

Rohe Harnsäure kann für diesen Zweck ausreichend gereinigt werden durch Aufnehmen in warmer konz. Schwefelsäure, Fällen mit Wasser und sorgfältiges Auswaschen⁵⁾. Empfohlen sei folgender Ansatz: 50 g feinpulvrige, rohe Harnsäure wird nach und nach in 120 ccm wasserbad-warme, konz. Schwefelsäure, die sich des Schäumens wegen in einem 1-l-Bechergläse befindet, unter Umrühren eingetragen. Die noch warme, dicke, dunkle Lösung wird durch einen Büchner-Trichter mit Asbestpolster gesogen, und das Filtrat in 1 l Wasser gegossen. Die Fällung wird mit heißem Wasser gewaschen. Ausbeute etwa 80%. Solche Präparate sind heller als das Ausgangsmaterial, aber nicht ganz farblos; die Hauptsache ist, daß sie bei der Oxydation nicht schäumen. Durch Wiederholung der Reinigung können sie entfärbt werden.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

116. Hanns John:

Chinolin-Derivate, IV.: Verbindungen des 2-Phenyl-4-methyl-chinolins.

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

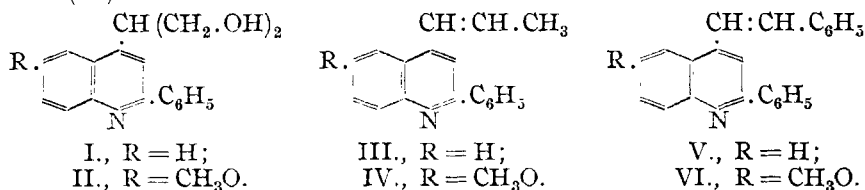
(Eingegangen am 27. Februar 1926.)

Zwecks genauerer Charakterisierung des 2-Phenyl-4-methyl-chinolins und seiner Substitutionsprodukte erschien es interessant, die Kondensationsfähigkeit dieser Stoffe mit Aldehyden festzustellen.

Die diesbezüglich durchgeführten Versuche ergaben: 2-Phenyl-4-methyl-chinolin reagierte mit Formaldehyd — als 40-proz. käuflicher Formalin-Lösung — bei Erhitzung der Komponenten im Einschlußrohr auf 130° unter Bildung von 2-[2'-Phenyl-4'-chinoly]-propandiol-(1.3) (I). Zusatz von Wasser oder Alkohol oder Verwendung eines größeren Überschusses als 1 Mol. Formaldehyd bei Einwirkung höherer Temperatur waren ohne Einfluß auf den Reaktionsverlauf und die Größe der im Mittel 86% betragenden Ausbeute. Hingegen konnte dieselbe bei Ersatz der Formalin-Lösung durch Paraformaldehyd auf 93% gesteigert werden. Chromsäure oxydiert das 2-[2'-Phenyl-4'-chinoly]-propandiol-(1.3) zur 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure. 2-Phenyl-4-methyl-6-methoxy-chinolin und Formaldehyd lieferten beim Erhitzen auf 160—170° in einer Ausbeute von 97% d. Th. das 2-[2'-Phenyl-6'-methoxy-4'-chinoly]-propandiol-(1.3) (II). 2-Phenyl-4-methyl-chinolin und Acetaldehyd ergaben beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 200—210° 61% des erwarteten 2-Phenyl-4-propenyl-chinolins (III). Zusatz von Chlorzink verhinderte dieses Ergebnis. 2-Phenyl-4-methyl-6-methoxy-chinolin und Acetaldehyd ließen bei analoger Erhitzung auf 240—250° in einer Ausbeute von 54% d. Th. das 2-Phenyl-4-propenyl-6-methoxy-chinolin (IV) gewinnen. Aus 2-Phenyl-4-methyl-chinolin und überschüssigem Benzaldehyd entstand beim Erhitzen derselben im Einschlußrohr auf 200—210° in einer Menge von 55% d. Th. das 2-Phenyl-4-styryl-chinolin (V). Bei Zusatz von Chlorzink oder saurem Kaliumsulfat oder Anwendung von äquimolekularen Mengen des in Frage stehenden Chinolin-Derivates und Benzaldehyds trat keine Kondensation ein.

⁵⁾ H. Biltz und M. Heyn, A. 413, 66 [1916]; H. Biltz und H. Schauder, J. pr. 2] 106, 135 [1923].

Gebrauch von mehr als 1 Mol. Überschuß an Benzaldehyd erwies sich ohne Vorteil rücksichtlich der Höhe der Ausbeute. Steigerung der Temperatur über 210° setzt dieselbe herab. 2-Phenyl-4-methyl-6-methoxy-chinolin und Benzaldehyd bildeten beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 200–210° in einer Ausbeute von 53% d. Th. das 2-Phenyl-4-styryl-6-methoxy-chinolin (VI).



2-Phenyl-4-methyl-chinolin und Paraldehyd, Propionaldehyd, Isobutyraldehyd, Isovaleraldehyd, Önanthaldehyd traten beim Erhitzen dieser Substanzen bis auf 310° nicht in Reaktion. Zusatz von Chlorzink war ohne Wirkung. Ebenso verlief die Kondensation von 2-Phenyl-4-methyl-chinolin mit *o*- und *p*-Nitrobenzaldehyd, *m*-Amino-benzaldehyd, *p*-Dimethylamino-benzaldehyd, *p*-Toluylaldehyd, Cuminaldehyd, Phenyl-acetaldehyd, Zimtaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd, Vanillin, Piperonal, Furfurol unter den bisher angewandten Bedingungen vorläufig negativ¹⁾.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Viktor Fischl.)

2-[2'-Phenyl-4'-chinoly]-propandiol-(1,3) (I).

2.2 g 2-Phenyl-4-methyl-chinolin (Schmp. 65°) — 1 Mol. — und 2 ccm 40-proz. käuflicher Formalin-Lösung — entsprechend 3 Mol. Formaldehyd — werden in einem Bombenrohr 24 Stdn. auf 130° erhitzt. Die dann im Rohr vorhandene gelblichweiße, zähflüssige Masse wird nach Abgießen der darüberstehenden, klaren wäßrigen Flüssigkeit in 10 ccm absol. Alkohol gelöst und diese Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle heiß filtriert. Nach 12-stdg. Stehen im Kühlschrank scheiden sich weiße, nadelförmige Krystalle aus, deren Gewicht nach Trocknen bei 100° 2.4 g beträgt und deren Schmelzpunkt bei 154° liegt. Nochmalige Umkrystallisation aus 10 ccm absol. Alkohol erhöht denselben auf 163.5°.

0.2114 g Subst.: 0.5928 g CO₂, 0.1171 g H₂O. — 0.1572 g Subst.: 7.5 ccm N (27°, 737 mm).

C₁₈H₁₇O₂N. Ber. C 77.42, H 6.09, N 5.02. Gef. C 76.50, H 6.20, N 5.08.

Das 2-[2'-Phenyl-4'-chinoly]-propandiol-(1,3) ist leicht löslich in konz. und verd. Alkohol, Eisessig, Benzol, schwerer in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und heißem Wasser.

Das Chlorhydrat bildet weiße, perlmutter-artig glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 195°.

0.6420 g Subst.: 20.40 ccm *n*_D¹⁰-KOH. — C₁₈H₁₇O₂N, HCl. Ber. HCl 11.59. Gef. HCl 11.60.

Sulfat und Nitrat stellen kleine, sehr leicht lösliche Prismen dar. Quecksilberchlorid erzeugt in salzsaurer Lösung der in Frage stehenden Verbindung einen aus langen, dünnen Nadeln bestehenden Niederschlag, Kaliumchromat undeutlich ausgebildete,

¹⁾ Über die Kondensation des nicht phenylierten 4-Methyl-chinolins mit Aldehyden vergl. u. a. O. Doebner und W. v. Miller, B. 18, 1646 [1885]; B. Heymann und W. Koenigs, B. 21, 1424, 2167 [1888]; K. Loew, B. 36, 1669 [1903].

meist zu hellgelben Drusen vereinigte Krystalle, Ferrocyankalium kleine, hellgrüne Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in schwefelsaurer Lösung der Substanz eine Fällung großer, gelber Nadeln. Das Tartrat erscheint in leicht löslichen Prismen. Das Pikrat kommt in geringer Menge aus Alkohol in Form gelber Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 113° liegt.

Kondensation des 2-Phenyl-4-methyl-chinolins mit Paraformaldehyd.

2.2 g 2-Phenyl-4-methyl-chinolin und 2.0 g Paraformaldehyd (Schmp. 145°), wie oben angegeben 24 Stdn. auf 130° erhitzt, liefern als Reaktionsprodukt eine zähe, gelbe Masse, welche in 30 ccm trockenem Äther gelöst wird. Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die, gegebenenfalls filtrierte, Lösung bewirkt Abscheidung klebriger Krystalle, welche aus angesäuertem Wasser umkrystallisiert werden. Zerlegung dieses Salzes mit Soda ergibt 2.6 g bei 140° schmelzender freier Base, deren Schmelzpunkt nach 2-maliger Umkrystallisation aus je 4 Tln. absol. Alkohol 163.5° beträgt.

Oxydation des 2-[2'-Phenyl-4'-chinoly]-propandiols-(1.3) mit Chromsäure.

3.0 g 2-[2'-Phenyl-4'-chinoly]-propandiol-(1.3) (Schmp. 163.5°), gelöst in 10 ccm Schwefelsäure (1:5), werden unter Rühren mit einer Lösung von 10 g Chromtrioxyd in 12 g konz. Schwefelsäure und 30 ccm Wasser versetzt und hierauf unter Rückflußkühlung 72 Stdn., d. i. bis zur Grünfärbung der Flüssigkeit, auf dem Wasserbad unter öfterem Umschwenken des Kolbens erwärmt. Dann wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, der entstandene Niederschlag scharf abgesaugt, gewaschen und in das klare farblose Filtrat unter Kühlung und Rühren so lange verd. Essigsäure zugegibt, bis die Menge des dadurch ausfallenden Produktes sich nicht mehr vermehrt. Nach 12-stdg. Stehen im Kühlschrank wird diese, aus hellbraunen Krystallen bestehende Fällung auf einer Nutsche gesammelt und bei 110° getrocknet. Der Schmelzpunkt der auf diese Weise in einer Menge von 1.9 g erlangten Substanz liegt bei 209°. Zweimalige Umkrystallisation aus je 15 ccm absol. Alkohol unter Zusatz von ein wenig Tierkohle liefert weiße Nadeln, welche bei 213° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 74 % d. Th. Eine Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung mit reiner 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure läßt keine Depression beobachten.

0.3360 g Sbst.: 13.38 ccm n_{10}^2 -KOH. — $C_{16}H_{11}O_2N$. Ber. 13.46 ccm.

2-[2'-Phenyl-6'-methoxy-4'-chinoly]-propandiol-(1.3) (II).

2.5 g 2-Phenyl-4-methyl-6-methoxy-chinolin (Schmp. 129°) — 1 Mol. — und 2 ccm käuflicher 40-proz. Formalin-Lösung — entsprechend 3 Mol. Formaldehyd — werden, wie früher beschrieben, 24 Stdn. auf 160—170° erhitzt. Die nach Abgießen der hellgelb gefärbten wäßrigen Phase erlangte zähe, braune Masse wird in wenig heißer verd. Salzsäure aufgenommen, diese Lösung filtriert und abgekühlt. Es scheidet sich ein amorphes Produkt ab, welches, aus 10 ccm schwach angesäuertem Wasser umkrystallisiert, farblose Nadeln liefert, aus denen durch Sodalösung die Base in Form weißer Krystalle in Freiheit gesetzt wird, deren Gewicht nach Trocknen im Vakuum 3.0 g beträgt und deren Schmelzpunkt dann bei 92° liegt. Umkrystallisation aus 8 ccm Alkohol ergibt weiße Nadelchen, welche bei 93° schmelzen.

0.1503 g Sbst.: 6.5 ccm N (30°, 737 mm). — $C_{19}H_{20}O_3N$. Ber. N 4.43. Gef. N 4.52.

Das 2-[2'-Phenyl-6'-methoxy-4'-chinoly]-propandiol-(1.3) löst sich leicht in verd. und absol. Alkohol, Äther, Benzol und heißem Chloroform.

Das Chlorhydrat erscheint in kleinen, weißen Nadeln, das Sulfat als in Wasser und verd. Schwefelsäure leicht lösliche Prismen. Das Nitrat stellt gleichfalls Prismen

dar. Quecksilberchlorid scheidet aus der salzsauren Lösung der Verbindung kleine, weiße Nadeln ab, Kaliumchromat gelbe Prismen, Ferrocyankalium sehr kleine, undeutlich krystallisierte Blättchen. Jod-Jodkalium fällt aus schwefelsaurer Lösung dieser Base gelbe Prismen. Das Tartrat kommt in weißen Blättchen. Das Pikrat bildet aus Äther gelbe Blättchen.

2-Phenyl-4-propenyl-chinolin (III).

2.2 g 2-Phenyl-4-methyl-chinolin — 1 Mol. — und 0.9 g absol. Acetylaldehyd — 2 Mol. — werden im Einschlußrohr 24 Stdn. auf 200—210° erhitzt, die entstandene rotgelb gefärbte, dickflüssige Masse in ca. 20 ccm trockenem Äther gelöst und in die Lösung unter Kühlung so lange trocknes Salzsäuregas eingeleitet, bis sich die Menge des dadurch ausfallenden Niederschlages nicht weiter vermehrt. Nach Dekantieren des Äthers wird das salzsaure Salz 2-mal aus je 20 ccm angesäuerten Wassers umkrystallisiert und dann durch Soda zerlegt. Die Menge der auf diese Weise erhaltenen, nach Trocknen im Vakuum bei 48° schmelzenden Substanz beträgt 1.5 g. Umkrystallisation aus 10 ccm 80-proz. Alkohol liefert beim starken Abkühlen feine, weiße Prismen, deren Schmelzpunkt bei 54° liegt.

0.1354 g Sbst.: 7.4 ccm N (28°, 737 mm). — $C_{18}H_{18}N$. Ber. N 5.71. Gef. N 5.78.

Das 2-Phenyl-4-propenyl-chinolin löst sich leicht in verd. und absol. Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol. Die Verbindung addiert die berechnete Menge Brom.

0.2050 g Sbst.: 17.5 ccm n_{10}^2 -Thiosulfat. — $C_{18}H_{18}N$. Ber. Br 65.31. Gef. Br 65.02.

Das Chlorhydrat bildet starke, gelbe Prismen, das Sulfat und das Nitrat kurze, weiße, leicht lösliche Prismen. Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Verbindung einen aus feinen, weißen Nadeln bestehenden Niederschlag, Kaliumchromat gelbe, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln, Ferrocyankalium feine, weiße Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in schwefelsaurer Lösung Abscheidung kleiner, gelber Prismen. Das Tartrat erscheint in langen, feinen Nadeln. Das Pikrat kommt aus Äther in gelben, nadelförmigen Krystallen, welche bei 207° schmelzen.

2-Phenyl-4-propenyl-6-methoxy-chinolin (IV).

2.5 g 2-Phenyl-4-methyl-6-methoxy-chinolin — 1 Mol. — und 0.9 g absol. Acetaldehyd — 2 Mol. — werden im Einschlußrohr 24 Stdn. auf 240—250° erhitzt und das Reaktionsprodukt wie beim vorstehenden Versuch aufgearbeitet. Die Menge der aus der schwach salzsauren Lösung des gelb gefärbten Chlorhydrates mit Soda in der Kälte in Freiheit gesetzten, weißen, krystallinischen Rohbase beträgt nach Trocknen im Vakuum 1.5 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 119°. 2-maliges Umkrystallisieren aus je 5 ccm Alkohol erhöht denselben auf 123°.

0.1605 g Sbst.: 8.2 ccm N (29°, 737 mm). — $C_{19}H_{17}ON$. Ber. N 5.09. Gef. N. 5.37.

Das 2-Phenyl-4-propenyl-6-methoxy-chinolin löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Die Verbindung addiert die berechnete Menge Brom.

Das Chlorhydrat bildet kurze, gelbe, schief zugespitzte Prismen, das Sulfat gelbe, meist in Büscheln angeordnete Nadeln. Das Nitrat stellt gelbe, lanzettförmige Blättchen dar. Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Substanz einen Niederschlag, welcher aus weißen Nadeln besteht, Kaliumchromat dunkelgelbe Nadeln, Ferrocyankalium hellbraune, oft sternförmig vereinigte Nadeln. Das Tartrat erscheint in gelben, meist zu Drusen angeordneten Nadeln. Das Pikrat kommt aus Äther in kurzen, gelben Nadeln.

2-Phenyl-4-styryl-chinolin (V).

2.2 g 2-Phenyl-4-methyl-chinolin — 1 Mol. — und 2.1 g frisch destillierter Benzaldehyd — 2 Mol. — werden in einem Bombenrohr 24 Stdn. auf 200—210° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildet eine dunkelrote, zähflüssige Masse, welche — nach Entfernung des darüberstehenden Wassers — in ca. 100 ccm trockenem Äther gelöst und, wie oben mitgeteilt, mit Salzsäuregas behandelt wird. Auf Zusatz von Soda bis zur alkalischen Reaktion fällt aus der lauwarmen, gelb gefärbten Lösung des Chlorhydrates ein Öl aus, das nach 12-stdg. Stehen im Kühlschrank krystallinisch erstarrt. Die Menge dieser Substanz beträgt nach Waschen und Trocknen im Vakuum 1.7 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 100°. Zweimaliges Umkrystallisieren, erst aus 10 ccm eines Gemisches gleicher Teile absol. Alkohol und Benzin, dann aus 10 ccm Alkohol liefert kleine, weiße Prismen, welche bei 102° schmelzen.

0.1317 g Sbst.: 6.00 ccm N (29°, 737 mm). — $C_{23}H_{17}N$. Ber. N 4.56. Gef. N 4.79.

Das 2-Phenyl-4-styryl-chinolin löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, schwerer in Eisessig. Die Verbindung addiert die berechnete Menge Brom.

0.2099 g Sbst.: 16.8 ccm n_{10}^{20} -Thiosulfat. — $C_{23}H_{17}N$. Ber. Br 52.12. Gef. Br 52.46.

Das Chlorhydrat bildet feine, lange, gelbe Nadeln. Sulfat und Nitrat stellen lange, gelbe Nadeln dar. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der in Frage stehenden Verbindung gelbe Nadeln, Kaliumchromat kleine, dunkelgelbe Nadeln, Ferrocyankalium kleine, grünlichgelbe Prismen. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung dieser Substanz einen Niederschlag, welcher aus sehr kleinen, dunkelbraunen Nadeln besteht. Das Tartrat kommt in meist büschelförmig angeordneten Nadeln, das Pikrat in Prismen, die bei 268° schmelzen und in Alkohol schwer löslich sind.

2-Phenyl-4-styryl-6-methoxy-chinolin (VI).

2.5 g 2-Phenyl-4-methyl-6-methoxy-chinolin — 1 Mol. — und 2.1 g frisch destillierter Benzaldehyd — 2 Mol. — werden im Einschlußrohr 24 Stdn. auf 200—210° erhitzt und das Reaktionsprodukt, wie vorstehend angegeben, aufgearbeitet. Die Menge der über das Chlorhydrat gereinigten, trocknen, bei 130° schmelzenden Substanz beträgt 1.9 g. Zweimalige Umkrystallisation aus je 60 ccm absol. Alkohol liefert kleine, weiße Prismen, deren Schmelzpunkt bei 140° liegt.

0.1628 g Sbst.: 9.5 ccm N (27°, 737 mm). — $C_{24}H_{19}ON$. Ber. N 6.19. Gef. N 6.21.

Das 2-Phenyl-4-styryl-6-methoxy-chinolin ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol leicht löslich. Die Verbindung addiert die berechnete Menge Brom.

0.2135 g Sbst.: 13.35 ccm n_{10}^{20} -Thiosulfat. — $C_{24}H_{19}ON$. Ber. Br 47.48. Gef. Br 48.34.

Das Chlorhydrat bildet starke, gelbe Nadeln, welche in konz. Salzsäure schwer löslich sind. Das Sulfat und das Nitrat stellen gelbe Nadeln dar. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieser Substanz gelbe Nadeln, Kaliumchromat dunkelgelbe, nadelförmige Krystalle, Ferrocyankalium sehr kleine, grünlichgelbe Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in schwefelsaurer Lösung der Verbindung einen aus feinen, schwarzvioletten Nadeln bestehenden Niederschlag. Das Tartrat erscheint in derben, gelben Platten. Das Pikrat kommt aus Alkohol in gelben Prismen.

Über die durch Reduktion der oben beschriebenen Verbindungen entstehenden Stoffe wird später berichtet werden.