

Schmp. 175°. Gegen 50-proz. alkoholische, wie 33—50-proz. wäßrige Kalilauge war die gebromte Säure bei mehrstündigem Kochen ganz unempfindlich.

### 3-Phenyl-1-oxy-cyclopropan-1,2-dicarbonssäure (III).

Durch Schmelzen einer eingedampften Lösung von 2 g Brom-säure und 3 g Ätzkali im Silbertiegel (15 Min.), Ansäuern der zuvor alkalisch ausgeätherten Schmelzprodukts-Lösung und Ausäthern erhält man einen Äther-Rückstand, der beim Aufnehmen in wenig Wasser etwas unveränderte Ausgangssubstanz ungelöst läßt. Die wäßrige Lösung, mit Tierkohle gekocht, filtriert und eingedampft, gibt einen glasigen Rückstand einer in allen Lösungsmitteln leichtlöslichen, nicht umkrystallisierbaren Säure mit unscharfem Schmp. 65°. Sie gibt keine Eisenchlorid-Reaktion und kein krystallisiertes Produkt mit Phenyl-hydrazin.

0.0960 g Sbst.: 0.2088 g CO<sub>2</sub>, 0.0435 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 59.45, H 4.54. Gef. C 59.18, H 5.03.

Der Dimethylester wurde aus 0.5 g Säure mit 10 ccm Methylalkohol und 2 ccm konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (2 Stdn.) bereitet und siedet unter 3 mm Druck bei 210—215°.

0.1332 g Sbst.: 0.3028 g CO<sub>2</sub>, 0.0653 g H<sub>2</sub>O. — 0.1342 g Sbst.: 0.3062 g CO<sub>2</sub>, 0.0681 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 62.37, H 5.64. Gef. C 61.99, 62.32, H 5.44, 5.64.

Der Ester gibt kein Phenyl-hydrazon.

## 436. Hanns John: Chinolin-Derivate, VI.: Zur Kenntnis der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure.

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

(Eingegangen am 2. August 1926.)

O. Doebner und M. Gieseke<sup>1)</sup> erhielten beim Glühen der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure mit Natronkalk 2-Phenyl-chinolin, zu welchem Ergebnis auch W. Pfitzinger<sup>2)</sup> durch Destillation der genannten Säure mit Kalk gelangte.

Wird das Bariumsalz der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure trocken destilliert, tritt ebenfalls Decarboxylierung unter Bildung von 2-Phenyl-chinolin ein. Gleichzeitig aber entsteht eine Substanz, welche nicht mit Phenyl-hydrazin, Hydroxylamin oder Semicarbazid reagiert und bei der Analyse Werte liefert, die mit den beim 2-Phenyl-chinolin gefundenen übereinstimmen, von dem sie sich jedoch durch Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheidet. Bestimmungen des Molekulargewichtes nach der ebullioskopischen Methode von E. Beckmann konnten infolge der geringen Löslichkeit dieses Stoffes vorläufig nur unter Verwendung von Nitro-benzol als Lösungsmittel durchgeführt werden. Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen nach R. Rast<sup>3)</sup> verliefen bisher ergebnislos. Die Analysen-Resultate, der hohe Schmelzpunkt, die Schwerlöslichkeit dieser Verbindung und die bei den Molekulargewichts-Bestimmungen erlangten, in dieser Beziehung zwar nicht befriedigenden, Werte deuten auf ein Di-[2-phenyl-chinoly] hin.

<sup>1)</sup> A. 242, 294 [1887].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 56, 294 [1897].

<sup>3)</sup> B. 55, 1051 [1922].

Der eben erörterte Verlauf der trocknen Destillation des Bariumsalzes der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure gab Veranlassung, auch das Verhalten anderer Salze der in Frage stehenden Säure unter den gleichen Verhältnissen festzustellen. Hierbei konnte beobachtet werden, daß bei der trocknen Destillation des Li-,  $\text{NH}_4$ -, Na-, K-, Ca-, Sr-, Al- und Sn-Salzes die hochschmelzende Substanz entsteht, während sich aus den übrigen Salzen lediglich 2-Phenyl-chinolin bildete.

Versuche, das erwähnte Produkt auf anderen Wegen darzustellen, ergaben: 2-Phenyl-chinolin bleibt bei der Destillation durch ein glühendes Rohr unverändert, 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure gibt bei der Zinkstaub-Destillation 2-Phenyl-chinolin, 2-Phenyl-4-chlor-chinolin<sup>4)</sup> — über eine bisher nicht beschriebene Darstellung dieses Chinolin-Derivates wird später berichtet werden — liefert bei der Behandlung mit Kupfer unter den vorläufig angewandten Bedingungen kein Dichinolyl-Derivat, läßt aber bei der Destillation über Zinkstaub die zuerst aus dem Bariumsalz der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure erlangte hochschmelzende Verbindung entstehen.

### Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Viktor Fischl und Erich Wünsche.)

#### Trockne Destillation von 2-phenyl-chinolin-4-carbonsaurem Barium.

30 g des bei 120° getrockneten und fein gepulverten Salzes<sup>5)</sup> werden in einer Glasretorte von etwa 200 ccm Fassungsraum erhitzt. In etwa 10 Min. ist Rotglut erreicht und die Destillation beendet. Die in dem vorgelegten Kolben vorhandene, dunkel gefärbte, schmierige Masse (13.8 g) erstarrt bald zu großen, hellbraunen Krystallen, deren Schmp. bei 73° liegt. Der Inhalt der Vorlage wird mit 100 ccm absol. Alkohol versetzt und dieser zum Sieden gebracht. Hierbei geht der größte Teil des Destillationsproduktes in Lösung. Die auf einem Filter gesammelte, alkohol-unlösliche, gelblich-weiße, krystallinische Substanz wiegt nach Waschen mit heißem absol. Alkohol und Trocknen bei 100° 1.0 g. Der Schmp. liegt bei 296°. Umkrystallisation aus 100 ccm trockenem Chloroform liefert feine, weiße Nadeln, welche bei 303° schmelzen.

0.2523 g Sbst.: 0.7964 g  $\text{CO}_2$ , 0.1268 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1503 g Sbst.: 9.6 ccm N (25°, 735 mm). — 0.4256 g Sbst. in 18.5 g Nitro-benzol:  $\Delta$  0.357°. — 0.2504, 0.6598 g Sbst. in 16.4 g Nitro-benzol:  $\Delta$  0.261°, 0.667°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2$ . Ber. C 88.23, H 4.90, N 6.86, Mol.-Gew. 408.

Gef. „ 86.11, „ 5.70, „ 6.85, „ „ 326, 293, 300.

Die Substanz löst sich in etwa der 10-fachen Menge kochendem Nitrobenzol, in Tetrachlor-äthan, in etwa 50 Thn. heißem Bromoform, in etwa 100 Thn. siedendem Chloroform, in der 150-fachen Menge kochendem Äthylchlorid, noch schwerer in Methylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff, nicht in Äthylalkohol, Äther, Benzol.

Das Chlorhydrat bildet kurze, leicht lösliche Prismen. Sulfat und Nitrat stellen weiße Prismen dar. Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der in Frage stehenden Verbindung einen Niederschlag kleiner weißer Nadeln, Kaliumchromat kleine gelbe Nadeln, Ferrocyankalium weiße Nadeln, Platinchlorid sehr kleine,

<sup>4)</sup> L. Knorr und E. Fertig, B. 30, 938 [1897].

<sup>5)</sup> W. Pfitzinger, J. pr. [2] 56, 295, 296 [1897].

hellgelbe Nadeln, welche bei 300° noch nicht geschmolzen sind. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz Ausscheidung brauner, undeutlich ausgebildeter Krystalle. Das Pikrat kommt aus Chloroform in prismatischen, bei 234° schmelzenden Krystallen.

Die nach Abfiltrieren und Waschen der Base  $C_{30}H_{20}N_2$  verbleibende, braungefärbte, alkohol. Lösung hinterläßt nach Abdestillieren des Alkohols 12.1 g einer bei 79° schmelzenden Krystallmasse, aus welcher durch Umkrystallisation aus 70-proz. Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle 8.4 g 2-Phenyl-chinolin vom Schmp. 84° erhalten werden.

0.1235 g Sbst.: 7.5 ccm N (20°, 752 mm). —  $C_{15}H_{11}N$ . Ber. N 6.83. Gef. N 6.84.

#### Trockne Destillation von Salzen der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure.

Die Salze wurden bei 120° getrocknet — das  $NH_4$ -Salz bei Zimmer-Temperatur —, hiervon je 10 g in Glasretorten von 50 ccm Fassungsraum, wie angegeben, erhitzt und das Reaktionsprodukt in der beschriebenen Weise aufgearbeitet.

Die Ergebnisse dieser immer unter den gleichen Bedingungen durchgeführten Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

2-phenyl- chinolin- 4-carbonsaur.	Gewicht des Destillates in g	Schmp. des Reaktions- produktes (°)	In Alkohol unlösl. Substanz		Menge d. 2-Phenyl- chinolins vom Schmp. 83—84° in g
			Ausbeute in g	Roh-Schmp. (°)	
Li .....	6.8	73	0.286	292	4.2
$NH_4$ .....	5.8	75	0.050	294	3.8
Na <sup>6)</sup> .....	5.4	75	0.206	298	3.7
K <sup>6)</sup> .....	6.4	73	0.196	294	3.9
Mg <sup>7)</sup> .....	5.8	78			4.0
Ca <sup>7)</sup> .....	6.2	75	0.060	290	4.0
Sr <sup>8)</sup> .....	6.3	73	0.351	295	3.8
Al .....	5.9	73	0.360	296	3.6
Fe <sup>9)</sup> .....	5.7	78			3.9
Cu <sup>10)</sup> .....	5.5	79			3.8
Ag <sup>10)</sup> .....	3.7	79			2.2
Zn <sup>10)</sup> .....	4.6	79			2.8
Cd .....	6.2	78			3.6
Sn .....	6.0	75	0.030	298	3.9
Pb <sup>10)</sup> .....	5.1	79			3.7
Bi <sup>11)</sup> .....	4.1	79			2.0

Bei der Destillation von weiteren 10 g desselben  $NH_4$ -Salzes unter den gleichen Verhältnissen entstand nur 2-Phenyl-chinolin. 10 g eines bei 120° getrockneten, mit Zinnhydroxyd verunreinigten Sn-Salzes ließen 0.300 g der hochschmelzenden Verbindung gewinnen.

<sup>6)</sup> W. Pfitzinger, l. c.; R. Boehm und K. Bournot, B. 48, 1570 [1915].

<sup>7)</sup> W. Pfitzinger, l. c.      <sup>8)</sup> C. 1915, I 910.

<sup>9)</sup> R. F. Weinland und Fr. Paschen, Z. a. Ch. 92, 81 [1915].

<sup>10)</sup> O. Doebner und M. Gieseke, A. 242, 291 [1887]; W. Pfitzinger, l. c.

<sup>11)</sup> C. 1925, I 2412.

Einwirkung von Kupfer auf 2-Phenyl-4-chlor-chinolin.

1 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin (Schmp. 64<sup>0</sup>) wird, in 6 ccm Nitrobenzol gelöst, mit 1 g Kupferbronze 8 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung des Nitrobenzols und einer Spur unveränderten 2-Phenyl-4-chlor-chinolins durch Wasserdampf wird der Rückstand im Destillationskolben mit verd. Salpetersäure versetzt, von einer harzigen Masse abfiltriert und dem Filtrat konz. Ammoniak im Überschuß zugefügt. Nach 12-stdg. Stehen im Kühlschrank wird der entstandene weiße, flockige Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gut gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Die Menge dieses dann bei 70<sup>0</sup> schmelzenden, in absol. Alkohol ohne Rückstand löslichen Produktes beträgt 0.3 g. 2-malige Umkrystallisation aus 70-proz. Alkohol liefert 2-Phenyl-chinolin vom Schmp. 83<sup>0</sup>.

Destillation des 2-Phenyl-4-chlor-chinolins über Zinkstaub.

1 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin wird mit 3 g Zinkstaub verrieben, in eine Glasretorte von 30 ccm Fassungsraum eingefüllt, diese Mischung mit 15 g Zinkstaub überschichtet und erhitzt. Das braungefärbte, bald krystallinisch erstarrende, bei 69–70<sup>0</sup> schmelzende Destillat wird mit 10 ccm absol. Alkohol aufgeköcht, das in Alkohol Unlösliche abfiltriert und mit heißem absol. Alkohol gewaschen. Umkrystallisation dieses dann bei 296<sup>0</sup> schmelzenden Produktes (0.04 g) aus 5 ccm Chloroform erhöht den Schmp. auf 303<sup>0</sup>. Eine Probe davon mit der bei der Destillation von 2-phenyl-chinolin-4-carbonsaurem Barium erhaltenen Substanz gemischt, schmilzt bei 303<sup>0</sup>. Aus dem alkohol. Filtrat lassen sich 0.64 g 2-Phenyl-chinolin gewinnen.

Der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh., sei auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Überlassung von für diese und für die vorher mitgeteilte Untersuchung benötigtem Ausgangsmaterial ergebenst gedankt.

#### 487. H. Ley und Th. Temme: Über optisch-aktive Innerkomplexsalze.

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

(Eingegangen am 9. Oktober 1926.)

I. Bei Salzen einfacher Amino-säuren mit zweiwertigen Metallen (Cu, Ni, Co) ist man trotz der großen Zahl der dargestellten Verbindungen keinem Isomeriefall geometrischer Art begegnet, der durch plane Anordnung des Moleküls erklärt werden könnte; auf diese Tatsache ist später in anderem Zusammenhange zurückzukommen. Isomeren dieser Art sind aber bei Salzen eines dreiwertigen Metalls, nämlich Kobalt, im Kobaltisalz des Glycins,  $\alpha$ -Alanins und der Picolinsäure als *cis*- und *trans*-Verbindungen aufgefunden<sup>1)</sup>. Bei diesen Innerkomplexsalzen kommt noch ein neues Moment hinzu: Durch die verschiedene Anordnung des Anions . . . . NH<sub>2</sub>.R. CO<sub>2</sub>— um das Zentralatom wird letzteres asymmetrisch; sowohl die *cis*- als

<sup>1)</sup> Die Arbeit gibt den wesentlichen Inhalt einer bei der Phil. Fakultät in Münster eingereichten Dissertation: „Über optisch-aktives N-Methyl-alanin und seine Salze“, (1925).

<sup>2)</sup> Ley und Mitarbeiter, B. 42, 3894 [1909], 45, 372 [1911], 50, 1123 [1917].