

368. E. Besthorn und J. Ibele:
Zur Kenntniss der Chinaldinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. Juni 1906.)

Wir sehen uns veranlasst, eine genaue Beschreibung unseres Verfahrens zur Darstellung der Chinaldinsäure¹⁾ und des Chinaldinsäure-chlorides²⁾ zu geben, einmal, um diese interessanten Verbindungen leichter zugänglich zu machen, dann aber auch, um den Widersprüchen zu begegnen, die zwischen den Befunden H. Meyer's³⁾ und den unserigen betreffs dieser beiden Körper zu Tage getreten sind. Gleichzeitig werden wir auch des Chinaldinsäuremethylesters und des Chinaldinsäureamids Erwähnung thun, da wir bei diesen beiden Körpern abweichende Schmelzpunkte gegenüber den von H. Meyer angegebenen gefunden haben. Schliesslich soll noch die Nitrirung der Chinaldinsäure beschrieben werden.

Chinaldinsäure.

Koenigs⁴⁾ hat gefunden, dass sich die Methylol-Verbindungen des Chinaldins mit Salpetersäure sehr leicht zu Chinaldinsäure oxydiren lassen. Diese Beobachtung haben wir benutzt, um das folgende Verfahren zur Darstellung der Chinaldinsäure auszuarbeiten:

20 g reines Chinaldin (Kahlbaum) und 30 g käuflicher, ca. 40-prozentiger Formaldehyd wurden in einer geschlossenen Röhre 48 Stunden im kochenden Wasserbade erwärmt. Beim Oeffnen der erkalteten Röhre zeigte sich kein Druck. Der dickflüssige, braun gefärbte Röhreninhalt wurde mit Alkohol aus der Röhre herausgelöst und so lange im Dampfstrome destillirt, bis im Destillat kein Chinaldin mehr nachzuweisen war (eine Probe des Destillates darf mit concentrirter Natronlauge keine Trübung mehr geben). Der zurückbleibende, ölige Rückstand, welcher aus Methylolverbindungen des Chinaldins besteht, wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade so gut wie möglich vom beigemischten Wasser befreit — er wog 29 g. Die 29 g Rohöl wurden in 450 ccm reiner Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) gelöst und diese Lösung auf zwei geräumige Rundkolben vertheilt. Durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade wurde in den beiden Kolben die Reaction eingeleitet, die dann sehr lebhaft, unter Entwickelung von Strömen rother Dämpfe, von Statten ging. Nachdem die stürmische, aber gefahrlos verlaufende Reaction vorüber war, wurden die Flüssigkeiten in einem Kolben vereinigt und auf dem Wasserbade noch so lange erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr

¹⁾ Diese Berichte 37, 1236 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 38, 2127 [1905].

³⁾ Monatsh. für Chem. 1904, 1198 und diese Berichte 38, 2488 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte 32, 229 [1899].

entwischen und bis eine Probe, nach dem Verdünnen mit Wasser, mit überschüssiger Sodalösung versetzt, ziemlich klar blieb, was in der Regel nach 8—10-stündigem Erhitzen der Fall war. Hierauf wurde die salpetersaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft¹⁾. Der trockne, braunrothe, krystallinische Salzrückstand (salpetersaure Chinaldinsäure) wurde mit ziemlich viel Wasser in der Wärme behandelt. Dabei ging alles in Lösung, bis auf eine geringe Menge rothbraun gefärbten Harzes. Von letzterem wurde abfiltrirt und das hellbraun gefärbte Filtrat über freier Flamme ziemlich stark eingedampft (auf 100 ccm ca.). Dann wurden 150 ccm concentrirter, reiner Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) zugegeben und unter Umrühren schnell erkalten lassen.

Auf diese Weise erhielt man einen dicken Krystallbrei des in Salpetersäure schwer löslichen salpetersauren Salzes der Chinaldinsäure. Durch Absaugen und Waschen mit verdünnter Salpetersäure (1:1) wird das Salz fast rein weiss erhalten. Dieses Salz wurde in einer Schale in Wasser suspendirt, durch Zugeben von Ammoniak in geringem Ueberschuss in Lösung gebracht und die Lösung auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne verdampft. Der trockne Salzrückstand, bestehend aus chinaldinsaurem und salpetersaurem Ammonium wurde in Wasser gelöst, bis zur schwach sauren Reaction mit Essigsäure angesäuert und dann in der Wärme eine Lösung von essigsaurem Blei (1:5) zugegeben. Das chinaldinsaure Blei fällt als voluminöser, weisser Niederschlag aus, der bei weiterem Erwärmten bald dicht wird und sich sehr gut absaugen lässt.

In der Regel waren zum vollständigen Ausfällen der Chinaldinsäure etwa 100 ccm einer essigsauren Bleilösung (1:5) nöthig. Das chinaldinsaure Blei wurde abgesaugt und mit warmem Wasser, in dem es so gut wie unlöslich ist, gründlich gewaschen.

Hierauf wurde es in Wasser suspendirt und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Schwefelblei kochten wir 5—6 Mal mit Wasser aus, da es die Chinaldinsäure hartnäckig zurückhält. Man kann übrigens die Extraction des Schwefelbleis als beendigt betrachten, wenn das Filtrat davon mit Eisenvitriollösung (Reaction auf Chinaldinsäure) keine Rothfärbung mehr giebt. Die vereinigten Filtrate vom Schwefelblei werden auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft — Ausbeute an Rohsäure 18 g. — Durch Umkristallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhielten wir 16 g reine (wasserfreie) Säure vom Schmp. 156° (unter beginnender Zersetzung).

Chinaldinsäurechlorid.

Unsere Mittheilung über die Darstellung dieser Verbindung (diese Berichte 38, 2127) müssen wir insofern ergänzen, als es nach den dort gemachten Angaben in der Regel nicht gelingen mag, ein Chinaldinsäurechlorid von den von uns angegebenen Eigenschaften zu

¹⁾ Es darf mit Salpetersäure nicht gekocht werden, wie es H. Meyer gethan hat. Daher erklären sich auch die schlechten Ausbeuten an Chinaldinsäure, welche H. Meyer erhalten hat.

erhalten. Wir haben zur Darstellung von unserem Chinaldinsäurechlorid ein Thionylchlorid verwendet, welches schon ein oder mehrere Male zur Chinaldinsäure-Darstellung gebraucht und durch Abdestilliren wiedergewonnen war. Lässt man frisches Thionylchlorid (Kahlbaum) auf Chinaldinsäure einwirken, so verläuft die Reaction ganz anders, als bei Verwendung eines schon einmal gebrauchten und wieder abdestillirten Thionylchlorids. In diesem Falle geht die Chinaldinsäure nicht in Lösung und man erhält ein Reactionsproduct, das sich — wie auch H. Meyer¹⁾ gefunden hat — kaum oder garnicht in organischen Solventien löst²⁾. Wir versuhren bei der Darstellung des Chinaldinsäurechlorids demnach folgendermaassen:

Das zur Reaction verwendete Thionylchlorid stellten wir dar, indem wir etwa 10 ccm frisches Thionylchlorid (Kahlbaum) auf 1 g Chinaldinsäure in einem Rundkölbchen mit eingeschliffenem Rückflussrohr so lange bei Wasserbadtemperatur einwirken liessen, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entwichen.

Hierauf wurde von dem Kölbchen das Rückflussrohr entfernt, und statt dessen ein eingeschliffenes Rohr aufgesetzt, welches in einer Höhe von etwa 20 cm über dem Schliff abwärts gebogen war. Der abwärts gebogene Schenkel stand mit einem Kühler in Verbindung. Das Kölbchen wurde nun in ein auf 130° erhitze Oelbad gebracht und das überschüssige Thionylchlorid bei gewöhnlichem Atmosphärendruck abdestillirt.

Von diesem Destillat wurden 8 ccm auf 1 g frischer Chinaldinsäure in gleicher Weise, wie oben geschildert, einwirken lassen. Die Chinaldinsäure geht beim Uebergießen mit diesem Thionylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur ohne Erwärmung in Lösung, um gleich darauf zu einem Brei von Krystallen zu erstarren, welcher meist eine violette Färbung zeigt. Wird nun dieser Krystallbrei auf dem Wasserbade erwärmt, so löst er sich nach kurzer Zeit vollständig auf, indem Ströme von Salzsäuredämpfen entweichen. Sobald die Salzsäureentwicklung beendet ist, was gewöhnlich nach Verlauf einer 1/4 Stunde der Fall war, wird das Rohr mit abwärts gebogenen Schenkeln aufgesetzt, das Kölbchen in das auf 130° erhitze Oelbad gebracht und das Thionylchlorid abdestillirt. Der Destillationsrückstand wird durch mehrstündiges Verweilen im Vacuumexsiccator über zerstossenem Aetzkali vollkommen von Thionylchlorid befreit und es hinterbleibt ein röthlich gefärbter Krystallkuchen von rohem Chinaldinsäurechlorid. Beim Behandeln mit trocknem Aether geht derselbe bis auf wenig rothe, unlösliche Flocken leicht in Lösung und nach dem Filtriren und Verdampfen der Aetherlösung krystallisiert das Chinaldinsäurechlorid in schönen, flachen Nadeln vom Schmp. 97—98° aus. Die Analyse eines aus Ligroin umkrystallisierten Präparates ergab folgendes Resultat:

¹⁾ Diese Berichte 38, 2488 [1905] und Monatsh. für Chem. 1904, 1199.

²⁾ Wir vermuthen, dass in diesem Reactionsproduct das salzaure Salz des Chinaldinsäureadehyds vorliegt.

0.1874 g Sbst.: 0.4296 g CO₂, 0.0540 g H₂O. — 0.1942 g Sbst.: 13.8 ccm N (21°, 713 mm). — 0.1816 g Sbst.: 0.1344 g AgCl.

C₁₀H₆NOCl. Ber. C 62.66, H 3.13, N 7.31, Cl 18.54.

Gef. » 62.52, » 3.20, » 7.58, » 18.30.

Die Verbindung ist in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Beim Aufbewahren verändert sie sich rasch und löst sich dann nicht mehr klar in den genannten Solventien auf. Lässt man das Säurechlorid längere Zeit mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wird daraus Chinaldinsäure regeneriert. Um den Körper weiter als richtiges Säurechlorid zu charakterisiren, haben wir daraus noch den Methylester und aus diesem das Amid der Chinaldinsäure dargestellt.

Chinaldinsäuremethylester.

Aus 1 g Chinaldinsäure wurde das Chlorid dargestellt, und der im Vacuum vom Thionylchlorid befreite Krystallkuchen mit Methylalkohol übergossen. Dabei trat lebhafte Erwärmung ein und es ging fast alles in Lösung. Zur vollständigen Lösung wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand in kaltem Wasser aufgenommen. Die filtrirte Lösung wird mit einem Ueberschuss von Kaliumbicarbonat-Lösung versetzt. Dabei scheidet sich der Methylester als weisser Krystallbrei aus. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 0.9 g.

Aus Ligroin: farblose Nadelchen, Schmp. 85°. (H. Meyer¹⁾ 78°.)

Zum Vergleich wurde Chinaldinsäure mit Methylalkohol und Salzsäuregas esterificirt. Der so gewonnene Ester hatte dieselben Eigenschaften, wie der aus unserem Chinaldinsäurechlorid dargestellte. Er schmolz bei 85°; eine Mischprobe beider Ester schmolz bei der gleichen Temperatur.

Chinaldinsäureamid.

1 g Chinaldinsäuremethylester wurde in ca. 3 ccm Methylalkohol heiss gelöst und zu der abgekühlten Lösung wurden 3 ccm wässriges Ammoniak (25 pCt.) zugegeben. Es schied sich anfangs der Methylester wieder aus, beim Umrühren trat aber bald Lösung ein und aus dieser Lösung krystallisierte nach kurzer Zeit das Amid aus. Zu einer vollständigen Abscheidung wurde nach 24 Stunden mit Wasser versetzt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Ausbeute 0.9 g rohes Amid. Aus Benzol: Schmelzpunkt 132—133°; Reissert²⁾ 133°, H. Meyer³⁾ 123°.

¹⁾ Monatshefte 1904, 1199.

²⁾ Diese Berichte 38, 1612 [1905]. ³⁾ Monatsh. f. Chem. 1904, 1199.

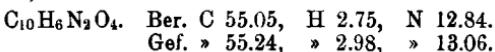
Aus dem Amid haben wir vermittels unterbromigsauren Kaliums das α -Amidochinolin dargestellt, worüber wir später zu berichten gedachten.

Nitrirung der Chinaldinsäure.

Wird die Chinaldinsäure nach der Vorschrift nitriert, welche Koenigs und Lossow¹⁾ für die Nitrirung der Cinchoninsäure angegeben haben, so entstehen zwei (noch nicht bekannte) isomere, im Benzolkerne nitrierte *mono-Nitrochinaldinsäuren*. Dabei tritt die Nitrogruppe in 5- und 8-Stellung in den Benzolkern ein:

4 g Chinaldinsäure wurden mit einem Gemisch von 5.6 ccm concentrirter Schwefelsäure und 6.4 ccm rauchender Salpetersäure 2 Stunden auf 60—70° erwärmt. Die gelbe Lösung wurde in viel Wasser gegossen. Dabei scheidet sich der Nitrokörper in gelblich-weissen Flocken aus. Um das Filtriren zu erleichtern, wurde Soda bis zur klaren Lösung zugegeben und dann mit verdünnter Schwefelsäure heiß gefällt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und die Nitrosäure aus Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 174—175° unter Zersetzung. Die Analyse der dreimal aus Wasser umkristallisierten und auf dem Wasserbade getrockneten Substanz gab folgende Werthe:

0.1796 g Sbst.: 0.3638 g CO₂, 0.0482 g H₂O. — 0.1801 g Sbst.: 20.7 ccm N (10.5°, 723 mm).



Demnach liegt eine *mono-Nitrochinaldinsäure* vor. Dieselbe kann vermittelst ihrer Baryumsalze leicht in zwei isomere Nitrosäuren getrennt werden.

Zu diesem Zweck wurden 4 g obiger Nitrochinaldinsäure mit überschüssigem kohlensaurer Baryum und ziemlich viel Wasser längere Zeit gekocht. Aus der filtrirten Lösung krystallisierte beim Erkalten ein Baryumsalz (A) in langen Nadeln aus. Die Mutterlaugen hiervon ergaben beim beinahe vollständigen Eindampfen ein Baryumsalz (B). Die Salze wurden, jedes für sich, nochmals aus Wasser umkristallisiert. Aus den so gewonnenen Baryumsalzen wurden mit verdünnter Schwefelsäure die Nitrosäuren in Freiheit gesetzt und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt.

Der Schmelzpunkt der Säure aus A lag bei 203° unter Zersetzung.

Der Schmelzpunkt der Säure aus B lag bei 177° unter Zersetzung.

Durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt kann aus beiden Säuren Kohlensäure abgespalten werden und man gelangt so zu den entsprechenden, schon bekannten Nitrochinolinen.

¹⁾ Diese Berichte 32, 717 [1899].

Aus der Säure aus A wurde ein Nitrochinolin vom Schmelzpunkt 71° erhalten, welches dem Bz-5-Nitrochinolin¹⁾ entspricht. Aus der Säure aus B, resultirte ein Nitrochinolin vom Schmp. 89°, entsprechend dem Bz 8-Nitrochinolin²⁾. Demgemäss wäre die Säure aus A als Bz-5- oder *ana*-Nitrochinaldinsäure und die aus B als Bz-8- oder *ortho*-Nitrochinaldinsäure anzusprechen.

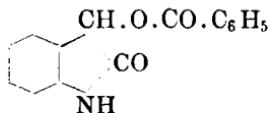
369. Gustav Heller: Derivate des *o*-Nitromandelsäurenitrils.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von

E. Beckmann zu Leipzig.]

(Eingegangen am 23. Juni 1906.)

Durch Benzoylirung von Dioxindol in Pyridinlösung habe ich ein Monobenzoylderivat erhalten³⁾, dessen Constitution auf Grund seiner Eigenschaften und der beim Anthranil und Isatin gemachten Erfahrungen folgendermaassen formulirt wurde:



Unter dem Einfluss, welchen die Ketongruppe in einem Ring-system auf eine benachbarte Imidogruppe ausübt, wird Letztere außerordentlich unempfindlich gegen Acylirungsmittel, wie ich früher gezeigt habe⁴⁾.

Um die Formel des Benzoyldioxindols durch eine einwandfreie Synthese zu beweisen, wurde versucht, die *o*-Nitro-Benzoylmandelsäure darzustellen, da zu erwarten war, dass bei der Reduction derselben die in Frage stehende Substanz sich bilden würde. Das leicht darstellbare *o*-Nitromandelsäurenitril geht beim Benzoyliren in das Acyl-derivat über (auch die Acetylverbindung wurde dargestellt), welches sich mit alkoholischem Kali verseifen lässt; die Reaction erfolgt aber sehr wenig glatt, sodass dieser Weg verlassen wurde. Besser gestaltet sich der Vorgang, welcher vom Nitril über den Imidoäther zum Aethylester der Säure führt; dabei bildet sich nebenher etwas Säure-amid, welches auch, allerdings in schlechter Ausbeute, aus dem benzoylierten Nitril durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure erhalten wurde. Durch Reduction mit salzsaurer Zinnchlorürlösung bei mässi-

¹⁾ Diese Berichte 32, 718 [1899].

²⁾ Diese Berichte 16, 673 [1883].

³⁾ Diese Berichte 37, 947 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte 36, 2762 [1903].