

Über Oxychinolinkohlensäureäthyläther.

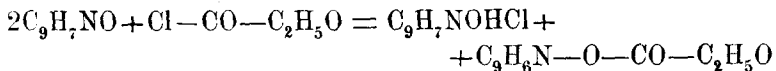
Von E. Lippmann.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1887.)

Behandelt man ein Gemenge von Phenol und Chlorameisensäureäther mit Natrium, so wird bekanntlich Salicylsäureester gebildet.¹ Da nun verschiedene Methoden zur Darstellung von Oxychinolincarbonsäure auf ihre Anwendbarkeit geprüft wurden, so konnte bei der Einwirkung von Chlorameisensäureäthyläther auf Orthooxychinolin bei Gegenwart von Natrium der entsprechende Oxychinolincarbonsäureester erhalten werden.

Wie nun verschiedene Versuche zeigten, entsteht bei der Einwirkung von Chlorameisensäureäther Siedepunkt 94—96° C. auf Oxychinolin bei An- oder Abwesenheit von Natrium immer Oxychinolinkohlensäureester



Eine Umlagerung in den entsprechenden Carbonsäureester findet nicht statt. 50 Grm. Oxychinolin wurden mit 38 Grm. reinen Chlorameisensäureäthylester in einem Kolben mit aufsteigenden Rückflusskühler am Wasserbade erhitzt. Sowie das Orthooxychinolin geschmolzen, tritt eine heftige, aber kurz anhaltende Reaction ein, die am Ölbad bei 110° C. beendigt wird. Der feste Consistenz angenommene Kolbeninhalt wird wiederholt mit Kolben H₂O ausgelaugt, wobei der grösste Theil des gebildeten Oxychinolinchlorhydrats sich löst, während der gebildete Äther, eine weisse krystallinische Masse, zurückbleibt, die aber hartnäckig Oxychinolin zurückhält. Man reibt das Gemenge mit verdünnter Kalilauge zusammen und saugt ab, bis das Filtrat mit

¹ Wilm Wischin Zeitschrift 1868.

Eisenchlorid nicht mehr grün wird. Der so erhaltene Äther wird schliesslich aus Weingeist umkrystallisirt und stellt dann blendend weisse bei 105° C. schmelzende Prismen vor, die im heissen Weingeist, Chloroform, Äther weit löslicher sind als im kalten. Mit Eisenvitriol wie Chloridlösung erhält man keine Färbung.

Man erhielt aus 50 Grm. Oxychinolin 25 Grm. vollkommen reinen Kohlensäureäther, während die oben angeführte Gleichung 37·5 Grm. verlangt, also 75% der theoretischen Ausbeute. Die Washwässer gaben mit NH_3 gefällt 30 Grm. reines Oxychinolin. 0·1813 Grm. gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·4392 Grm.

CO_2 und 0·086 Grm. H_2O .

0·2493 Grm. lieferten nach Dumas bei 21° C. und 746 Mm. Barometerstand 15·2 CC. feuchtes Stickgas.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3$
C	66·06	66·35
H	5·27	5·07
N	6·78	6·45

Chloroplatinat. Versetzt man eine salzsaure Lösung des Äthers mit Platinchlorid, so erfolgt bald eine aus orangrothen Nadelchen bestehende Fällung, die wiederholt aus salzsäurehaltigen Wasser umkrystallisirt wird.

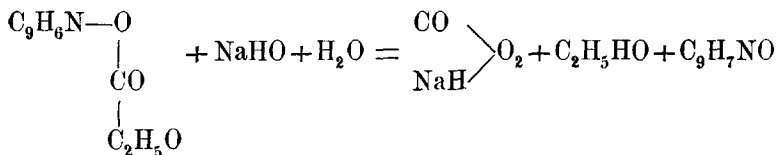
0·2783 Grm. des zweimal umkrystallisirten im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten gegläht 0·0635 Grm. Platin.

0·2459 Grm. des ebenso behandelten Salzes gaben mit Kalk gegläht, mit Salpetersäure angesäuert etc. 0·2696 Grm. Chlorsilber

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{HCl})_2 + \text{PtCl}_4$
Pt	22·81	23·04
Cl	25·50	25·25

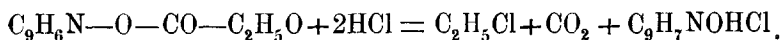
Dass der hier beschriebene Äther als Kohlensäure und nicht als Carbonsäureäther des Oxychinolins aufzufassen ist, wird durch sein Verhalten gegen Natronlauge, Salzsäure und Wasserstoff im Entstehungszustand gestützt.

Concentrirte Natronlauge zersetzt die Verbindung bei Siedehitze nach kurzer Zeit



und wird Orthooxychinolin regenerirt.

Mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 140° C. erhitzt zerfällt die Substanz in Chloräthyl und Kohlensäure, die beim Öffnen des Rohres entweichen, während der Röhreninhalt aus dem Chlorhydrat des Oxychinolins besteht



Ein anderer Theil der Substanz wurde kurze Zeit mit Zinn und HCl gekocht, die Lösung mit H₂S entzinnt, das vom Schwefelzinn erhaltene Filtrat enthielt ausschliesslich wieder das Oxychinolinchlorhydrat.

Endlich wurde versucht, ob nicht durch Erhitzen über 200° C. im zugeschmolzenen Rohre eine Umlagerung in dem entsprechenden Carbonsäureäther bewerkstelligt werden könne? Auch diese Hoffnung erwies sich als illusorisch.