

uns nicht. Die katalytische Reduktion von Triphenyl-acetylchlorid nach Rosenmund²⁰⁾ führte nur zu Triphenyl-methan.

Als Lösungsmittel dienten Benzol, Toluol und Xylol. Das trockne Pd-BaSO₄ wurde in das Lösungsmittel eingetragen, dann wurde $\frac{1}{4}$ Stde. ebenfalls trockner Wasserstoff durch den Apparat hindurchgeleitet und schließlich das Säurechlorid eingestreut. Dann wurde im Wasserstoff-Strom bis zum Verschwinden der Reaktion auf Chlor zum Sieden erwärmt. Falls Benzol als Lösungsmittel benutzt wurde, gelang es nicht, das Chlor vollständig zu entfernen; bei Verwendung von Toluol und Xylol verschwand das Chlor dagegen nach 3—5 Stdn. unter quantitativer Bildung von Triphenyl-methan (Schmp. 94°).

Einwirkung saurer Agenzien auf Ketone.

Wie schon oben erwähnt wurde, führten die Versuche der Isomerisation von Ketonen durchgängig zu negativen Resultaten.

Bei der Anwendung von konz. Schwefelsäure wurde das gepulverte Keton unter Kühlung zur Schwefelsäure allmählich hinzugegeben und die erhaltene Lösung nach 1-stdg. Stehen bei +5° auf Eis gegossen. Beim Umkrystallisieren des Produktes gewann man das Ausgangsmaterial zurück. Mit verd. Schwefelsäure wurden die Ketone mehrere Stunden bis zum Sieden der Säure erwärmt. Zinkchlorid und Bromwasserstoff wurden in zugeschmolzenen Röhren einwirken gelassen.

64. Hanns John:

Chinolin-Derivate, III.: Oxydation von *Py*-alkylierten Chinolinen.

[Aus d. Chem. Abt. d. Deutsch. Hygien. Institutes, Prag.]

(Eingegangen am 13. Januar 1926.)

Die Tatsache, daß die Oxydation von *Py*-methylierten Chinolinen zu meist langsam und mit geringer Ausbeute an Chinolin-carbonsäuren verläuft, gab Veranlassung, das Verhalten einiger derartiger Derivate und des Chinolins bei der von A. Eckert¹⁾ beschriebenen photochemischen Oxydationsmethode zu untersuchen. Die Durchführung der Experimente erfolgte während der Zeit vom 15. Juni bis 15. September 1925 in der in diesen „Berichten“²⁾ bereits mitgeteilten Anordnung.

Die hierbei erlangten Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen: Chinolin und 2-Methyl-chinolin lieferten etwa 83% der angewandten Stoffe unverändert wieder, daneben harzige Substanzen. 4-Methyl-chinolin ergab ein ähnliches Resultat, außerdem aber eine geringe Menge eines alkali-löslichen Produktes, welches mit Quecksilberchlorid und Pikrinsäure krystallisierte Niederschläge bildete. Aus 2-Phenyl-4-methyl-chinolin entstand, ohne daß hierbei Verharzung beobachtet werden konnte, in einer Ausbeute von 27% der theoretisch möglichen Menge 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure, während der Rest des Ausgangsmaterials unverändert wiedergewonnen wurde. [2'-Phenyl-4'-chinoly]-2-propandiol-(1.3), über dessen Darstellung und Verhalten gegen Chromsäure später berichtet werden wird, verhielt sich dem 4-Methyl-chinolin analog. Auch in diesem Falle mußte von einer genauen Identifizierung des gefundenen alkali-löslichen Stoffes — zufolge der geringen Menge desselben — vorläufig abgesehen werden.

²⁰⁾ B. 51, 585 [1918].

¹⁾ B. 58, 313 [1925].

²⁾ H. John, B. 58, 1564 [1925].

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Viktor Fischl.)

Chinolin.

3.00 g synthetisches Chinolin (Sdp. 238°), gelöst in 200 ccm trockenem, thiophen-freiem Benzol, wurden bei Gegenwart von 2.00 g resublimiertem Anthrachinon in der vorerwähnten Weise der Insolation ausgesetzt.

Nach 4-wöchiger Belichtung hatte sich der aus Anthrachinon bestehende Bodensatz völlig gelöst, und der Kolbeninhalt bildete eine klare, dunkelgelbe Flüssigkeit, deren Aussehen sich bis zur Beendigung des Versuches nicht mehr änderte.

Dann wurde das Benzol auf dem Wasserbad abdestilliert, der über Schwefelsäure und Paraffin getrocknete Rückstand bei 100° unter Rückflußkühlung 3-mal mit je 30 ccm n_{20}^D -Sodalösung digeriert und diese Auszüge filtriert. Das Gewicht des am Filter verbliebenen Anthrachinons betrug nach Waschen mit Wasser und Äther und Trocknen 1.97 g. Die gesamte Flüssigkeit wurde 3-mal mit Äther ausgeschüttelt und dieser nach Hinzufügen des Waschäthers und Trocknen abdestilliert. Das zurückbleibende, hellgelbe, nach Chinolin riechende Öl wurde in Alkohol aufgenommen, die Lösung filtriert und mit alkohol. Weinsäurelösung versetzt. Der nach 12-stdg. Stehen im Kühlschrank ausgeschiedene Krystallbrei wurde auf einer Nutsche gesammelt und bei 110° getrocknet. Der Schmelzpunkt dieses Produktes, welches 6.32 g wog, lag bei 126°. Eine Probe davon mit Chinolintartrat gemischt, schmolz bei 125.5°. Die alkalische Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad auf etwa die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingedampft, heiß filtriert und das dunkelbraun gefärbte Filtrat in der Kälte mit verd. Essigsäure angesäuert. Nach 24-stdg. Stehen im Kühlschrank hatte sich in der nunmehr hellgelb gefärbten Lösung ein brauner Niederschlag gebildet. Dieser stellte — nach Trocknen bei 100° — 0.11 g einer krümeligen Masse dar, welche bei 183° sinterte, bei 310° noch nicht geschmolzen war und sich schwer in verd. Salzsäure, leicht in Alkohol löste. Diese Lösungen blieben auf Zusatz von Quecksilberchlorid, Kaliumchromat und Pikrinsäure klar. Weiteres Einengen der Flüssigkeit im Vakuum lieferte 0.15 g eines äußerlich ähnlich beschaffenen, bei 160° schmelzenden Produktes, welches gleichfalls mit obigen Mitteln keine Fällungen gab. Vollständiges Eindampfen des nun erlangten Filtrates bewirkte Ausscheidung einer sehr geringen Menge eines nur in Alkohol und Aceton löslichen Harzes.

2-Methyl-chinolin.

3.00 g synthetisches 2-Methyl-chinolin (Sdp. 245°), gelöst in 200 ccm trockenem, thiophen-freiem Benzol, wurden nach Zusatz von 2.00 g resublimiertem Anthrachinon — wie früher angegeben — belichtet.

Der aus Anthrachinon bestehende Bodensatz verschwand allmählich, und der Inhalt des Kolbens bildete nach etwa 3 Wochen eine dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit, die völlig klar blieb.

Aufarbeitung wie oben. Ergebnis: 6.56 g bei 190° schmelzendes 2-Methyl-chinolin-Pikrat, 0.11 g eines dunkelbraunen amorphen Produktes, welches kein Chinolin- bzw. Pyridin-Derivat war, 0.09 g einer harzigen Substanz und Rückgewinnung von 1.97 g Anthrachinon.

4-Methyl-chinolin.

3.00 g synthetisches 4-Methyl-chinolin (Sdp. 263⁰), gelöst in 200 ccm trockenem, thiophen-freiem Benzol, und 2.00 g resublimiertes Anthrachinon wurden — wie mitgeteilt — belichtet. Das zuerst zum größten Teil ungelöste Anthrachinon ging allmählich in Lösung.

Aufarbeitung wie oben. Ergebnis: 7.81 g 4-Methyl-chinolin-Quecksilberchloriddoppelsalz (Schmp. 192⁰), 0.05 g eines braunen, krümeligen, schwer löslichen Stoffes, welcher — in viel Salzsäure oder Alkohol gelöst — mit Quecksilberchlorid, Kaliumchromat oder Pikrinsäure krystallisierte Niederschläge gab, und Rückgewinnung von 1.97 g Anthrachinon.

2-Phenyl-4-methyl-chinolin.

3.00 g 2-Phenyl-4-methyl-chinolin (Schmp. 65⁰), 2.00 g resublimiertes Anthrachinon und 200 ccm trocknes, thiophen-freies Benzol wurden in der erwähnten Anordnung belichtet.

Nach 3-wöchiger Insolation hatte die Menge des ungelösten Anthrachinons deutlich abgenommen. Weitere 3 Wochen später war fast alles gelöst, während ein weißer, krystallinischer Niederschlag in allmählich steigender Menge ausfiel. Nach 9 Wochen, zu welcher Zeit sich das gesamte Anthrachinon in Lösung befand, war der Boden des Kolbens fast vollkommen mit jener Substanz bedeckt.

Der nach Abdestillieren des Benzols verbliebene, getrocknete Rückstand wurde mit 30 ccm *n*/20-Sodalösung auf dem Wasserbade digeriert und nach 1-stdg. Stehen auf Eis durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt. Dieser Vorgang wurde noch 2-mal wiederholt und auf diese Weise ein schwach gelb gefärbtes Filtrat und ein gelber, krystallisierter Rückstand erhalten. Das Filtrat wurde in der Kälte mit verd. Essigsäure angesäuert. Der dadurch entstandene schwach gefärbte, flockige Niederschlag wog nach Waschen und Trocknen bei 110⁰ 0.9 g. Der Schmelzpunkt lag bei 205⁰. Umkrystallisation aus 15 ccm absol. Alkohol erhöhte denselben auf 212⁰. Eine Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung mit reiner 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure ergab 213⁰. 0.2130 g Sbst.: 19.1 ccm N (17⁰, 760 mm). — C₁₆H₁₁O₄N. Ber. N 5.62. Gef. N 5.52.

Ein Teil des in Frage stehenden Produktes wurde in verd. Salzsäure gelöst, die filtrierte Lösung mit konz. Salzsäure versetzt und hierauf stark abgekühlt. Das ausgeschiedene Chlorhydrat schmolz (nach Trocknen bei 110⁰) bei 190⁰. Bei der gleichen Temperatur schmilzt das salzsaure Salz der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure. Eine Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung ließ keine Depression beobachten.

Die in Soda unlösliche Substanz wurde 3-mal mit je 30 ccm verd. Salzsäure ausgekocht. Beim starken Abkühlen der vereinigten Filtrate schieden sich weiße, nadelförmige Krystalle ab, deren Menge nach Trocknen bei 110⁰ 2.52 g betrug und deren Schmelzpunkt bei 201⁰ lag. Eine Probe davon, mit reinem salzsauren 2-Phenyl-4-methyl-chinolin gemischt, schmolz bei der gleichen Temperatur. Aus der lauwarmen Lösung dieses Chlorhydrates fiel auf Zusatz von Soda die freie Base als Öl aus, welches nach 24-stdg. Stehen auf Eis zu würfelförmigen Krystallen erstarrte, die bei 64⁰ schmolzen. Eine Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung mit reinem 2-Phenyl-4-methyl-chinolin ergab 65⁰. Das wiedergewonnene Anthrachinon wog 1.98 g.

[2'-Phenyl-4'-chinolyl]-2-propandiol-(1.3), C₈H₅.C₉H₅N.CH(CH₂.OH)₂.

3.00 g [2'-Phenyl-4'-chinolyl]-propandiol-(1.3) (Schmp. 163.5⁰), 2.00 g resublimiertes Anthrachinon und 200 ccm trocknes, thiophen-freies Benzol wurden — wie angegeben — belichtet.

Der Kolbeninhalt bildete zunächst eine hellgelbe Flüssigkeit und einen Bodensatz, der aus Anthrachinon und dem in kaltem Benzol schwer löslichen Chinolin-Derivate bestand. Nach 3-wöchiger Insolation war die Flüssigkeit dunkelgelb, der Bodensatz heller gelb gefärbt. Bei Beendigung der Belichtung bestand der Kolbeninhalt aus einer klaren, gelben Flüssigkeit und einem weißen Bodensatz.

Aufarbeitung wie oben. Ergebnis: 2.6 g [2'-Phenyl-4'-chinolyl]-propandiol-(1.3)-Chlorhydrat (Schmp. 195⁰), 0.06 g eines braunen, harzartigen Produktes, in dessen salzsauren Lösungen auf Zusatz von Quecksilberchlorid und Kaliumchromat undeutlich kristallisierte Fällungen entstanden, und Rückgewinnung von 1.95 g Anthrachinon.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

65. Edmund Speyer und August Popp:

Über die Einwirkung von Ozon auf Dihydro-kodein und Äthyl-dihydro-morphin. (Ein Beitrag zur Aufspaltung des Morphin-Moleküls.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. Januar 1926.)

Pschorr und Einbeck¹⁾ haben in einer vorläufigen Mitteilung die Einwirkung von Ozon auf eine wäßrige Lösung von Thebain-Chlorhydrat studiert und sind hierbei zu einer Verbindung von der Summenformel $C_{16}H_{21}O_5N$ gelangt, welche sie α -Thebaizon nannten.

Dieses α -Thebaizon, das sich vom Thebain durch den Mehrgehalt von O_2 unterscheidet, besitzt noch die beiden im Thebain vorhandenen Methoxygruppen. Ein Sauerstoffatom des α -Thebaizons ist an ein Kohlenstoffatom doppelt gebunden, was durch die Bildung eines Monosemicarbazons zum Ausdruck gebracht wird. Da das α -Thebaizon aus seinen sauren Lösungen durch Soda gefällt, aber in Natronlauge wieder gelöst wird, so ergab sich daraus die nächstliegende Vermutung, daß das α -Thebaizon phenolischen Charakter besitzt. Diese Vermutung erwies sich als unzutreffend; denn durch Einleiten von Kohlensäure in die natron-alkalische Lösung erfolgte weder eine Fällung, noch die Rückbildung des Ausgangsproduktes.

Pschorr und Einbeck fanden, daß das α -Thebaizon beim Behandeln mit fixen Alkalien Methylalkohol abspaltet unter Bildung des Natriumsalzes einer Säure. Der Beweis für diese Annahme wurde durch Titration des α -Thebaizon-Chlorhydrates erbracht, aus der deutlich das Vorhandensein einer Carboxylgruppe hervorging.

Die beiden Autoren erklären den Reaktionsvorgang so, daß durch die Einwirkung von Natronlauge die Verseifung eines Methylesters zur Säure erfolgt. Die Sauerstoff-Brücke ist allem Anschein nach im α -Thebaizon noch vorhanden, da Acetylierungs- und Benzoylierungsversuche erfolglos waren.

Die α -Thebaizon-Bildung findet durch Pschorr und Einbeck in der Weise ihre Erklärung, daß im Thebain eine ungesättigte Bindung benachbart einem mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatom gespalten wird unter Anlagerung von Sauerstoff.

¹⁾ B. 40, 3652 [1907].