

201. Hanns John und Emil Andraschko: Chinolin-Derivate, VIII: Photochemische Oxydation des Conchinins.

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

(Eingegangen am 10. April 1931.)

Das Verhalten von Chinolin und *Py*-methylierten Chinolinen bei der von A. Eckert¹⁾ beschriebenen Oxydationsmethode ist von H. John²⁾ untersucht worden. Hierbei wurde gefunden, daß unter den angewandten Bedingungen lediglich das 2-Phenyl-4-methyl-chinolin die 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure liefert, während die anderen Verbindungen in der Hauptmenge unverändert zurückgewonnen werden.

Diese Beobachtungen und die Untersuchung, welche die Gewinnung von Chininsäure aus Conchinin³⁾ durch Oxydation dieser Base mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von anorganischen Substanzen zum Gegenstand hatte, gaben Veranlassung, Conchinin unter den früheren ähnlichen Verhältnissen der Insolation auszusetzen. Die Belichtung erfolgte in der Zeit vom 2. April bis 27. Oktober 1930 in der von H. John⁴⁾ in diesen „Berichten“ bereits mitgeteilten Anordnung. Die Ergebnisse dieser Experimente lassen sich dahin zusammenfassen: Wird Conchinin, gelöst in 10-proz. Schwefelsäure, bei Gegenwart von β -Anthrachinon-sulfonsäure die oben angegebene Zeit belichtet, so entstehen im Mittel 56.0% d. Th. Chininsäure, daneben etwa 2.6% eines dunkelgefärbten, harzigen, in verd. Mineralsäuren unlöslichen Stoffes; 36.0% der Base und 90.9% β -Anthrachinon-sulfonsäure werden wiedererhalten.

Beschreibung der Versuche.

6 g Conchininum sulfuricum vom Schmp. 206⁰, gelöst in 150 ccm 10-proz. Schwefelsäure, wurden nach Zusatz von 4.5 g β -Anthrachinon-sulfonsäure in der vorerwähnten Weise der Insolation ausgesetzt. Die gelbbraune Flüssigkeit färbte sich allmählich dunkelbraun, wobei der anfangs voluminöse Bodensatz derart an Menge abnahm, daß bei Beendigung des Versuches nur noch wenig davon, und zwar in Form einer gelben, in kleinen Nadeln krystallisierten Substanz, vorhanden war.

Dann wurde der Kolben-Inhalt auf 70⁰ erwärmt und konz. Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion hinzugefügt. Es entstand, unter gleichzeitiger geringer Abscheidung eines fast schwarzen, harzigen Produktes, ein dunkelbrauner, krystallinischer Niederschlag. Diese Fällung wurde nach 48-stdg. Stehen im Eisschrank abgesaugt, zerrieben, erst mit warmem ammoniak-haltigem Wasser und hierauf neutral gewaschen. Das Gewicht betrug nach 8-tägigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 2.1 g. Der Schmelzpunkt war undeutlich und lag zwischen 70⁰ und 85⁰. Diese Substanz wurde im Heißextraktionsapparat mit 100 ccm trockenem, alkoholfreiem Äther 8 Tage extrahiert. Abdestillieren des Lösungsmittels ergab 1.8 g einer schwach gelben Krystallmasse, deren Schmp. bei 170⁰ lag. Um-

1) B. 58, 313 [1925].

2) B. 59, 387 [1926].

3) H. John, B. 63, 2657 [1930].

4) B. 58, 1564 [1925].

krystallisation aus 30 ccm absol. Alkohol erhöhte den Schmp. auf 171° . $[\alpha]_D^{20} = +173.20^{\circ}$ (in Äthylalkohol).

0.2144 g Sbst.: 0.5823 g CO_2 , 0.1412 g H_2O . — 0.2512 g Sbst.: 18.9 ccm N (14° , 746 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 74.07, H 7.40, N 8.64.
Gef. „ 74.10, „ 7.37, „ 8.60.

Die Menge des in der Hülse zurückgebliebenen, in Äther unlöslichen, dunkelgefärbten, in verd. Salzsäure und Alkohol unlöslichen, harzigen, nicht näher untersuchten Stoffes war 0.3 g. Schmp. über 300° .

Die braungefärbte, alkalische Flüssigkeit, der das Waschwasser zugefügt worden war, wurde auf das halbe Volumen eingengt, filtriert, mit konz. Essigsäure neutralisiert und 60 Stdn. im Kühlschrank aufbewahrt. Dann wurde der entstandene, graue, krystallinische Niederschlag mit Wasser und ein wenig kaltem Alkohol gewaschen und bei 110° getrocknet. Er wog nun 1.4 g und schmolz unt. Zers. bei 277° . Lösen in 50 ccm $n/2$ -Sodalösung, Filtration der Lösung nach Zugabe von ein wenig Tierkohle, geringes Ansäuern des Filtrates mit konz. Essigsäure, Waschen der Fällung mit Wasser, Alkohol und Äther lieferte nach dem Trocknen bei 110° 1.3 g Produkt vom Schmp. 278° . Umkrystallisation aus 20 ccm Eisessig ergab farblose, prismatische, meist zu sternförmigen Drusen vereinigte Nadeln, die bei 279° schmolzen. Eine Bestimmung des Misch-Schmp. mit nach H. John (l. c.) gewonnener, bei 279° schmelzender Chininsäure ließ keine Depression beobachten.

0.1834 g Sbst.: 11.3 ccm N (16° , 740 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 6.90. Gef. N 6.85.

0.3426 g Sbst.: 16.7 ccm $n/10$ -KOH; ber. 16.8 ccm.

Die mit den Waschwässern vereinigten Flüssigkeiten wurden mit Ammoniak neutralisiert, auf dem Wasserbade so weit wie möglich eingedampft und der Rückstand im Vakuum über Schwefelsäure und festem Kali vollkommen getrocknet. Die so erlangte braune Substanz (12.5 g) wurde in 150 ccm Wasser gelöst und die nach Zugabe von ein wenig Tierkohle filtrierte Lösung mit 10 g gepulvertem Natriumchlorid versetzt. Es fiel ein weißer Niederschlag aus, der nach 48-stdg. Stehen abgesaugt, erst mit soda-haltigem, hierauf mit eiskaltem Wasser und Alkohol gewaschen und bei 110° getrocknet wurde. Die Menge betrug dann 4.6 g.

0.2246 g Sbst.: 0.1666 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_5\text{SNa}$. Ber. S 10.32. Gef. S 10.19.