

175. Hanns John und Georg Behmel: Chinolinderivate, IX.: Photochemische Oxydation methylierter 2-Phenyl-chinoline.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Deutsch. Hygien. Institutes, Prag.]
(Eingegangen am 16. Mai 1933.)

Von H. John¹⁾ wurde schon früher beobachtet, daß bei der Belichtung von 2-Methyl-chinolin, 2-Phenyl-4-methyl-chinolin und [2'-Phenyl-4'-chinoly]-2-propandiol-(1.3) bei Gegenwart von Anthrachinon²⁾ lediglich das 2-Phenyl-4-methyl-chinolin zur 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure oxydiert wird.

Um festzustellen, wie sich unter den, den damals angewandten, vollkommen gleichen Bedingungen 2-Phenyl-3-methyl-, 2-Phenyl-6-methyl- und 2-*p*-Tolyl-chinolin verhalten, wurden die ebengenannten Verbindungen in der Zeit vom 1. Mai bis 1. Oktober 1932 in der von H. John³⁾ in diesen „Berichten“ bereits mitgeteilten Anordnung der Isolation ausgesetzt.

Die Ergebnisse dieser Experimente lassen sich dahin zusammenfassen: 2-Phenyl-3-methyl-chinolin lieferte neben dunkelgefärbten, harzigen Stoffen in einer Menge von etwa 3% d. Th. 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure. 47% des angewandten Methyl-chinolins konnten unverändert zurückgewonnen werden. Aus 2-Phenyl-6-methyl-chinolin entstanden 8% d. Th. 2-Phenyl-chinolin-6-carbonsäure und ebenfalls amorphe Produkte. 31% der Base wurden wiedererhalten. Belichtung des 2-*p*-Tolyl-chinolins ergab keine Säure. Die Harzbildung war bedeutend. 37.5% des Chinolin-Derivates wurde nicht angegriffen.

Beschreibung der Versuche.

2-Phenyl-6-methyl-chinolin.

3,2 g nach J. v. Braun und L. Brauns⁴⁾ dargestelltes 2-Phenyl-6-methyl-chinolin (Schmp. 69°), gelöst in 200 ccm trockenem, thiophenfreien Benzol, wurde nach Zusatz von 1,0 g resublimiertem Anthrachinon in der vorerwähnten Weise der Isolation ausgesetzt. Die anfangs hellgelbe Lösung färbte sich im Laufe der Belichtungszeit allmählich braun-gelb. Die Flüssigkeit war bei Beendigung des Versuches gegen Lackmus deutlich sauer. Dann wurde das Benzol auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand über Paraffin und Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, portionsweise mit 150 ccm $n/5$ -Soda-Lösung bei 60° extrahiert und die braun-gefärbten Auszüge filtriert. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wurde nach Trocknen im Heiß-Extraktionsapparat mit 100 ccm Äther ausgezogen. Die Menge der nach Abdestillieren des Äthers gewonnenen, durch Lösen in verd. Salzsäure und Fällen mit Ammoniak gereinigten und aus 100 ccm 50-proz. Alkohol umkrystallisierten, bei 69° schmelzenden Substanz betrug 1,0 g. Eine Misch.-Schmp.-Bestimmung mit 2-Phenyl-6-methyl-chinolin ließ keine Depression beobachten. Das in der Hülse vorhandene Anthrachinon wog nach Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 100° 0,95 g.

¹⁾ B. 59, 387 [1926]; vergl. hierzu H. John, B. 64, 1286 [1931] u. H. John u. G. Behmel, B. 66, 426 [1933].

²⁾ A. Eckert, B. 58, 313 [1925].

³⁾ B. 58, 1564 [1925].

⁴⁾ B. 60, 1253 [1927].

Die alkalische Lösung wurde in der Kälte mit Essigsäure schwach angesäuert, wobei ein dunkelgefärbter, voluminöser Niederschlag ausfiel, der nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank abgesaugt, neutral gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet wurde. Dieses Produkt stellte ein dunkelbraunes, unscharf bei 200° schmelzendes Pulver dar. Menge 1.0 g. Zwecks Reinigung wurde dasselbe in 20 ccm *n*-Soda gelöst, von einer dunkelgefärbten, harzartigen, unscharf bei 95° schmelzenden Masse, die nach Trocknen im Vakuum 0.4 g wog, abfiltriert und das Filtrat wie oben angesäuert. Nach mehrtägigem Stehen im Kühlschränk wurde der braune Niederschlag neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 0.6 g. Der Schmp. lag bei 253–255°. Lösen in 100 ccm verd. lauwarmer Salzsäure und Versetzen der filtrierten Lösung mit überschüssigem, festen Natriumacetat ergab eine schwach gelbgefärbte Fällung, welche nach Waschen und Trocknen 0.3 g wog. Schmp. 277°. Misch.-Schmps.-Bestimmung mit nach J. v. Braun und L. Brauns (l. c.) dargestellter 2-Phenyl-chinolin-6-carbonsäure ließ keine Depression beobachten.

0.0880 g Sbst.: 4.3 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{16}H_{11}O_2N$. Ber. N 5.62. Gef. N 5.51.

2-Phenyl-3-methyl-chinolin.

3.2 g nach J. v. Braun und L. Brauns (l. c.) dargestelltes 2-Phenyl-3-methyl-chinolin (Schmp. 43°), gelöst in 200 ccm trockenem, thiophenfreien Benzol, wurden nach Zusatz von 1.0 g resublimiertem Anthrachinon, wie schon mitgeteilt, belichtet. Die Aufarbeitung erfolgte genau in der beim vorstehenden Versuch beschriebenen Weise. Ergebnis: 1.5 g zurückgewonnenes 2-Phenyl-3-methyl-chinolin und 0.3 g einer unscharf bei 130° schmelzenden Substanz. Umfällen derselben lieferte 0.2 g soda-lösliches Produkt und 0.1 g Harz. Aus den 0.2 g wurden 0.1 g schwach gelber Krystalle erhalten. Schmp. 226°. Misch.-Schmp. mit 2-Phenyl-chinolin-3-carbonsäure⁵⁾ 226°. Menge des wiedererlangten Anthrachinons: 1.0 g.

2-*p*-Tolyl-chinolin.

Ansatz: 3.2 g nach J. v. Braun und L. Brauns (l. c.) dargestelltes 2-*p*-Tolyl-chinolin (Schmp. 83°), 1.0 g Anthrachinon in 200 ccm Benzol wie oben. Belichtung und Aufarbeitung wie früher. Ergebnis: 1.2 g zurückgewonnene Base. 1.6 g eines zwischen 150–300° schmelzenden Produktes. Lösen in Soda bzw. Umfällen lieferte 0.5 g Substanz, deren Schmp. bei 300° lag, und 0.3 g Harz. Aus den 0.5 g konnte keine einheitliche Substanz erhalten werden. Menge des wiedererlangten Anthrachinons: 0.98 g.

⁵⁾ J. v. Braun u. L. Brauns, l. c.; H. John, Journ. prakt. Chem. [2] **131**, 266 [1931].