

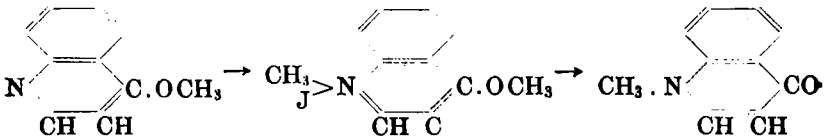
171. Ludwig Knorr und Eduard Fertig: Ueber das Verhalten des α -Phenyl- γ -methoxychinolins gegen Jodmethyl.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

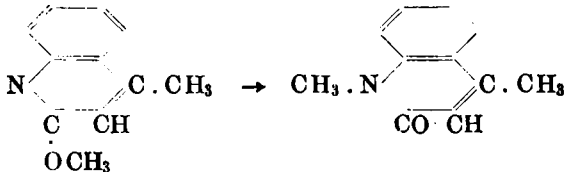
(Eingegangen am 2. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Der Eine von uns hat soeben ¹⁾ gezeigt, dass die Sauerstoffäther der γ - und α -Chinoline sich gegen Jodmethyl principiell gleich, aber graduell verschieden verhalten.

γ -Methoxychinolin z. B. bildet mit Jodmethyl ein quaternäres Jodid, das erst über 200° in Jodmethyl und Methylchinaldon zerfällt:



α -Methoxylepidin dagegen wird durch Jodmethyl langsam schon in der Kälte, rasch und glatt in der Wärme direct in das Methyllepidon verwandelt,

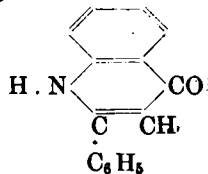


eine Reaction, die der Eine von uns durch die Annahme eines intermediär entstehenden, sehr unbeständigen Jodmethylates zu erklären sucht.

Der Unterschied wird offenbar dadurch hervorgerufen, dass die α -Chinolone, welche innere Säureamide darstellen, als solche natürlich schwächer basisch sind, als die γ -Chinolone.

Es schien deshalb interessant, das Verhalten solcher γ -Chinolonderivate zu untersuchen, in denen der basische Charakter des γ -Chinolons durch Gruppen mit acidificirenden Eigenschaften vermindert ist.

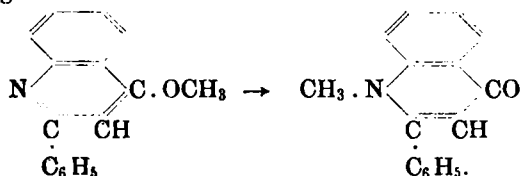
Ein solches schwächer basisches γ -Chinolon bot sich im α -Phenyl- γ -chinolon (α -Phenyl- γ -oxychinolin) dar.



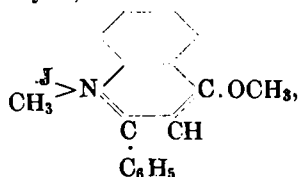
Seinen Sauerstoffmethylester haben wir der Einwirkung von Jodmethyl bei 90° unterworfen.

¹⁾ Diese Berichte 30, 922 und 929.

Es zeigte sich in der That, dass das α -Phenyl- γ -methoxychinolin unter diesen Bedingungen, unserer Erwartung entsprechend, in seinem Verhalten nicht dem γ -Methoxychinaldin, sondern dem α -Methoxy-lepidin analog ist, also *direct* in das isomere Methyl- α -phenyl- γ -chinolon umgewandelt wird.



(Ob sich das Jodmethylat,



welches die Umwandlung offenbar vermittelt, ähnlich wie beim 5-Methoxyphenylmethylpyrazol, bei niedriger Temperatur fassen lässt, sollen weitere Versuche entscheiden.

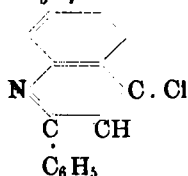
Experimentelles.

Zur Gewinnung des α -Phenyl- γ -methoxychinolins diente das α -Phenyl- γ -chinolon (α -Phenyl- γ -oxychinolin), welches zum Theil nach der Methode Knorr's aus dem Benzoylessiganilid durch Condensation mit concentrirter Schwefelsäure, zum Theil nach Conrad-Limpach durch Erhitzen des Phenylamidophenylacrylsäureäthylesters dargestellt wurde.

Einige bei dieser Gelegenheit gemachte Beobachtungen, welche die Angaben von Knorr u. Conrad-Limpach ergänzen, sollen in einer späteren Mittheilung von dem Einen von uns beschrieben werden.

Das α -Phenyl- γ -chinolon wurde in der gewöhnlichen Weise durch Phosphorpentachlorid in das α -Phenyl- γ -Chlorchinolin und dieses durch Einwirkung von Natriummethylat in das α -Phenyl- γ -methoxychinolin verwandelt.

α -Phenyl- γ -chlorchinolin.



2 Theile α -Phenyl- γ -chinolon wurden mit 2.5 Theilen Phosphor-pentachlorid gut gemischt und mit Phosphoroxychlorid durchfeuchtet.

Dieses Gemenge wurde im Oelbad 3–4 Stunden bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung auf 130–140° erhitzt. Die Masse war zu einer einheitlichen gelben Flüssigkeit zusammengeschmolzen. Dieser nach dem Erkalten dickflüssige Brei wurde mit Wasser und überschüssiger Natronlauge versetzt. Das ausgeschiedene Oel wurde mit Aether gesammelt. Durch Neutralisiren der alkalischen Mutterlauge konnte kein α -Phenyl- γ -chinolon zurückgewonnen werden. Aus dem Aether verblieb eine weisse Krystallmasse, die aus Ligroin umkrystallisirt wurde. Schmp. 63–64°. Ausbeute: 91 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}NCl$.

Procente: Cl 14.85, N 5.89.

Gef. » » 14.84, » 5.81.

Das α -Phenyl- γ -chlorchinolin ist leicht löslich in Ligroin, Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer löslich in Wasser. Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

α -Phenyl- γ -methoxychinolin.

5 Theile α -Phenyl- γ -chlorchinolin wurden in absolutem Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 1 Theil Natrium in absolutem Methylalkohol versetzt. Schon in der Kälte schied sich etwas Kochsalz aus. Zur Beendigung der Reaction wurde die Lösung 2 Stunden auf 130–140° erhitzt. Die Reactionsmasse wurde vom Alkohol befreit und nach dem Uebersättigen mit Natronlauge mit Aether extrahirt. Die Aetherlösung hinterliess das α -Phenyl- γ -methoxychinolin als ein erstarrendes Oel. Die Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus Ligroin in hübschen Nadeln vom Schmelzpunkt 69–70° gewonnen. Ausbeute ca. 80 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}NO$.

Procente: C 81.70, H 5.53, N 5.95.

Gef. » » 81.58, » 5.75, » 5.91.

Das α -Phenyl- γ -methoxychinolin ist leicht löslich in Ligroin, Benzol, Aether, Alkohol und verdünnten Säuren, unlöslich in Wasser und Alkalien.

Es ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.

n-Methyl- α -phenyl- γ -chinolon.

10 g α -Phenyl- γ -methoxychinolin wurden mit der dreifachen Menge Jodmethyl 10 Stunden auf etwa 90° erhitzt. Nach dem Abtreiben des Jodmethyls hinterblieb das Methyl- α -phenyl- γ -chinolon in Form eines erstarrenden Oeles. Die Substanz wurde mit schwefliger Säure entfärbt und aus Weingeist umkrystallisirt. Es resultirten 9 g glänzender Blättchen vom Schmp. 85°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}NO$.

Procente: C 81.70, H 5.53, N 5.95.

Gef. » » 81.51, » 5.77, » 5.82.

Das Methyl- α -phenyl- γ -chinolon ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und verdünnten Säuren, schwerer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Es unterscheidet sich von dem α -Phenyl- γ -methoxychinolin auch dadurch, dass es mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist.

172. P. Drude: Ein neuer physikalischer Beitrag zur Constitutionsbestimmung.

(Eingegangen am 6. April.)

Im Folgenden möchte ich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf ein eigenthümliches Verhalten der Substanzen gegenüber sehr schnell wechselnden elektrischen Kräften, sogenannten elektrischen Schwingungen, lenken, welches in hohem Maasse eine constitutive Eigenschaft ist, die dazu geeignet zu sein scheint, in manchen Fällen zur Prüfung auf die Constitution ausser anderen physikalischen Hilfsmitteln mit herangezogen zu werden.

Sehr viele Substanzen haben nämlich die Eigenschaft, die Energie elektrischer Schwingungen, die in ihnen erzeugt werden, zu absorbiren, d. h. in Wärme umzusetzen. Zunächst gehören hierher alle diejenigen, welche keine vollkommenen Isolatoren sind, sondern elektrische Leitfähigkeit besitzen. Dieser Einfluss der Leitfähigkeit ist aber um so geringer, je schneller die elektrischen Schwingungen sind. Bei den von mir angewandten, welche eine Schwingungszahl von 400 Millionen in der Secunde besitzen, ist z. B. die Leitfähigkeit von Wasser, welches der Wasserleitung entnommen ist, noch viel zu klein, um einen Einfluss zu äussern; bei wässrigen Kupfersulfat-Lösungen bewirkt die Leitfähigkeit hier erst merkliche elektrische Absorption, falls die Concentration etwa $\frac{1}{2}$ pCt. überschreitet. Bei allen organischen Verbindungen, um die es sich im Folgenden hauptsächlich handelt, kommt daher ihre Leitfähigkeit gar nicht in Betracht.

Nun habe ich schon vor einiger Zeit gefunden¹⁾, dass jene schnellen elektrischen Schwingungen von Alkoholen trotz ihrer geringen Leitfähigkeit ganz auffallend stark absorbirt werden. So absorbirt z. B. Amylalkohol etwa so stark, wie ein wässriger Electrolyt von 20000 mal grösserer Leitfähigkeit. Diese auffallende

¹⁾ Vgl. Ber. d. Kgl. sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Cl. 1895, p. 329. Abhandl. ibid. Bd 23, p. 1, 1896; Wied. Ann. 58, p. 1, 1896.