

Destillation in seine Bestandtheile zu zerlegen, erfolgte starke Zersetzung.

Hiernach zerlegt sich das *p*-Tolylsulfon beim Schmelzen mit Kali, analog dem Phenylsulfon, im wesentlichen in schweflige Säure, Parakresol und Diphenyl.

### 508. Wilhelm Königs und J. U. Nef: Ueber Py-3-Phenylchinaldinsäure und Py-3-Phenylchinolin.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die Darstellung des bisher unbekanntenen Py-3-Phenylchinolins ist schon von Geigy und Königs<sup>1)</sup> versucht worden, weil verschiedene Beobachtungen, namentlich über das Verhalten<sup>2)</sup> des Apocinchens und seiner Aether gegen Oxydationsmittel und gegen schmelzende Alkalien, darauf hindeuten schienen, dass das Py-3-Phenylchinolin als die Stammsubstanz des Apocinchens, und also auch der Chinaalkaloide, zu betrachten sei.

Seitdem hat diese Base noch an Interesse gewonnen durch die schönen Untersuchungen von G. Goldschmiedt, welcher nachwies<sup>3)</sup>, dass auch ein Alkaloid des Opiums, das Papaverin, sich höchst wahrscheinlich vom Py-3-Phenylchinolin ableitet.

Es ist uns jetzt gelungen, die zuletzt genannte Base darzustellen aus dem Py-3-Phenylchinaldin, welches Geigy und Königs (l. c.) zuerst durch Condensation von *o*-Amidobenzophenon mit Aceton und alkoholischem Kali gewonnen hatten.

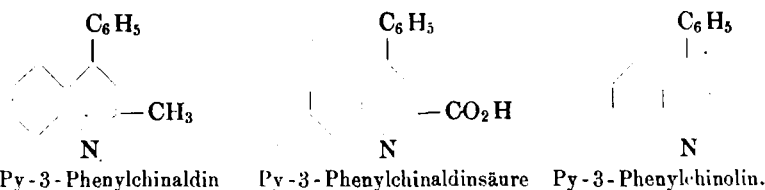
Da das Phenylchinaldin durch verdünnte, schwefelsaure Chromsäurelösung nur sehr schwierig angegriffen wird, so fanden wir es zweckmässig, zunächst das Phtalon darzustellen und dann dieses zu oxydiren. Wir erhielten so mit der grössten Leichtigkeit und in befriedigender Ausbeute Phenylchinaldinsäure, welche beim Erhitzen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2400.

<sup>2)</sup> Comstock und Königs, Diese Berichte XVIII, 2379.

<sup>3)</sup> Wiener Monatshefte 1885, 954.

über ihren Schmelzpunkt Kohlensäure abspaltet und nahezu quantitativ in Py-3-Phenylchinolin übergeht.



Das Py-3-Phenylchinaldin, von welchem wir ausgingen, stellten wir uns grösstentheils nach der schönen, synthetischen Methode dar, welche C. Beyer<sup>1)</sup> mittlerweile gefunden hat, indem wir Anilin, Salzsäure und ein Gemenge von Acetophenon und Paraaldehyd, welches mit gasförmiger Salzsäure unter Kühlen gesättigt ist, erwärmten. Die Ausbeute betrug 20 pCt. des angewandten Acetophenons.

#### Phtalon des Py-3-Phenylchinaldins.

Dasselbe ist schon kurz von Geigy und Königs (l. c.) beschrieben worden. Zur Darstellung desselben empfiehlt sich folgende Methode, welche ebenso viel Phtalon liefert, als Base angewandt worden ist.

5 Theile Phenylchinaldin, 5 Theile Phtalsäureanhydrid und 1 Theil Chlorzink werden in einem Rundkölbchen auf 150–160° 6–8 Stunden erhitzt. Die Masse wird schliesslich steinhart; sie wird dann auf dem Wasserbade mit reiner, concentrirter Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung digerirt. Diese Lösung wird dann allmählich auf Eiswasser gegossen, wobei das Phtalon in gelben Flocken ausfällt, während unverändertes Phenylchinaldin gelöst bleibt. Nach dem Abfiltriren wird das Phtalon mit verdünnter Sodalösung gekocht, um überschüssiges Phtalsäureanhydrid und ein in sehr geringer Menge entstehendes rothes Nebenproduct zu entfernen.

#### Oxydation des Phtalons zu Py-3-Phenylchinaldinsäure.

Ein Theil des so gereinigten bei 100° getrockneten Phtalons wird mit 10 ccm Wasser übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Durch einen Tropftrichter lässt man langsam eine Lösung von 2½ Theilen Chromsäure in 25 ccm Wasser und 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (circa 1 : 5) hinzufließen, bis eine Probe des festen Productes nach dem Waschen mit Wasser sich klar in wenig verdünnter, heisser Natronlauge löst. Das Phtalon verwandelt sich allmählich in das chromsaure Salz der Phenylchinaldinsäure, welches specifisch

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 33, 420.

schwerer und dunkler gelb gefärbt ist als die ursprüngliche Verbindung. Man filtrirt nach dem Erkalten ab und wäscht mit Wasser.

Das Chromat wird mit wenig Natronlauge zersetzt, die entstandene Lösung heiss filtrirt und das Filtrat mit Natronlauge versetzt, wobei das in überschüssiger Natronlauge sehr schwer lösliche Natronsalz der Phenylchinaldinsäure vollständig in farblosen Flocken ausfällt.

Nach dem Abfiltriren und Waschen mit verdünnter Natronlauge wird durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer Lösung des Natronsalzes die freie Phenylchinaldinsäure vollständig in gelben Nadeln ausgefällt.

So gefällt, enthält dieselbe immer noch Natron, und sie wurde deshalb wiederholt mit heissem Wasser gekocht. Schliesslich wurde sie mehrmals aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt und so in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $171^{\circ}$  gewonnen.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor Nichts an Gewicht beim Erhitzen auf  $110^{\circ}$  und ergab bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei folgende Zahlen:

Ber. für $C_{16}H_{11}NO_2$	Gefunden
C 77.11	77.26 pCt.
H 4.42	4.86 »

Die Ausbeute an Py-3-Phenylchinaldinsäure beträgt etwa die Hälfte des angewandten Phtalons.

Die Säure löst sich schwer in allen neutralen Lösungsmitteln. Am leichtesten ist sie löslich in heissem, verdünnten Weingeist und krystallisirt daraus beim Erkalten in gelben Nadeln.

Sie bildet Salze mit Säuren und mit Basen. Besonders schön ist das salzsaure Platindoppelsalz, welches sich langsam in langen, gelben Nadeln ausscheidet bei Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung der Säure in Salzsäure; beim Erwärmen löst es sich leicht wieder auf.

Das chromsaure Salz scheidet sich langsam aus in gelben, platten Nadeln bei Zusatz von Kaliumbichromat zu einer Lösung des schwefelsauren Salzes.

Von den Salzen der Phenylchinaldinsäure mit Basen ist besonders das Natron- und das Kalisalz charakteristisch. Beide werden vollständig ausgefällt in farblosen Nadeln durch überschüssige Natron- oder Kalilauge.

Das Natronsalz krystallisirt aus Wasser, das wenig Natronlauge enthält, in farblosen, breiten Nadeln, die in kaltem Wasser nicht leicht löslich sind.

Das Silbersalz wird als farbloser, flockiger Niederschlag gefällt durch Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung des Natronsalzes. Es ist beständig und wird beim Kochen krystallinisch. Auf Zusatz von

Chlorcalcium, Bleinitrat, Kupfervitriol zu einer Lösung des Natronsalzes fallen schwerlösliche, flockige Niederschläge, die beim Erwärmen etwas dichter werden.

Das Barytsalz krystallisiert aus heisser, wässriger Lösung in federartigen, feinen Krystallen.

### Py-3-Phenylchinolin.

Dasselbe entsteht in fast quantitativer Ausbeute auf folgende Weise:

Py-3-Phenylchinaldinsäure wird in Portionen von je 1 g in Reagensgläsern gebracht und diese werden, nachdem sie auf Wasserbadtemperatur vorgewärmt sind, vorsichtig in ein Metallbad eingetaucht, welches auf 180—190° erwärmt ist. Es erfolgt eine lebhaft Gasentwicklung, welche in etwa 15 Minuten beendet ist.

Das Reactionsproduct wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, von einer geringen Menge fester Substanz abfiltrirt und die saure Lösung darauf mit Aether ausgeschüttelt. Auf Zusatz von Ammoniak zu der Lösung des schwefelsauren Salzes, welche man mit Thierkohle gekocht hat, fällt die freie Base zunächst ölig aus und erstarrt dann rasch beim Kratzen mit einem Glasstab.

Die Base wird gereinigt durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist und stellt dann schneeweisse krystallinische Flocken vor vom Schmelzpunkt 61—62°, welche beim Erhitzen unzersetzt flüchtig sind.

Die lufttrockne Substanz verlor beim Erwärmen auf 110° wenig an Gewicht und ergab bei der Verbrennung mit Bleichromat folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{15}H_{11}N$	Gefunden
C	87.80	87.46 pCt.
H	5.37	5.74 »
N	6.83	6.96 »

Das Py-3-Phenylchinolin löst sich äusserst leicht in Alkohol, Aether und den meisten indifferenten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser. Aus Aether oder Ligroin krystallisiert es in farblosen, prächtigen Nadeln.

Das schwefelsaure sowohl wie das salzsaure Salz ist leicht löslich, und beide fluoresciren in stark verdünnter Lösung blauviolett.

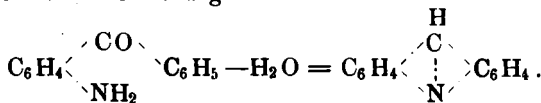
Das pikrinsaure Salz ist gelb und löst sich schwer in Alkohol, woraus es schön krystallisiert. Das chromsaure Salz krystallisiert in Nadeln und löst sich leicht beim Erwärmen. Das Platinsalz krystallisiert in gelben, vierseitigen Tafeln, die schwer löslich sind in heissem Wasser. Eine Platinbestimmung des bei 120° getrockneten Platin-

salzes, welches kein Krystallwasser enthielt und gegen 245° schmolz, ergab 24.10 pCt. Platin statt der berechneten 23.74 pCt. für  $[\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}, \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$ .

Als wir die Versuche von Geigy und Königs über die Darstellung von Py-3-Phenylchinaldin wiederholten, beobachteten wir, dass bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von *o*-Nitrobenzylchlorid und reinem Benzol unter den angegebenen Bedingungen ausser dem früher beschriebenen Hauptproduct, dem *o*-Nitrodiphenylmethan, regelmässig geringe Menge basischer Körper gebildet werden. Durch Behandlung der sauren, stark fluorescirenden Lösung derselben mit salpetrigsauerm Natron erhielten wir eine noch nicht genauer untersuchte, phenolartige Substanz, ferner schien sich ein Nitrosamin zu bilden, und ausserdem widerstand ein basisches Product der Einwirkung der salpetrigen Säure. Dieses letztere giebt ein schwer lösliches, chromsaures Salz, welches aus heisser, sehr stark verdünnter Chromsäurelösung in langen, rothgelben Nadeln krystallisirt; die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base krystallisirt aus sehr viel kochendem Wasser in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 107°. Ihre Dämpfe reizen heftig zum Niessen. Die verdünnten sauren Lösungen der Salze zeigen die charakteristische, intensiv blaue Fluorescenz der Akridinsalze.

In ihrem ganzen Verhalten zeigt also die regelmässig, wenn auch in geringer Menge auftretende, tertiäre Base völlige Uebereinstimmung mit dem Akridin.

Eine glatte Bildungsweise dieser Base liess sich erwarten von der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf das *o*-Amidobenzophenon, gemäss der Gleichung:



Wir erwärmten daher 1 g *o*-Amidobenzophenon mit 1 g Chlorzink und wenig Wasser 2—3 Stunden auf 200°, erhielten so indessen keine Spur Akridin, sondern reichliche Mengen Benzoëssäure (0.2 g) und Anilin, neben etwas Harz und einer geringen Menge eines festen, schwächer basischen Productes.

Die aus heissem Wasser umkrystallisirte Säure zeigte den Schmelzpunkt 120° und die sonstigen Eigenschaften der Benzoëssäure. Das Anilin wurde durch den Geruch, die Chlorkalkreaction und die Ueberführung in Phenol identificirt.

Diese gänzlich unerwartete Spaltung des *o*-Amidobenzophenons in Benzoëssäure und Anilin beruht wahrscheinlich auf einer Umlagerung in das isomere Benzanilid, welches dann durch Aufnahme von 1 Molekül Wasser in seine Componenten zerfällt.

Eine Umlagerung von gerade entgegengesetzter Art findet nach Otto Fischer und Besthorn<sup>1)</sup> bekanntlich statt beim Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink, indem hierbei zunächst das isomere *o*-Amidoacetophenon entsteht, welches sich dann unter Abspaltung von Wasser zu Flavänilin condensirt.

Es sei schliesslich noch hingewiesen auf die interessante Umlagerung eines stickstoffhaltigen Benzophenonderivats in einen Abkömmling des Benzanilids, welche E. Beckmann<sup>2)</sup> kürzlich constatirt hat.

Nach ihm liefert das Diphenylacetoxim, 
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$
 
$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{NOH} \end{array}$$
, bei Behand-

lung mit Phosphorpentachlorid Benzanilidimidchlorid, 
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$
 
$$\text{Cl}$$
,

durch Umlagerung des der ersten Verbindung entsprechenden Benzolphenonderivats, 
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$
 
$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{NCl} \end{array}$$
.

München, den 12. August 1886.

### 509. Adolf Feer und Wilhelm Koenigs: Ergänzende Notiz über das 1-Oxypyridin.<sup>3)</sup>

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akademie der Wissensch. in München.]  
(Eingegangen am 14. August.)

Durch Oxydation von Amidocarbostyrylmethyläther mit Permanganat hatten wir früher<sup>3)</sup> eine Säure erhalten, welche beim Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung von Chlormethyl in eine Oxypyridindicarbonsäure überging. In ihrem ganzen Verhalten stimmte dieselbe überein mit der Oxychinolinsäure, welche Koenigs und Körner früher durch Schmelzen von Chinolinsäure mit Kali gewonnen hatten. Gegen Wasser reagirten beide Oxysäuren bei 200° in genau derselben Weise, indem unter Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure zwei Säuren entstanden, welche nach Schmelzpunkt, Löslichkeit und sonstigem Verhalten sowohl unter einander als auch mit der Oxynikotinsäure aus Cumalinsäure<sup>4)</sup> identisch zu sein schienen.

Zur weiteren Feststellung der Identität der aus dem Carbostyryl erhaltenen Oxypyridindicarbonsäure mit der Oxychinolinsäure haben

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 73.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 988.

<sup>3)</sup> Vergl. die frühere Mittheilung, diese Berichte XVIII, 2394.

<sup>4)</sup> v. Pechmann und Welsh, diese Berichte XVII, 2384.