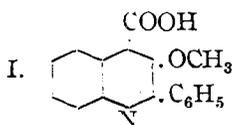


293. W. Dilthey und Cl. Thelen: Über die 2-Phenyl-3-methoxy-chinolin-4-carbonsäure (3-Methoxy-atophan).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. Juni 1925.)

Wie Acetophenon reagiert auch *m*-Methoxy-acetophenon beim Kochen in alkalischer (alkoholischer oder wäßriger) Lösung mit Isatin unter Ring-Erweiterung und Bildung der bisher noch unbekanntenen 2-Phenyl-3-methoxy-chinolin-4-carbonsäure (I). Das Ende der Reaktion ist erreicht, wenn eine der Mischung entnommene Probe



beim Verdünnen mit Wasser ziemlich klar bleibt. Die durch Neutralisation mit Salz- oder Essigsäure abgeschiedene Chinolin-carbonsäure wird aus Alkohol in fast farblosen, breiten Nadeln vom Schmp. 225° bis 226° in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

Die Säure löst sich schwer in Benzol, leichter in Toluol, Xylol, Pyridin, ganz leicht in Alkalien und Alkalicarbonaten, aber auch in Mineralsäuren infolge des noch basischen Charakters.

0.185 g Sbst.: 0.497 g CO₂, 0.0788 g H₂O. — 0.3124 g Sbst.: 13.5 ccm N (17°, 757 mm).

C₁₇H₁₃O₃N. Ber. C 73.1, H 4.7, N 5.0. Gef. C 73.27, H 4.76, N 5.1.

2-Phenyl-3-oxy-chinolin-4-carbonsäure.

Durch 7–8-stdg. Kochen obiger Methyläthersäure mit gepulvertem Aluminiumchlorid in Benzol erhält man die entmethylierte Säure in quantitativer Ausbeute. Sie ist gelb und schmilzt bei 204–205° (unkorr.)¹⁾.

0.2341 g Sbst.: 10.4 ccm N (16°, 757 mm). — C₁₆H₁₁O₃N. Ber. N 5.2. Gef. N 5.2.

In trockenem Zustand ist die Säure amorph und in den meisten Solvenzien sehr schwer löslich. Heißes Nitrobenzol nimmt sie leicht auf und gibt sie in tief gelber, beim Liegen heller werdender Farbe, aber amorph wieder ab. Dabei muß schnell abgekühlt werden, da sonst CO₂-Verluste entstehen. Obwohl es sich nur um eine schwache Säure handelt, deren Alkalisalze in wäßriger Lösung alkalisch reagieren, löst sie sich in Alkalien ziemlich leicht. Fällt man eine solche leicht grünlich fluoreszierende Lösung mit Mineralsäure, so entsteht nach einigen Tagen ein hellgelber, aus mikroskopisch-feinen Nadelchen bestehender Niederschlag, welcher aus der Säure + 3 Mol. Wasser besteht.

0.5372 g verloren nach 3-stdg. Erhitzen auf 120–125° 0.086 g.

Ber. 3H₂O 16.9. Gef. H₂O 16.1.

Dieses Krystallwasser ist sowohl für die Krystallstruktur als auch für die hellgelbe Farbe verantwortlich, denn die Krystallstruktur geht beim Trocknen (schon beim Liegen an der Luft auf Ton) verloren, entsteht aber wieder in alkoholisch-wäßriger Suspension, und hierbei wechselt die Farbe von tiefem zu ganz hellem Gelb.

Bariumsalz: Da die Salze der 2-Phenyl-3-oxy-chinolin-4-carbonsäure meist leichter löslich sind als die Säure selbst, ist ihre Darstellung nicht ganz einfach. Zur Bereitung des Bariumsalzes verfährt man am besten so, daß man die Säure mit Alkohol übergießt und so lange Barytwasser zugibt, bis alles gelöst ist, hierauf zum

¹⁾ S. Berlingozzi und C. Marzella, C. 1924, I 2368, finden als Schmp. 206–207°.

Sieden erhitzt und klar filtriert. Nach 24 Stdn. hat sich das Bariumsalz in ganz schwach gelblichen Nadelchen, die 6 Mol. Wasser enthalten, abgeschieden.

0.1191 g Sbst.: 0.0362 g BaSO₄. — C₂₂H₂₀O₆N₂Ba + 6H₂O. Ber. Ba 17.8. Gef. Ba 17.9.

Mit dem Verlust des Wassers geht auch die Krystallstruktur verloren. Es konnten jedoch, wegen CO₂-Abgabe bei höherer Temperatur, nur 5 Mol. Wasser ausgetrieben werden, wovon drei leichter weggehen als die restlichen zwei.

0.3142 g Sbst. verloren nach 3 Stdn. bei 120—130° 0.0208 g H₂O, entsprechend 3 Molekülen. Nach 2-stdg. weiteren Trocknen bei 150° und 16 mm betrug der Gesamtverlust 0.0359 g = 5 Mol. Wasser. An feuchter Luft oder in alkoholisch-wässriger Suspension wird das entwässerte, amorphe Salz wieder hellgelb und krystallin. Reines Wasser bewirkt sofortige Hydrolyse.

2-Phenyl-3-oxy-chinolin.

Während die Methyläthersäure ihr CO₂ sehr festhält, gelingt die Kohlensäure-Abspaltung aus der entmethylierten Säure durch längeres Kochen in Nitrobenzol-Lösung sehr leicht. Es entsteht in quantitativer Ausbeute 2-Phenyl-3-oxy-chinolin vom Schmp. 218—220° (ber. N 6.3, gef. N 5.9%). Dieselbe Base erhält man auch unter gleichzeitiger Beseitigung des Carboxyls, wenn man die Entmethylierung der Methyläthersäure mit rauchender Salzsäure bei 160° vornimmt. Es entstehen hierbei die gelben Nadeln des salzsauren Salzes, welche bei ca. 160° leicht sintern, jedoch erst bei 261° schmelzen²⁾ (ber. Cl 13.7; gef. Cl 13.6).

Das Phenyl-oxy-chinolin löst sich nicht in kohlensauren, wohl aber in fixen Alkalien mit kräftig grüner Fluorescenz.

Den Elberfelder Farbenfabriken danken wir verbindlichst für überlassenes Isatin, sowie die pharmakologischen Untersuchungen, die sie für uns auszuführen die Güte hatten.

294. R. Fricke und G. Spilker: Über die (nichtkatalytische) Hydrierung des Thionaphthens.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W. u. aus d. Urteer-Laborat. d. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 30. Mai 1925.)

Aufgabe der hier beschriebenen Versuche war es, die bei der Hydrierung des Thionaphthens sich ergebenden Produkte zu untersuchen. Eine Hydrierung unter Anwendung von Katalysatoren konnten wir dabei nicht vornehmen, da diese durch schwefelhaltige Verbindungen erfahrungsgemäß sehr schnell vergiftet werden¹⁾. Es kam aber z. B. Hydrierung mit naszierendem Wasserstoff nach dem Ladenburgschen²⁾ Verfahren in Betracht, nach dem auch Alexander³⁾ die Hydrierung des Cumarons vorgenommen hatte. Alexander hatte hierbei neben Dihydro-cumaron *o*-Äthylphenol erhalten.

²⁾ Barginelli und Berlingozzi, C. 1923, III 148t, geben als Schmp. 220—212° an, für das salzsaure Salz finden sie 243—245°.

¹⁾ Da es immerhin nicht ganz sicher erschien, ob der Schwefelkörper Katalysatoren auch für seine eigene Hydrierung vergiftet, wurden besondere Hydrierungsversuche bei Zimmertemperatur mit kolloidalem Palladium als Katalysator (in 50-proz. Alkohol und in Eisessig) ausgeführt, doch ohne Erfolg.

²⁾ Ladenburg, B. 27, 78 [1894].

³⁾ Alexander, B. 25, 2409 [1892].