

10. Sauerstoff-Versuch mit je 20 g Muskelgewebe (Tauben) und a) 60 ccm neutralisierter Bernsteinsäure-Lösung, b) 60 ccm Phosphat-Gemisch $p_H = 7.6$. Versuchs-Anordnung wie unter 1a.

| | | | | | | |
|-----------------------------------|-------|----------|--------------------------|----|----|----|
| Zeit in Minuten | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 |
| Absorbierter Sauerstoff in ccm .. | a) 20 | 32 | 43 | 48 | 49 | 49 |
| nicht reduziert | | b) keine | neunenswerte Absorption. | | | |

III. Zur Beeinflussung durch Salze.

11. Es wurden folgende Gemische dargestellt:

| | Entfärbungs-Zeit |
|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| a) 1 g Muskel (Tauben) + 5 ccm Phosphat-Gemisch $p_H = 7.4$ | 17' |
| b) 1 g „ + 5 ccm Succinat | 15' |
| c) 1 g „ + 2.5 ccm Phosphat + 2.5 ccm Succinat ... | 18' |
| d) 1 g „ + 1 ccm Phosphat + 4 ccm Wasser | 23' |
| e) 1 g „ + 5 ccm Wasser | nicht entfärbt nach 3 Stdn. |

12. Zerkleinerter Frosch-Muskel, 2-mal mit dem 20-fachen Vol. Wasser ausgewaschen:

| | Entfärbungs-Zeit |
|----------------------------------------------------------|------------------|
| a) 1 g Muskel + 5 ccm Phosphat-Gemisch $p_H = 7.4$ | 80' |
| b) 1 g „ + 1 ccm „ + 4 ccm Natriumacetat. . | 85' |
| c) 1 g „ + 1 ccm „ + 4 ccm Kaliumcitrat ... | 90' |
| d) 1 g „ + 1 ccm „ + 4 ccm Natriumbutyrat | nicht entfärbt |
| e) 1 g „ + 5 ccm Wasser | nicht entfärbt |

13. Gewaschener Muskel (Tauben):

- a) 25 g Muskel + 75 ccm neutralisierte Bernsteinsäure-Lösung,
 b) 25 g „ + 75 ccm Chlorkalium-Lösung (0.1-n.).

| | | | | | | | |
|-----------------------------------|--------|------------------|----|----|----|----|----|
| Zeit in Minuten | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 |
| Absorbierter Sauerstoff in ccm .. | {a) 18 | 32 | 48 | 60 | 66 | 68 | 70 |
| | {b) | keine Absorption | | | | | |

147. Paul Baumgarten und Walter Kärgel: Über eine Synthese von 2.4-Dioxy-chinolin.

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

(Eingegangen am 14. Februar 1927.)

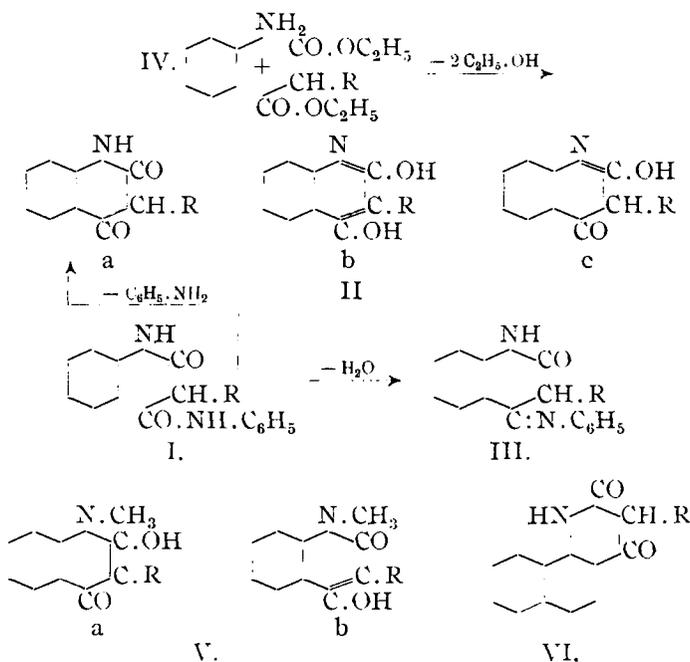
Die in Rede stehende Synthese war das Resultat von Untersuchungen, die an Dianiliden der Malonsäuren bei Erhitzung auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes gemacht wurden. Als zum Studium besonders geeignet erwiesen sich die Dianilide substituierter Malonsäuren, und unter ihnen nahm das Dianilid der Phenyl-malonsäure wegen der Leichtigkeit, mit welcher die zu beobachtenden Erscheinungen eintraten, und auch aus Gründen präparativer Natur eine besondere Rolle ein.

Beim Erhitzen im Vakuum, wenige Grade über seinen Schmelzpunkt hinaus, erleidet dieses Dianilid einen Zerfall, welcher, von einer untergeordneten Nebenreaktion abgesehen, hauptsächlich zu zwei Produkten führt. Als das eine konnte Anilin festgestellt werden; das andere war eine weiße, krystallinische Substanz. Die Mengenverhältnisse, in welchen beide

gefunden wurden, ließen bereits erkennen, daß der feste Stoff, seine Einheitlichkeit vorausgesetzt, aus 1 Mol. des ursprünglichen Dianilides durch Verlust von 1 Mol. Anilin hervorgegangen sein muß. Diese Anschauung wurde durch die zu $C_{15}H_{11}O_2N$ ermittelte Zusammensetzung vollauf bestätigt.

Die neue Verbindung ist in verd. Alkalien leicht löslich, und zwar zufolge einer Hydroxyl-Gruppe, wie die Darstellung eines Benzoyl-Derivates beweist. Auch starke Säuren sind Lösungsmittel.

Unter Berücksichtigung der Tatsachen, wie sie durch Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften der kristallinischen Substanz gegeben sind, wird die beim Hitze-Zerfall des Phenyl-malonsäure-dianilides stattfindende Reaktion wohl am besten in der durch das Formelschema (I \rightarrow II, $R = C_6H_5$) dargestellten Weise gedeutet und die neu entstandene Verbindung als ein Chinolin-Derivat der desmotropen Formulierungen IIa, IIb, IIc angesehen. Völlig sichergestellt wurde die Konstitution durch Zinkstaub-Destillation. Diese lieferte das erwartete 3-Phenyl-chinolin:



Die Hitze-Zersetzung des Phenyl-malonsäure-dianilides gibt ein etwas abweichendes Resultat, wenn man sie nicht im Vakuum, sondern unter Atmosphärendruck ausführt und erst zum Überdestillieren der hochsiedenden Produkte Vakuum anlegt. Man erhält auch hier Anilin und 3-Phenyl-2,4-dioxy-chinolin, daneben aber in geringerer Menge eine weitere Verbindung. Diese hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{16}ON_2$ und muß ihr zufolge aus 1 Mol. Dianilid durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser entstanden sein.

Die Substanz ist in Alkalilauge unlöslich, eine Eigenschaft, die zu ihrer Isolierung diente, und gibt auch nach verschiedenen Methoden weder ein

Acetyl-, noch ein Benzoyl-Derivat¹⁾. Bemerkenswert ist das Auftreten von Halochromie, so bei der Bildung des Hydrochlorids, welches von intensiv gelber Farbe ist. Für die Konstitution der fraglichen Verbindung beweisend, ist die Einwirkung von Salzsäure bei höherer Temperatur. Bei dieser Behandlung wird sie in 3-Phenyl-2.4-dioxy-chinolin und Anilin aufgespalten. Nach alledem muß ihr die Konstitution eines 3-Phenyl-4-phenylimino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins (III) zuerteilt und die sie erzeugende Reaktion durch das Schema (I → III) wiedergegeben werden.

Die gefundene Synthese des Phenyl-dioxy-chinolins ließ sich nun unter Umgehung der Isolierung des Phenyl-malonsäure-dianilides in folgender Weise erheblich vereinfachen: Man erhitzt Phenyl-malonsäure-diäthylester und Anilin im Verhältnis ihrer Molekulargewichte scharf etwa 2 Stdn. und erhält sofort in nahezu quantitativer Ausbeute das 3-Phenyl-2.4-dioxy-chinolin. Der Verlauf der Reaktion wird summarisch durch das Schema (IV → II) dargestellt. Wahrscheinlich wird auch hier das Dianilid als Zwischenprodukt auftreten. Da aber bei seinem Zerfall stets wieder Anilin entsteht, so wird insgesamt nur 1 Mol. Anilin auf 1 Mol. Ester verbraucht.

Die so einfache Reaktion bleibt nun nicht nur auf Anilin und Phenyl-malonester beschränkt. An Stelle des Phenyl-malonesters kann jeder andere substituierte Malonester treten, und das Anilin ist durch seine verschiedensten Derivate ersetzbar.

So wurden beispielsweise aus Benzyl- bzw. Äthyl-malonester und Anilin die entsprechenden Chinolin-Derivate synthetisiert. Auch disubstituierte Malonester eignen sich zum Umsatz. Bei dem als Beispiel gewählten Diäthyl-malonsäure-diäthylester ist besonders die Reaktionsträgheit beachtenswert, mit welcher die Umsetzung zur ersten Phase der Dianilid-Bildung verläuft. Selbst nach mehrstündigem Erhitzen unter den gewöhnlichen Bedingungen der Synthese entsteht nur das Dianilid, und zwar in keineswegs quantitativer Ausbeute. Dieses für sich erhitzt, zerfällt dann erst unter Anilin-Abspaltung in das 3.3-Diäthyl-2.4-dioxy-chinolin, wobei ein kleiner Teil des Dianilides unzersetzt mit den anderen Produkten überdestilliert.

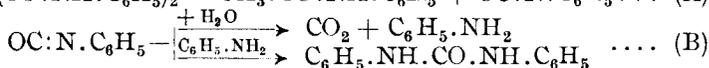
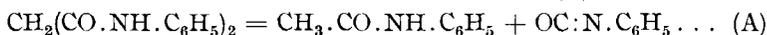
Bei den Synthesen, die mit Abkömmlingen des Anilins ausgeführt wurden, diente der Phenyl-malonester als zweite Reaktions-Komponente. Die im experimentellen Teil angeführten Beispiele wurden unter Verwendung von *o*-Toluidin, *N*-Methyl-anilin und α -Naphthylamin ausgearbeitet.

Alle die aus den alkylierten und arylierten Malonestern mit aromatischen Aminen gewonnenen Chinolin-Derivate bilden selbst bei Anwendung einer vielfachen Menge von Benzoylchlorid in Pyridin ebenso wie das unsubstituierte Dioxy-chinolin²⁾ nur ein Benzoyl-Derivat. Es ist also bloß eine reaktionsfähige Hydroxyl-Gruppe — wahrscheinlich in 2-Stellung — vorhanden; die sog. Dioxy-chinoline reagieren daher bei Acylierungen als substituierte 4-Oxo-3.4-dihydro-carbostyrile (IIc). Da für die ebenfalls benzozylierbaren *N*-Methyl-Verbindungen eine solche Formulierung nicht in Frage kommen kann, so müssen sie als 4-Oxo-2-oxy-1.4-dihydro-chinoline bzw. 2-Oxo-4-oxy-1.2-dihydro-chinoline (Va, b) betrachtet werden.

¹⁾ vergl. 4-Phenylimino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin: v. Niementowski, B. **40**, 4287 [1907]. ²⁾ G. Heller und W. Tischner, B. **42**, 4558 [1909].

Abweichend von dem bisher beschriebenen Verhalten ist das bei der Hitze-Zersetzung des unsubstituierten Malonanilides. Zwar tritt auch hier Zerfall unter Abspaltung von Anilin ein, doch ist der Rückstand kein 2.4-Dioxy-chinolin, wie eigentlich zu erwarten wäre. Er besteht vielmehr aus einer schwarzbraunen, spröden Masse, aus der sich weder durch Umlösen, noch durch Umfällen eine einheitliche Substanz isolieren läßt. Als weitere Reaktionsprodukte können Kohlensäure und in kleinerer Menge Acetanilid und Carbanilid nachgewiesen werden.

Offenbar spielen sich bei der Zersetzung des Malonsäure-dianilides mehrere Reaktionen ab. Von diesen führt eine zur Bildung von Acetanilid und Carbanilid. Ähnlich wie die Malonsäure beim Erhitzen in Essigsäure und Kohlendioxyd zerfällt, erleidet das Malonsäure-dianilid eine Spaltung in Acetanilid und Phenyl-isocyanat (A). Dieses reagiert aber mit dem bei der Zersetzung in beträchtlicher Menge gebildeten Anilin oder auch mit Wasser, aus einer Teilreaktion stammend, sofort nach (B) weiter:



Die Aufklärung der anderen Reaktionen mußte naturgemäß an der ungeklärten Zusammensetzung des schwarzbraunen Rückstandes scheitern.

Auch bei scharfem Erhitzen von Malonsäure-äthylester und Anilin im monomolekularen Verhältnis unter Bedingungen, bei welchen die Synthese mittels substituierter Malonester glatt vonstatten ging, wurde in der Hauptreaktion das gleiche verharzte Produkt erhalten.

Trotz dieser negativen Befunde läßt sich der Malonester doch zu Synthesen von 2.4-Dioxy-chinolinen verwenden; nur muß das Anilin durch ein geeigneteres aromatisches Amin ersetzt werden. Als solches hat sich z. B. α -Naphthylamin erwiesen. Mit ihm entsteht in glatter Reaktion das 2.4-Dioxy- α -naphthochinolin (VI, R = H).

Die neue Verbindung weist alle geforderten Eigenschaften auf: Löslichkeit in starken Säuren und in Alkalien und Bildung einer Benzoyl-Verbindung. Zuzufolge der beiden Wasserstoff-Atome in 3-Stellung läßt sich mit salpetriger Säure eine sehr charakteristische Isonitroso-Verbindung darstellen. Bei der Zinkstaub-Destillation wird das Dioxy-naphthochinolin zu α -Naphthochinolin reduziert, damit jeden Zweifel an seiner Konstitution ausschließend.

Aufgabe einer weiteren Untersuchung wird es sein, die aromatischen Amine zu ermitteln, welche wie das α -Naphthylamin auch mit nicht substituierten Malonsäure-estern Dioxy-chinoline bilden können, also den Einfluß der Substitution am Anilin auf den Ringschluß zu ergründen.

Beschreibung der Versuche.

Hitze-Zersetzung des Phenyl-malonsäure-dianilides.

3-Phenyl-2.4-dioxy-chinolin (II, R = C₆H₅).

30 g Phenyl-malanilid wurden in einem Säbelkolben bei einem Vakuum von etwa 15 mm in einem Metallbade erhitzt, in das die Kugel des Kolbens zur Hälfte eintauchte. Die Temperatur des Bades wurde zunächst auf 250° gehalten und nach dem Nachlassen der Destillation allmählich auf 350° gesteigert. Nach Beendigung der Reaktion befanden sich

im Säbel 8.2 g eines Gemisches aus Anilin und wenig Phenyl-acetanilid³⁾. Die Hauptmenge der Reaktionsprodukte war ohne Hinterlassung eines Rückstandes in die obere Hälfte des Kolbens sublimiert und bestand aus 21 g 3-Phenyl-2.4-dioxy-chinolin. Ausbeute nahezu quantitativ.

Das Phenyl-dioxy-chinolin ist leicht löslich in verd. Natronlauge, in Soda-Lösung, in wäßrigem Ammoniak und etwas in konz. Salzsäure. Mit starker Natronlauge wird ein in Wasser leicht lösliches Natriumsalz ausgefällt. In Alkohol ist die Substanz nur wenig löslich; am besten löst sie sich in Eisessig und kristallisiert hieraus in sechsseitigen Tafeln vom Schmp. 319⁰ (unkorr.).

0.1123 g Sbst.: 0.3123 g CO₂, 0.0490 g H₂O. — 0.0923 g Sbst.: 4.62 ccm N (20.5⁰, 739 mm).

C₁₅H₁₁O₂N (237.18). Ber. C 75.93, H 4.68, N 5.91. Gef. C 75.87, H 4.88, N 5.66.

Bei der Zinkstaub-Destillation wurden aus 3 g Substanz etwa 0.5 g eines braunen Öles erhalten. Dieses ergab bei der Behandlung mit verd. Salzsäure farblose Nadeln des 3-Phenyl-chinolin-Chlorhydrates vom Schmp. 109⁰ (unkorr.)⁴⁾. Aus dem Chlorhydrat wurde mit Ammoniak die freie Base hergestellt, die nach dem Umlösen aus Lignoïn den Schmp. 51⁰ (unkorr.) zeigte. Auch beim Schmelzpunkt des Pikrates (204⁰), aus der Lösung des Chlorhydrates mit Pikrinsäure gefällt, wurde Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur⁵⁾ gefunden.

Benzoyl-Verbindung: 1 Mol. 3-Phenyl-2.4-dioxy-chinolin wurde in Pyridin gelöst und die Lösung unter Eiskühlung mit ca. 3 Mol. Benzoylchlorid versetzt. Nach dem Stehen über Nacht wurde in überschüssige, verd. Schwefelsäure gegossen. Es schied sich ein bald erstarrendes Öl aus, das aus Eisessig unkrystallisiert wurde. Farblose, durchscheinende, derbe Krystalle, welche im Gegensatz zur nicht benzylierten Verbindung lufttrocken 1 Mol. Krystall-Essigsäure enthalten. Dieses wird im Vakuum über Kaliumhydroxyd bei 100⁰ abgegeben. Schmelzpunkt der so getrockneten Substanz 243⁰ (unkorr.).

0.1764 g Sbst.: 0.0274 g C₂H₄O₂. — Ber. C₂H₄O₂ 14.96. Gef. C₂H₄O₂ 15.53.

0.1051 g Sbst. (bei 100⁰ getrockn.): 3.83 ccm N (22.5⁰, 739 mm).

C₂₂H₁₅O₃N (341.24). Ber. N 4.11. Gef. N 4.08.

3-Phenyl-4-phenylimino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin
(III, R = C₆H₅).

30 g Phenyl-malonanilid wurden in einem Säbelkolben unter gewöhnlichem Druck in einem Metallbade erhitzt. Bald nach dem Schmelzen bei einer Badtemperatur von etwa 250⁰ begann eine Reaktion unter Entwicklung von wenig Kohlendioxyd. Die Temperatur wurde langsam bis auf 290⁰ gesteigert. Sobald kein Destillat mehr übergang, wurde auf 150⁰ abgekühlt und nach dem Anlegen eines Vakuums von etwa 15 mm wieder vorsichtig bis über 300⁰ erhitzt. Die Operation wurde unterbrochen, als das übergehende Destillat sich gelb färbte.

Der Säbelinhalt, der teilweise zu Krystallen erstarrt war, wurde mit Äther herausgespült. Die filtrierte, ätherische Lösung ergab nach Ver-

³⁾ Dieses entstammt einer Nebenreaktion, welche der beim Malonanilid behandelten entspricht.

⁴⁾ P. Friedländer und C. F. Gohring, B. **16**, 1836 [1883], geben ca. 93⁰ als Schmelzpunkt an. Sie haben offenbar ein unreines Produkt in Händen gehabt. Dies ergibt sich auch daraus, daß sie ihre freie Base nicht kristallisiert erhalten konnten.

⁵⁾ H. Hübner, B. **41**, 482 [1908].

destillieren des Äthers und Destillation 7.5 g Anilin, das durch Siedepunkt, Chlorkalk-Reaktion und Sulfat-Bildung identifiziert wurde. Der Rückstand dieser Destillation wurde zusammen mit dem in Äther Unlöslichen aus verd. Alkohol umgelöst. So ergaben sich 2.3 g farblose Blättchen vom Schmp. 117°: Phenyl-acetanilid.

Der im Kolben verbliebene Rückstand, der sich übrigens bei weiterer Steigerung der Temperatur, besonders unter Anwendung eines Vakuums von etwa 0.2 mm, zum größeren Teil unzersetzt destillieren ließ, wurde mit verd. Natronlauge ausgekocht. Aus der Lösung wurden durch verd. Salzsäure 9 g Phenyl-dioxy-chinolin gefällt. Der in Alkali unlösliche Anteil bestand aus 3 g 3-Phenyl-4-phenylimino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

Diese Substanz krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln, welche lufttrocken 1 Mol. Essigsäure enthalten, nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° über Kaliumhydroxyd aber essigsäure-frei sind. Dann schmilzt die Verbindung bei 295° (unkorr.).

0.2596 g Sbst.: 0.0407 g $C_2H_4O_2$. — Ber. $C_2H_4O_2$ 16.13. Gef. $C_2H_4O_2$ 15.68.

0.1294 g Sbst. (bei 100° getrockn.): 0.3830 g CO_2 , 0.0607 g H_2O . — 0.1063 g Sbst.: 8.50 ccm N (23.5°, 745 mm).

$C_{21}H_{16}ON_2$ (312.26). Ber. C 80.74, H 5.17, N 8.97. Gef. C 80.75, H 5.25, N 9.02.

Die Substanz ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, außer Eisessig, nur sehr wenig löslich. Sie ist unlöslich in wäßrigen Alkalien. Mit wenig konz. Schwefelsäure tritt Gelbfärbung ein; auf Zusatz von weiterer Säure erfolgt klare Lösung, aus der durch Wasser ein gelber Stoff gefällt wird.

Näher untersucht wurde das Verhalten gegen Salzsäure. Man erhitzte mit konz. Salzsäure etwa 1 Stde. bis eben zum Sieden, saugte ab und trocknete im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100°. Das hellgelbe Chlorhydrat ist, trocken aufbewahrt, unverändert haltbar; durch warmes Wasser wird es sofort zersetzt.

Zur Analyse wurde mit überschüssiger n_{10} -Kalilauge aufgeköcht und der Überschuß zurücktitriert.

0.3866 g Sbst.: 10.89 ccm n_{10} -KOH. — $C_{21}H_{16}ON_2 \cdot HCl$. Ber. HCl 10.46. Gef. HCl 10.27.

Aufspaltung des 3-Phenyl-4-phenylimino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins mit konz. Salzsäure.

1 g Substanz wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure im Bombenrohr 5 Stdn. auf 180--200° erhitzt. Die entstandene Lösung wurde in Wasser gegossen und der hierbei abgeschiedene Krystallbrei abgesaugt. Nach dem Umlösen aus Eisessig wurden Krystalle vom Schmp. 319° des 3-Phenyl-2,4-dioxy-chinolins erhalten. Das saure Filtrat wurde alkalisch gemacht und unter Kühlung mit Benzoylchlorid geschüttelt. Die ausgefallene Verbindung zeigte nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol den Schmp. 159° des Benzanilides.

Direkte Synthese von 2,4-Dioxy-chinolinen aus substituierten Malonestern und Arylaminen.

3-Phenyl-2,4-dioxy-chinolin (II, R = C_6H_5).

47.2 g Phenyl-malonsäure-diäthylester (1 Mol.) wurde mit 20.5 g Anilin (1.1 Mol.) 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt und dann das überschüssige Anilin im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand gab nach dem

Umlösen aus Eisessig reines Phenyl-dioxy-chinolin in nahezu quantitativer Ausbeute.

In ähnlicher Weise wurde das

8-Methyl-3-phenyl-2.4-dioxy-chinolin

aus 1 Mol. Phenyl-malonester (23.6 g) und 1.1 Mol. *o*-Toluidin (11.8 g) nach 3-stdg. Erhitzen erhalten. Ausbeute 80% d. Th. Die Substanz krystallisiert aus Eisessig mit 1 Mol. Krystall-Essigsäure in derben, farblosen Krystallen, welche die Essigsäure im Vakuum über Kaliumhydroxyd bei 100° verlieren. Schmelzpunkt nach dem Trocknen 249° (unkorr.).

0.4800 g Sbst.: 0.0930 g $C_2H_4O_2$. Ber. $C_2H_4O_2$ 19.29. Gef. $C_2H_4O_2$ 19.38.

0.1240 g Sbst. (bei 100° getrockn.): 0.3474 g CO_2 , 0.0622 g H_2O . — 0.2097 g Sbst.: 9.92 ccm N (19.5°, 745.5 mm).

$C_{16}H_{13}O_2N$ (251.19). Ber. C 76.47, H 5.22, N 5.58. Gef. C 76.43, H 5.61, N 5.42.

Die Verbindung ist löslich in Natronlauge, Soda-Lösung, Ammoniak und konz. Säuren.

Benzoyl-Derivat: Es wurde in bekannter Weise in Pyridin benzoyliert. Aus Eisessig farblose, rechteckige Tafeln, 1 Mol. Essigsäure enthaltend. Die über Kaliumhydroxyd im Vakuum bei 100° getrocknete Substanz schmilzt nach vorherigem Sintern bei 263° (unkorr.).

0.8287 g Sbst.: 0.1191 g $C_2H_4O_2$. Ber. $C_2H_4O_2$ 14.46. Gef. $C_2H_4O_2$ 14.37.

0.1794 g Sbst. (bei 100° getrockn.): 6.38 ccm N (23°, 739 mm).

$C_{23}H_{17}O_3N$ (355.27). Ber. N 3.94. Gef. N 3.99.

1-Methyl-3-phenyl-2.4-dioxy-chinolin (Va, Vb, R = C_6H_5).

11.8 g Phenyl-malonester (1 Mol.) wurden mit 5.4 g *N*-Methyl-anilin (1 Mol.) 3 Stdn. am Rückflußkühler im Metallbade zum lebhaften Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einem weichen Brei, der aus Eisessig ungelöst wurde. Es krystallisierten 9 g reines Methyl-phenyl-dioxy-chinolin aus; die Mutterlauge lieferte nach dem Ausfällen mit Wasser und Umlösen weitere 1.2 g. Aus Eisessig bildet die Substanz derbe, farblose Tafeln, die keine Essigsäure enthalten und bei 222° (unkorr.) schmelzen. Sie ist in Alkohol, Alkalien und konz. Säuren löslich.

0.1207 g Sbst.: 0.3379 g CO_2 , 0.0598 g H_2O . — 0.2194 g Sbst.: 10.33 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{16}H_{13}O_2N$ (251.19). Ber. C 76.47, H 5.22, N 5.58. Gef. C 76.37, H 5.54, N 5.38.

Benzoyl-Verbindung: Die eben beschriebene Substanz wurde in Pyridin gelöst und mit Benzoylchlorid behandelt. Beim Eingießen in verd. Schwefelsäure bildete sich ein Öl, das erst nach mehrmaligem Umlösen aus Eisessig farblose, derbe Krystalle ergab. Schmp. 165° (unkorr.).

0.1983 g Sbst.: 6.90 ccm N (22°, 747 mm). — $C_{23}H_{17}O_3N$ (355.27). Ber. N 3.94. Gef. N 3.96.

3-Phenyl-2.4-dioxy- α -naphthochinolin (VI, R = C_6H_5).

1 Mol. Phenyl-malonester (23.6 g) wurde mit 1 Mol. α -Naphthylamin (14.3 g) am Rückflußkühler im Metallbade zum Sieden erhitzt. Nach etwa 1 Stde. erstarrte der Kolbeninhalt ziemlich plötzlich während des Erhitzens. Der entstandene Krystallbrei wurde aus Eisessig unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert und ergab reines 3-Phenyl-2.4-dioxy- α -naphthochinolin in fast farblosen, verfilzten Nadeln. Ausbeute quantitativ. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Essigsäure, welches beim Er-

hitzen im Vakuum auf 100° über Kaliumhydroxyd abgegeben wird. Schmelzpunkt der so getrockneten Substanz 322° (unkorr.).

1.6100 g Sbst.: 0.2801 g C₂H₄O₂. — Ber. C₂H₄O₂ 17.3. Gef. C₂H₄O₂ 17.4.

0.1209 g Sbst. (bei 100° getrockn.): 0.3512 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — 0.1760 g Sbst.: 7.80 ccm N (23.5°, 739 mm).

C₁₉H₁₃O₂N (287.21). Ber. C 79.42, H 4.56, N 4.88. Gef. C 79.25, H 4.78, N 4.96.

Die Substanz ist sehr schwer in Alkohol löslich. Sie löst sich in verd. Natronlauge, Soda-Lösung, wäßrigem Ammoniak und verd. Schwefelsäure, wenig in kalter, konz. Salzsäure. Mit Salzsäure und Wasserstoffsperoxyd wird eine chlor-haltige Verbindung in hellgelben Krystallen erhalten.

Benzoyl-Derivat: Die in Pyridin mit Benzoylchlorid dargestellte Verbindung wird aus Pyridin oder Eisessig umkrystallisiert. Aus Eisessig erhält man essigsäure-freie, farblose Tafeln vom Schmp. 335° (unkorr.).

0.2238 g Sbst.: 7.48 ccm N (22°, 742 mm). — C₂₆H₁₇O₃N (391.27). Ber. N 3.58. Gef. N 3.78.

3-Benzyl-2.4-dioxy-chinolin (II, R = CH₂.C₆H₅).

1/10 Mol. Benzyl-malonsäure-diäthylester wurde mit 1/10 Mol. Anilin etwa 4 Stdn. im Metallbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der nach dem Erkalten entstandene zähe Sirup wurde mit Alkohol geschüttelt. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich derbe Krystalle aus, die nach häufigem Umlösen aus Alkohol farblose Tafeln ergaben. Sie enthalten 1 Mol. Krystall-Alkohol gebunden, welches im Vakuum über Phosphor-pentoxyd bei 100° abgegeben wird. Schmelzpunkt nach dem Trocknen 194° (unkorr.).

0.7969 g Sbst.: 0.1248 g C₂H₆O. — Ber. C₂H₆O 15.48. Gef. C₂H₆O 15.66.

0.1265 g Sbst. (bei 100° getrockn.): 0.3538 g CO₂, 0.0615 g H₂O. — 0.1615 g Sbst.: 7.60 ccm N (23°, 742.5 mm).

C₁₆H₁₃O₂N (251.19). Ber. C 76.47, H 5.22, N 5.58. Gef. C 76.30, H 5.44, N 5.30.

Die Substanz ist löslich in verd. Natronlauge, Soda-Lösung, wäßrigem Ammoniak und etwas in konz. Salzsäure.

Die Benzoyl-Verbindung wurde in der bekannten Weise dargestellt. Sie bildet aus viel Alkohol oder aus Eisessig farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 256° (unkorr.). 0.1498 g Sbst.: 5.00 ccm N (22.5°, 741 mm). — C₂₃H₁₇O₃N (355.27). Ber. N 3.94. Gef. N 3.76.

3-Äthyl-2.4-dioxy-chinolin⁶⁾ (II, R = C₂H₅).

1/10 Mol. Äthyl-malonsäure-diäthylester wurde mit 1/10 Mol. Anilin 4 Stdn. am Rückflußkühler bis auf 350° erhitzt. Die nach dem Erkalten entstandene zähe Schmiere wurde mit Alkohol geschüttelt. Hierbei schieden sich gelbe Krystalle ab, die nach mehrmaligem Umlösen aus wenig Eisessig schwach gelbliche, hexagonale Säulen vom Schmp. 259° (unkorr.) ergaben. 0.1285 g Sbst.: 8.33 ccm N (25°, 747 mm). — C₁₁H₁₁O₂N (189.16). Ber. N 7.41. Gef. N 7.30.

Löslichkeit in Laugen usw. wie beim Benzyl-dioxy-chinolin.

3.3-Diäthyl-2.4-dioxy-chinolin.

Diäthyl-malonsäure-diäthylester und Anilin wurden im molekularen Verhältnis 5 Stdn. unter Rückfluß im Metallbade auf 260–280° erhitzt. Nach dem Erkalten bildete sich ein Krystallbrei, der abgesaugt

⁶⁾ I. Rügheimer und C. G. Schramm, B. **21**, 301 [1888], stellten diese Verbindung aus 3-Äthyl-2-chlor-4-oxy-chinolin dar.

und getrocknet wurde. Er bestand aus Diäthyl-malonsäure-dianilid⁷⁾ vom Schmp. 218⁰ (unkorr.).

10 g des so erhaltenen Dianilides wurden unter Anwendung eines Vakuums von ca. 15 mm auf 250—290⁰ erhitzt. Hierbei ging neben geringen Mengen von nicht näher untersuchten Blättchen und Nadeln Anilin über. Das andere Zersetzungsprodukt war vollständig in den oberen, aus dem Metallbade herausragenden Teil des Reaktionsgefäßes sublimiert. Das Sublimat wurde in Soda-Lösung gelöst. Es blieb ein geringer Rückstand, der, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt des Diäthyl-malonsäure-dianilides zeigte. Das Filtrat gab beim Füllen mit verd. Salzsäure einen weißen Niederschlag und dieser nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße Krystalle des 3.3-Diäthyl-2.4-dioxy-chinolins in fast quantitativer Ausbeute. Schmp. 260⁰ (unkorr.).

0.1782 g Sbst.: 10.70 ccm N (23.5⁰, 732 mm).

$C_{13}H_{15}O_2N$ (217.20). Ber. N 6.45. Gef. N 6.66.

Die durch Benzoylierung in Pyridin gewonnene Benzoyl-Verbindung krystallisiert aus Alkohol in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 245⁰ (unkorr.).

0.2099 g Sbst.: 8.67 ccm N (22⁰, 745 mm). — $C_{20}H_{19}O_3N$ (321.26). Ber. N 4.36. Gef. N 4.68.

Hitze-Zersetzung des Malonsäure-dianilides.

20 g Malondianilid wurden in einem Säbelkolben in Metallbade erhitzt. Bald nach dem Schmelzen trat bei etwa 250⁰ lebhaftere Entwicklung von Kohlendioxyd ein, welches an der vollständigen Absorption durch Kalilauge erkannt wurde. Gleichzeitig ging ein farbloses Destillat über. Als die Destillation nachließ, wurde ein Vakuum von 15 mm angelegt und die Badtemperatur bis auf 290⁰ gesteigert. Dann wurde unterbrochen.

Beim Erkalten schieden sich im Destillat farblose Blättchen aus, die zusammen mit der Flüssigkeit herausgenommen wurden. Das Gemenge wurde mit Äther versetzt. Die filtrierte Lösung wurde nach dem Verdampfen des Äthers destilliert. Die Hauptmenge (6.5 g) ging bis 190⁰ über und wurde durch Siedepunkt, Geruch, Chlorkalk-Reaktion und ein schwer lösliches Sulfat als Anilin erkannt. Der Rückstand dieser Destillation wurde mit dem in Äther unlöslichen vereinigt und ergab nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol farblose Blättchen, die sich durch ihren Schmelzpunkt — auch in der Mischprobe — als Acetanilid (gegen 2 g) auswiesen.

Nun wurde der Säbelkolben erneut unter Anwendung eines Vakuums von 15 mm erhitzt und die Badtemperatur bis auf 330⁰ gesteigert. Es bildete sich ein farbloses Destillat, das zu zentimeterlangen Nadeln erstarrte. Die Destillation wurde unterbrochen, sobald sich die übergende Flüssigkeit braun färbte. Die im Säbel ausgeschiedenen Nadeln wurden aus Alkohol umkrystallisiert und durch Schmelzpunkt (Mischprobe) als Carbanilid (etwa 1 g) erkannt.

Der Rückstand im Kolben erstarrte zu einer schwarzbraunen, spröden Masse, die sich nur in konz. Schwefelsäure, sowie sehr wenig in siedendem Eisessig und siedendem Amylalkohol löste. Es gelang nicht, durch Anwendung dieser Lösungsmittel eine einheitliche Substanz zu erhalten. Durch

⁷⁾ M. Freund und K. Fleischer, A. **373**, 306 Anm. [1910], gewannen das Dianilid vom Schmp. 216—217⁰ aus Diäthyl-malonylchlorid und Anilin.

Anwendung eines Vakuums von 1 mm gelang es zwar, eine gewisse Menge des Rückstandes als gelbbraunes, zähes Öl überzutreiben, doch ließ sich auch hierbei keine Reinigung erzielen.

Die Menge der gebildeten Kohlensäure wurde in einem besonderen Versuch bestimmt. Aus 3 g Malondianilid wurden 0.268 g CO₂ erhalten.

Wurde das Malondianilid gleich unter Anwendung des Vakuums erhitzt, so sublimierte der größere Teil unzersetzt in den aus dem Heizbade herausragenden Teil des Kolbens. Der Rest zersetzte sich in der gleichen Weise, wie vorher beschrieben.

2.4-Dioxy- α -naphthochinolin (VI, R = H).

$\frac{1}{10}$ Mol. Malonsäure-diäthylester wurde mit $\frac{1}{10}$ Mol. Anilin am Rückflußkühler im Metallbade zum lebhaften Sieden erhitzt. Nach 2 Stdn. war der Kolbeninhalt vollständig erstarrt. Der entstandene Krystallbrei wurde nach dem Erkalten in siedender, verd. Natronlauge gelöst und mit verd. Salzsäure wieder ausgefällt. Das noch gelblich gefärbte Produkt wurde aus Alkohol, der mit etwas konz. Salzsäure versetzt worden war, mehrmals umgelöst. So wurden schwach gelbe Nadeln in einer Ausbeute von 80% d. Th. erhalten. Aus Eisessig krystallisierten derbe Prismen und Tafeln mit 1 Mol. Essigsäure, welches bei 190° im Vakuum über Kaliumhydroxyd abgegeben wurde. Schmp. gegen 320° unter Zersetzung.

1.2115 g Sbst.: 0.2737 g C₂H₄O₂. Ber. C₂H₄O₂ 22.2. Gef. C₂H₄O₂ 22.6.

Zur Analyse wurde die getrocknete Substanz verwendet. — 0.1902 g Sbst.: 0.5161 g CO₂, 0.0762 g H₂O. — 0.1645 g Sbst.: 9.20 ccm N (24°, 758 mm).

C₁₃H₉O₂N (211.15). Ber. C 73.92, H 4.30, N 6.64. Gef. C 74.02, H 4.48, N 6.41.

Die Verbindung bildet aus Pyridin pyridin-haltige, farblose Krystalle, die ihr Pyridin im Vakuum über Schwefelsäure abgeben. Sie löst sich nur wenig in Alkohol, gut in Alkohol, der etwas Salzsäure enthält. Aus viel wäßriger, 6-proz. Salzsäure kommt sie als leicht zersetzliches Chlorhydrat in farblosen Nadeln heraus. Die Substanz löst sich in wäßrigem Ammoniak, Soda-Lösung und verd. Natronlauge. Mit Salzsäure und Wasserstoffsperoxyd erhält man eine chlor-haltige, orange-gelbe Verbindung.

Zur Zinkstaub-Destillation wurden 5 g Substanz angewendet. Man erhielt ein braunes Öl, das nach einiger Zeit zu harten Krystallen erstarrte. Ausbeute ziemlich 1 g. Die Krystalle wurden auf Ton mit wenig Äther gewaschen und zeigten den Schmp. 51° (unkorr.)⁸⁾ des α -Naphthochinolins. Eine Probe des Rohproduktes wurde in Alkohol gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und eingedampft. Das entstandene zähe Öl gab beim Anreiben mit wenig Alkohol Krystalle, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle den richtigen Schmelzpunkt (213° [unkorr.]) des Sulfates⁸⁾ zeigten.

Benzoyl-Verbindung: Die Benzoylierung wurde in siedendem Pyridin durchgeführt. Die erhaltene Substanz krystallisiert aus Eisessig in schwach gelblichen Nadeln mit Essigsäure, welche bereits beim Liegen an der Luft abgegeben wird. Die bei 100° im Vakuum über Kaliumhydroxyd getrocknete Substanz schmilzt bei 272° (unkorr.). 0.1451 g Sbst.: 5.70 ccm N (24°, 736 mm). — C₂₀H₁₃O₃N (315.21). Ber. N 4.45. Gef. N 4.37.

Isonitroso-Verbindung: 1.05 g Dioxy-naphthochinolin (1 Mol.) wurden mit 0.35 g Natriumnitrit (1 Mol.) in wenig sehr verd. Natronlauge gelöst. Die Lösung wurde in verd. Schwefelsäure gegossen. Hierbei schied

⁸⁾ Beilstein, IV, 408 und IV*, 247.

sich ein roter, pulvriger Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weinrote Nadeln ergab. Ausbeute quantitativ.

0.1447 g Sbst.: 14.70 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{13}H_8O_3N_2$ (240.15). Ber. N 11.67. Gef. N 11.84).

Die Substanz verpufft beim Erhitzen über der Flamme und zersetzt sich im Röhrchen unter Aufblähen gegen 330°. Sie löst sich in Natronlauge mit tieferer Farbe, in Soda-Lösung und in wäßrigem Ammoniak mit grüner Farbe.

Die Versuche wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, der wir für die uns zur Verfügung gestellten Mittel bestens danken.

148. E. Zintl und Ph. Zaimis: Zur Kenntnis der Wertigkeitsstufen des Rutheniums.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 19. Februar 1927.)

Die durch Reduktion von Ruthenium(III)-halogenid-Lösungen entstehenden niederwertigen Verbindungen sind vor kurzem mehrfach untersucht worden. Während H. Remy¹⁾ zu dem Schluß kam, daß beim Auftreten der Blaufärbung das Ruthenium wesentlich zweiwertig vorliege und die blaue Farbe selbst vielleicht einwertigem Ruthenium zuzuschreiben sei, führten dagegen H. Gall und G. Lehmann²⁾ die Blaufärbung auf Halogenide des zweiwertigen Rutheniums zurück. H. Remy und Th. Wagner³⁾ zeigten neuerdings, daß bei Reduktion in stark saurer Lösung bis zum Eintritt einer reinen Grünfärbung 1 Äquivalent und bis zur maximalen Blaufärbung 2 Äquivalente Wasserstoff verbraucht werden.

Diese Erörterungen veranlassen uns, einige Resultate bekannt zu geben, die bei Versuchen zur potentiometrischen Titration von Ruthenium erhalten wurden. Das Verfahren beruht auf der Reduktion von salzsauren Ruthenium(III)-chlorid-Lösungen mit Chrom(II)-sulfat⁴⁾ oder Titan(III)-sulfat.

Die bei der Reduktion schließlich auftretende Blaufärbung verschwindet bei mäßigem Erwärmen unter Luft-Abschluß um so rascher, je geringer die Konzentration der Säure ist, und macht einer Trübung Platz, die wahrscheinlich infolge einer Dismutation von feinverteiltem metallischem Ruthenium herrührt, weil sie durch Säure oder starke Oxydationsmittel nicht wieder beseitigt werden kann. Die Titration wurde deshalb bei Zimmer-Temperatur ausgeführt.

Die Ruthenium(III)-chlorid-Lösung wurde aus reinem Metall nach der Vorschrift von Krauss und Kükenthal⁵⁾ hergestellt und durch Eindampfen abgemessener Volumina, Reduktion des Chlorids mit Wasserstoff

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **113**, 229 [1920].

²⁾ B. **59**, 2856 [1926]. ³⁾ B. **60**, 493 [1927].

⁴⁾ Über die Verwendung von Chrom(II)-salz-Lösungen zur potentiometrischen Metallanalyse wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

⁵⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **132**, 316 [1924].