Wassers. 0·3392 Grm. Substanz verlor 0·0062 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{HCl})\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$
H_2O	1·83	2·24

Die Pikrinsäureverbindung der neuen Base wird erhalten durch Vermischen von Pikrinsäure und Base in alkoholischer Lösung oder durch Fällung des Chlorhydrates mit pikrinsaurem Ammoniak in wässriger Lösung. Es ist ein voluminöser citronengelber Niederschlag, der in Alkohol ziemlich schwer löslich ist, aber aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt werden kann. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in zarten Nadelchen aus, die abfiltrirt und getrocknet, eine glänzende verfilzte Masse darstellen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 257°, und beim Schmelzen zeigt sich stürmische Zersetzung; schon bei 235° fängt die Substanz an, sich allmählig zu schwärzen.

0·4809 Grm. Substanz gaben 0·0865 Grm. Kohlensäure und 0·1528 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2C_6H_2(NO_2)_3OH$
C....	48·18	48·80
H....	3·53	3·35

Das Chromat wird erhalten durch Versetzen des salzsauren Salzes der Base mit Kaliumbichromat. Es fällt in Form eines hellgelben Niederschlages nieder, der abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird, aus dem es sich beim Erkalten als hellgelber krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Unter dem Mikroskope erkennt man schöne, rosettenartig angeordnete Spiesse oder auch gewundene und vielfach verzweigte Nadeln. Beim Stehen an der Luft und am Lichte werden dieselben dunkler und missfärbig und verlieren ihren Glanz.

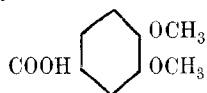
0·2980 Grm. Substanz gaben 0·0771 Grm. Chromoxyd.

In 100 Theilen:

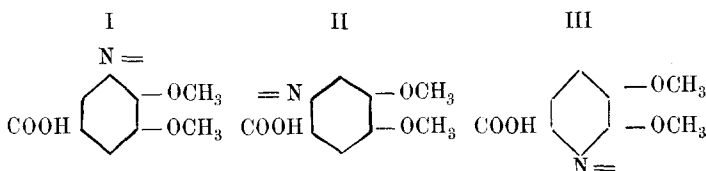
	Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2)_2H_2Cr_2O_7$
CrO_3	34·23	33·60

Über die Stellung der beiden benachbarten $-OCH_3$ -Gruppen zum Stickstoff ist Sicheres aus Vorliegendem nicht zu schliessen, da die Stellung der NO_2 -Gruppe in der Nitroveratrumsäure nicht bekannt ist.

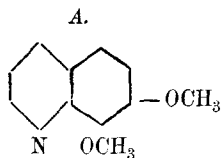
Die Veratrumsäure



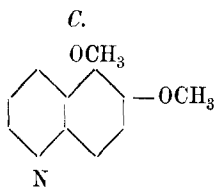
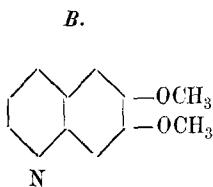
kann drei von einander verschiedene Mononitro-, respective Amidoverbindungen liefern:



Die den Formeln I und III entsprechenden Amidosäuren können nur je ein Chinolinderivat durch Condensation mit Glycerin bilden, weil die NH_2 -Gruppe in ihnen in der Orthostellung zu einem Methoxyl sich befindet. Unter der Voraussetzung, dass unter allen Umständen das CO_2 der Carboxylgruppe vor Eintritt der Condensation oder während derselben weggeht, müssten diese beiden isomeren Amidosäuren das identische Dimethoxychinolin liefern.



Die der Formel II entsprechende Amidoveratrumsäure hingegen kann unter der gleichen Voraussetzung zu zwei von einander verschiedenen Dimethoxychinolinen führen.



Es könnte demnach aus der Nitroveratrumsäure mit unbekannter Stellung der Nitrogruppe jedes der drei überhaupt von der Theorie vorausgesehenen Dimethoxychinoline entstanden sein.

Nach den bisher bei der Glycerincondensation mit aromatischen Säuren gemachten Erfahrungen ist aber eine Abspaltung von CO_2 vor, während oder nach der Reaction nicht zu erwarten, so dass, da die Bildung einer Benzocarbonsäure im vorliegenden Falle auch in untergeordneter Quantität nicht nachgewiesen werden konnte, die Vermuthung nahe liegt, die Kohlensäureabspaltung habe ihre Ursache darin, dass die Ringschliessung des Pyridinkernes dort vor sich geht, wo die Carboxylgruppe ausgelöst wird. Wenn diese Vermuthung richtig ist, so müsste in der Nitroveratrumsäure die NO_2 -Gruppe eine

Orthostellung zur COOH -Gruppe einnehmen, das heisst, sie müsste nach Formel II oder III zusammengesetzt sein. Unter diesen beiden Formeln wäre dann III die wahrscheinlichere, weil unter Zugrundelegung derselben eine Chinolinbildung nur unter Austreibung von CO_2 stattfinden kann. In diesem Falle würde dem beschriebenen neuen Körper die Formel A zugesprochen werden müssen. Allerdings ist der Einwurf, dass die CO_2 -Gruppe schon vor der Reaction unter dem Einflusse der hohen Temperatur und der Schwefelsäure ausgetrieben werden könne, nicht zu entkräften.
