

Jahns <sup>1)</sup> hat das Chlormethylat des Nicotinsäuremethyläthers mittelst Zinn und Salzsäure in die am Stickstoff methylyrte Tetrahydronicotinsäure übergeführt und die Identität dieser Verbindung mit dem in der Arekanuss enthaltenen Alkaloid Arekaidin erkannt.

Selbstverständlich darf man von der weiteren Aufklärung der durch Hydrolyse entstehenden Spaltungsproducte des Chinens und Cinchens wichtige Aufschlüsse über die Constitution dieser Basen sowie der Chinaalkaloide selbst erwarten. Die vorstehend skizzirte Untersuchung soll durch weitere Experimente ergänzt und in eingehender Weise an anderer Stelle dargelegt werden. Bis dahin verschiebe ich auch eine Discussion der Frage, ob und in welcher Weise die Ansicht <sup>2)</sup> modificirt werden muss, welche ich vor zwei Jahren über die Constitution der Chinaalkaloide geäußert habe.

Hinweisen möchte ich nur noch auf die auffallende Bildung einer carboxylhaltigen Verbindung, wie es doch das Merochinen zu sein scheint, durch Hydrolyse des sauerstofffreien Cinchens, bei welcher nicht etwa, wie bei der Verseifung der Nitrile, Ammoniak abgespalten wird.

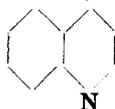
Schliesslich erübrigt mir nur noch die angenehme Pflicht, Hrn. Karl Bernhart meinen besten Dank auszusprechen für die erfolgreiche und thatkräftige Unterstützung, die er mir auch bei den vorstehend beschriebenen Versuchen wiederum hat angedeihen lassen.

### 171. E. Besthorn und G. Jaeglé: Ueber das $\gamma$ -Para-Oxyphenylchinolin.

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

(Eingegangen am 24. März.)

Bei dem weiteren Abbau des Apocinchens hat Hr. Prof. Koenigs <sup>3)</sup> zuletzt einen Körper erhalten, den er für ein  $\gamma$ -Phenolchinolin



ansprach. Um diese Ansicht zu stützen, war es nöthig, die schon bekannten  $\gamma$ -Phenolchinoline zum Vergleich heranzuziehen. Solche

<sup>1)</sup> Jahns, diese Berichte 23, 2974 und 25, Ref. 198.

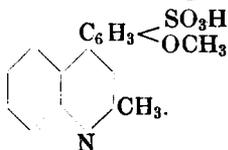
<sup>2)</sup> Comstock und Koenigs, diese Berichte 25, 1541.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 713.

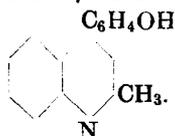
$\gamma$ -Phenolchinoline sind bereits von Koenigs und Nef<sup>1)</sup> durch Nitriren, Amidiren und Diazotiren des  $\gamma$ -Phenylchinolins dargestellt worden. Die genannten Forscher haben dabei auch die drei möglichen isomeren  $\gamma$ -Phenolchinoline erhalten, jedoch entstand gerade dasjenige, mit welchem das Abbauproduct aus Apocinchen am meisten übereinstimmte, in so geringer Menge, dass ein exacter Vergleich nicht möglich war.

Wir haben uns deshalb — im Einverständniss mit Hrn. Prof. Koenigs — die Aufgabe gestellt, vermittelst Synthese die drei isomeren  $\gamma$ -Phenolchinoline darzustellen, und es schien sich uns in der eleganten Methode von Claisen und Beyer<sup>2)</sup> der geeignetste Weg zu bieten, um zu diesen Verbindungen zu gelangen. Indem wir von den drei isomeren Methoxyacetophenonen ausgingen, mussten wir zu methoxylirten  $\gamma$ -Phenylchinaldinderivaten kommen, bei denen die Stellung der Methoxylgruppe mit Rücksicht auf ihre Entstehungsweise bestimmt war. Eines der so erhaltenen methoxylirten  $\gamma$ -Phenylchinaldine musste zu dem  $\gamma$ -Phenolchinolin führen, welches durch Abbau des Apocinchens erhalten war. Daraus musste sich dann auch sofort in letzterem die Stellung der Hydroxylgruppe zur Bindestelle des Phenolrestes mit dem Chinolinkern ergeben.

Dem zufolge haben wir die drei isomeren Methoxyacetophenone in die entsprechenden Benzoylacetone übergeführt und aus den letzteren die Anilide dargestellt, aus welchen dann durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure die Chinaldinderivate erhalten wurden. Die Condensation mit Schwefelsäure verlief dabei anders als bei dem Anilid des Benzoylacetons<sup>3)</sup>. Es fand nämlich gleichzeitig mit der Condensation eine Sulfurirung statt, was offenbar durch die Anwesenheit des leicht sulfurirbaren Anisolrestes bedingt wurde. Die erhaltenen Verbindungen waren Sulfosäuren der  $\gamma$ -Methoxyphenylchinaldine und nach folgendem Schema zusammengesetzt:



Kocht man diese Sulfosäure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, so wird die Sulfogruppe und das Methyl der Methoxylgruppe abgespalten und es entstehen die  $\gamma$ -Phenolchinaldine,

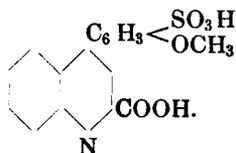


1) Diese Berichte 20, 622.

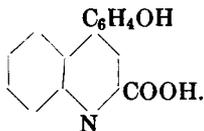
2) Diese Berichte 20, 2178.

3) Diese Berichte 20, 1771.

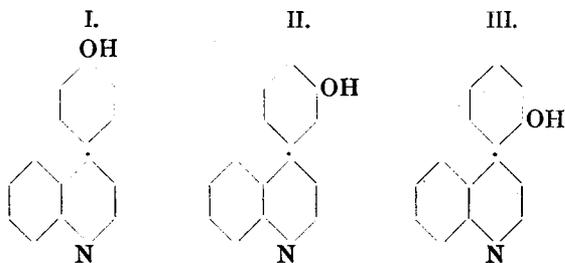
Um von den  $\gamma$ -Methoxyphenylchinaldinsulfosäuren zu den gewünschten  $\gamma$ -Phenolchinolinen zu gelangen, musste ausser der Sulfogruppe und dem Methyl der Methoxygruppe auch noch das Methyl im Chinaldinkern entfernt werden. Dieses erreichten wir auf folgende Weise: Wir führten zunächst die  $\gamma$ -Methoxyphenylchinaldinsulfosäuren nach dem Verfahren, welches Koenigs und Busch<sup>1)</sup> bei der Lepidinsulfosäure angewandt haben, in die Benzylidenverbindungen über. Diese wurden dann in verdünnter Soda gelöst und in der Kälte mit Permanganat oxydirt. Wir erhielten so die Sulfosäuren der  $\gamma$ -Methoxyphenylchinolin- $\alpha$ -carbonsäuren,



Beim Kochen dieser Säuren mit concentrirter Bromwasserstoffsäure wird wiederum die Sulfogruppe und das Methyl der Methoxygruppe abgespalten, und es entstehen die  $\gamma$ -Oxyphenylchinolin- $\alpha$ -carbonsäuren,



Werden endlich diese bei einer Temperatur, die über ihrem Schmelzpunkt liegt, geschmolzen, so werden unter Abspaltung von Kohlensäure die  $\gamma$ -Phenolchinoline gebildet.



Auf diese Weise haben wir zunächst, ausgehend von dem Para-Methoxyacetophenon, das  $\gamma$ -Para-Oxyphenylchinolin (Formel I) dargestellt und identisch gefunden mit dem von Koenigs und Nef<sup>2)</sup> beschriebenen *Py*-3- $\alpha$ -Phenolchinolin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2682.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 629.

Ferner haben wir auch aus dem Meta-Methoxyacetophenon das  $\gamma$ -Meta-Oxyphenylchinolin (Formel II) erhalten, welches in seinen Eigenschaften übereinstimmt mit dem *Py*-3- $\beta$ -Phenolchinolin von Koenigs und Nef<sup>1)</sup>. Beide Phenolchinoline sind mit dem Abbauprodukt aus dem Apocinchen nicht identisch, und es blieb deshalb nur noch die eine Möglichkeit, dass nämlich das  $\gamma$ -Phenolchinolin aus dem Apocinchen ein  $\gamma$ -Ortho-Oxyphenylchinolin (Formel III) ist.

Die Arbeiten zur Darstellung des Letzteren aus dem Ortho-Aethoxyacetophenon hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. E. Banzhaf im hiesigen Laboratorium unternommen und sollen die Resultate derselben in einem späteren Hefte der Berichte mitgeteilt werden. Es sei nur hier schon erwähnt, dass wir das  $\gamma$ -Ortho-Oxyphenylchinolin bereits erhalten haben und dass es vollständig mit dem Abbauprodukt aus dem Apocinchen übereinstimmt.

Im Nachfolgenden geben wir die experimentellen Daten zur Darstellung des  $\gamma$ -Para-Oxyphenylchinaldins und des  $\gamma$ -Para-Oxyphenylchinolins.

#### Experimenteller Theil.

##### Darstellung von *p*-Methoxybenzoylacetone, $\text{CH}_3\text{O C}_6\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

Man erhält obigen Körper nach der Methode von Beyer und Claisen<sup>2)</sup> aus dem *p*-Methoxyacetophenon von Gattermann, Ehrhardt und Maisch<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Essigäther und Natriumalkoholat. Das zunächst sich als dicker Krystallbrei abscheidende Natriumsalz des Diketons ist ein weisser, in Alkohol und Wasser leicht, in Aether unlöslicher Körper, der sich deshalb durch Auswaschen mit Aether am besten reinigen lässt. Aus der wässrigen Lösung fällt beim Ansäuern mit Essigsäure das freie Methoxybenzoylacetone aus; dasselbe ist weiss, schön krystallinisch, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und schmilzt bei 54.5°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$ .

Procente: C 68.75, H 6.25.

Gef. » » 68.35, » 6.21.

Aus 20 g Methoxyacetophenon wurden 17—19 g Natriumsalz gewonnen. In den Mutterlaugen war immer ein nicht unbedeutender Theil des unveränderten Methoxyacetophenons enthalten.

##### Anilid des *p*-Methoxybenzoylacetons, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$ .

Erwärmt man eine Mischung des Natronsalzes von *p*-Methoxybenzoylacetone mit der halben Menge Anilin unter Zusatz von Eis-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 630.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 2179.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 1199.

essig (4 ccm auf 1 g) bis zur klaren Lösung ganz kurze Zeit auf dem Wasserbad und giesst die Flüssigkeit in Eiswasser, so fällt sofort das Anilid aus, das nach einigem Stehen abfiltrirt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. 20 g Natronsalz ergaben durchschnittlich 18—20 g Anilid (Rohproduct).

Letzteres ist sehr schön krystallinisch, hellgelb gefärbt und löst sich in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, ziemlich leicht. Schmp. 111—112°.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{17}NO_2$ .

Procente: C 76.4, H 6.3, N 5.24.  
Gef. » » 76.5, » 6.58, » 5.50.

#### Condensation des Anilids.

Bei der Condensation des obigen Anilids mit conc. Schwefelsäure wirkt letztere sulfurirend ein, es entsteht eine Sulfosäure des 3-Methoxyphenylchinaldins. Letztere kann vermittelt ihres Baryumsalzes, das in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, dagegen in heissem Wasser sich leicht löst, isolirt werden.

Je 18 g Anilid werden in 108 g reine conc. Schwefelsäure allmählich eingetragen und die Lösung ca. 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, bis eine Probe sich in Wasser klar löst. Die Masse wird jetzt in Eiswasser gegossen und über Nacht stehen gelassen. Von einem hierbei abgeschiedenen krystallinischen Nebenproduct (3—4 g) wird abfiltrirt und zum Filtrat ein Ueberschuss von Baryumcarbonat zugesetzt; die unlöslichen Baryumverbindungen werden heiss abfiltrirt und mit heissem Wasser tüchtig nachgewaschen. Aus dem stark eingeeengten Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Baryumsalz in schönen weissen Krystallnadeln ab. Es krystallisirt mit 10 Mol. Krystallwasser, die es beim Erhitzen auf 100° unter Gelbfärbung verliert.

18 g Anilid 12.14 g Baryumsalz.

Analyse: Ber. für  $C_{34}H_{28}N_2S_2O_8Ba + 10H_2O$ .

Procente: Ba 14.08, N 2.87,  $H_2O$  18.49.  
Gef. » » 14.37, » 2.6, » 18.12.

Versetzt man die heisse Lösung des Baryumsalzes mit der zum Ausfällen des Baryts nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure und filtrirt vom abgeschiedenen Baryumsulfat ab, so scheidet sich beim Erkalten des Filtrats die freie  $\gamma$ -Para-Methoxyphenyl-Chinaldinsulfosäure in feinen weissen Nadelchen ab. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, löst sich jedoch in viel heissem Wasser. Ihre Salze sind zumeist schön krystallisirt, das Natronsalz ist in überschüssiger Natronlauge nahezu unlöslich.

Kocht man die  $\gamma$ -Para-Methoxyphenyl-Chinaldinsulfosäure oder ihre Salze längere Zeit mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, so wird die Sulfogruppe ebenso wie die Methylgruppe abgespalten und

es entsteht das bromwasserstoffsäure Salz des  $\gamma$ -Para-Oxyphenyl-Chinaldins, aus dessen alkalischer Lösung durch Kohlensäure das freie  $\gamma$ -Phenolchinaldin weiss gefällt wird. Dasselbe wird vermittelt Zinnchlorür nach einer beim Phenolchinolin (s. unten) näher zu beschreibenden Methode gereinigt, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und bildet schöne Kryställchen vom Schmp. 255°.

Sein Natronsalz ist in Natronlauge in der Kälte sehr schwer löslich. Das Phenolchinaldin liefert mit Säuren sehr schön charakterisirte Salze und ist dem homologen  $\gamma$ -Phenolchinolin äusserst ähnlich.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}NO$ .

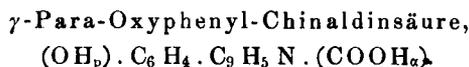
Procente: C 81.70, H 5.53, N 5.95.

Gef. » » 81.39, » 5.66, » 6.04.

#### Benzylidenverbindung der $\gamma$ -Para-Methoxyphenyl-Chinaldinsulfosäure.

1 Mol. des oben beschriebenen Baryumsalzes wird mit 2 Mol. Benzaldehyd und ca. 2 Mol. Chlorzink 6 Stunden im Einschmelzrohr auf 160° erhitzt.

Das gelbroth gefärbte Reactionsproduct wird auf dem Wasserbad mit verdünnter Sodalösung digerirt, und nach Abtreiben des überschüssigen Benzaldehyds mit Wasserdampf die Flüssigkeit filtrirt. Es fällt beim Ansäuern des roth gefärbten Filtrats mit verdünnter Schwefelsäure die Benzylidenverbindung in gelben flockigen Massen aus. Dieselbe war aus keinem Lösungsmittel krystallisirt zu erhalten; im grössten Theil derselben ist sie unlöslich. Aus 10 g Baryumsalz erhielten wir durchschnittlich 6—7 g trockene Benzylidenverbindung.



Die Benzylidenverbindung wird in nur wenig überschüssiger, stark verdünnter Soda gelöst und in der Kälte mit einprocentiger, tropfenweise zufließender Permanganatlösung oxydirt, bis eine länger andauernde Rothfärbung das Ende der Oxydation anzeigt. Auf 1 g Benzylidenverbindung wurden in der Regel etwas über 100 ccm Permanganatlösung verbraucht. Die Flüssigkeit wird durch einen Tropfen Bisulfidlösung vom überschüssigen Permanganat befreit und heiss vom Braunstein abfiltrirt. Beim Ansäuern des Filtrats mit Bromwasserstoffsäure wird nur die bei der Oxydation neben Benzaldehyd entstandene Benzoësäure gefällt und mit Aether entfernt. Die  $\gamma$ -Para-Methoxyphenylchinaldinsulfosäure konnte ihrer Leichtlöslichkeit wegen nicht isolirt werden. Die Flüssigkeit wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit ungefähr dem zehnfachen Volumen concentrirter Bromwasserstoffsäure ca. 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, wobei die Sulfogruppe sowie die Methylgruppe des Anisol-

kerns abgespalten werden. Die überschüssige Bromwasserstoffsäure wird abdestillirt und der Rückstand in Soda gelöst. Aus der filtrirten Flüssigkeit fällt beim Ansäuern mit Essigsäure die  $\gamma$ -Para-Oxyphenyl-Chinolin- $\alpha$ -carbonsäure gelb-krystallinisch aus. Dieselbe ist in Aether und Benzol unlöslich, in Alkohol und Wasser beim Erhitzen löslich und lässt sich besonders leicht durch Umkrystallisiren aus Letzterem in schönen, intensiv gelbgefärbten Nadelchen erhalten, die sich beim Filtriren zu filzigen Massen vereinigen. Sie ist von gewissen Verunreinigungen schwer zu befreien, und nur nach zweimaligem Auflösen in Alkali und Fällen mit Essigsäure sowie häufigerem Umkrystallisiren aus viel Wasser und Trocknen bei  $110^{\circ}$  lieferte die Analyse befriedigende Resultate:

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{11}NO_3$ .

Procente: C 72.45, H 4.15, N 5.28.

Gef. » » 72.13, » 4.54, » 5.36.

Die reine Substanz schmilzt bei  $234-235^{\circ}$  unter lebhafter Kohlensäureentwicklung.

Kocht man die  $\gamma$ -para-Oxyphenyl-Chinaldinsäure längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so bildet sich ein schöner rother Farbstoff, welcher beim Zusatz von viel Alkohol mit prächtiger Fluorescenz in Lösung geht. Diese noch nicht aufgeklärte Farbreaction scheint für die Chinolin- $\alpha$ -carbonsäuren allgemein zu sein, da bis jetzt mit der Chinaldinsäure sowie der  $\gamma$ -Phenylchinaldinsäure angestellte Versuche ebenfalls die Bildung eines schönen, rothen, stark fluorescirenden Farbstoffs ergaben.

#### $\gamma$ -Para-Oxyphenyl-Chinolin.

Die oben beschriebene Säure wird im Oelbad einige Zeit auf  $250^{\circ}$  erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendigt und ruhiger Schmelzfluss eingetreten ist. Die erkaltete Masse wird auf dem Wasserbade in verdünnter Salzsäure gelöst, eine geringe Menge Zinnchlorür in wässriger Lösung zugegeben und die heisse Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das fein-krystallinisch ausfallende Schwefelzinn wirkt ähnlich wie Thierkohle, weshalb das Filtrat nur noch schwach gelb gefärbt ist.

Aus der concentrirten Flüssigkeit scheidet sich das salzsaure Salz des Phenols in sehr schönen, gelben Nadeln aus; man macht alkalisch, bis sich das zuerst ausgeschiedene Phenol gerade wieder gelöst hat, und leitet Kohlensäure ein; es wird das Phenolchinolin als weissgelblicher Niederschlag gefällt, der mit heissem Wasser ausgewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{11}NO$ .

Procente: C 81.44, H 4.97, N 6.33.

Gef. » » 81.12, » 5.23, » 6.62.

Der Körper schmilzt bei 243° und ist dadurch mit dem von Königs und Nef<sup>1)</sup> beschriebenen Py<sub>3</sub>- $\alpha$ -Phenolchinolin identificirt; er stimmt mit letzterem Product auch in allen anderen Eigenschaften überein, von denen besonders die Schwerlöslichkeit des Natron- und Kalisalzes in überschüssigem Alkali hervorzuheben ist.

172. Eug. Bamberger: Weiteres über Diazo- und Isodiazoverbindungen.

[VII. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 22. März.)

Die nahen Beziehungen der Isodiazoverbindungen und der Diazosäuren, in den Formeln

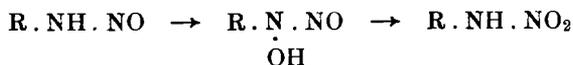


deutlich hervortretend, habe ich gleich nach Entdeckung der ersteren durch gegenseitige Ueberführung beider Körperklassen experimentell zu beweisen versucht. Die Oxydation des  $\beta$ -Isodiazonaphtalins zu  $\beta$ -Diazonaphtalinsäure bietet in der That nicht die geringsten Schwierigkeiten. Inzwischen habe ich mich überzeugt, dass auch das Isodiazobenzol sehr viel leichter in Diazobenzolsäure überzuführen ist, als das Diazobenzol selbst<sup>2)</sup>. Diese Thatsache stimmt mit meinen bisher geäußerten Ansichten insofern überein, als ich in dem Isodiazobenzol schon früher den eigentlichen Erzeuger der Diazobenzolsäure erblickt hatte.



Die Entdeckung der Isodiazoverbindungen<sup>3)</sup> hat seitdem gelehrt, dass das Isodiazobenzol resp. seine Alkalisalze mit dem Diazobenzol nicht nur tautomer ist, sondern als isomere Form desselben eine selbständige Existenz führt.

Was den Vorgang der Oxydation von Isodiazoverbindungen zu Diazosäuren betrifft, so glaube ich, dass zunächst alkylirte Nitrosohydroxylamine entstehen, die sich dann im Schooss der alkalischen Lösung zu den Nitraminen umlagern:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 629.

<sup>2)</sup> Versuche, die Diazosäuren durch Reduction in Isodiazokörper zu verwandeln, sind begonnen.

<sup>3)</sup> Schraube und Schmidt, diese Berichte 27, 514. Bamberger diese Berichte 27, 679.