

α -Phenylamino-benzyl-phosphinige Säure (XIII): 36 g Benzalanilin werden in 100 ccm Methanol gelöst und zu der gelben Lösung 14 g wasserfreie Unterphosphorige Säure zugefügt. Die Lösung wird zunächst rot, aber beim Kochen auf dem Wasserbad bald hellgelb. Nach 6–8-stdg. Kochen unter Rückfluß (zweckmäßig im Kohlendioxyd- oder Stickstoffstrom) beginnt eine Krystallisation, die sich beim Stehenlassen in Eis vermehrt; Ausb. 23 g. Fast farbloses Pulver, das im Schmelzpunktsrohr gegen 150° sintert; es wird aus Alkohol umgelöst. Fast unlöslich in Wasser, löslich in verd. Natronlauge, in Alkohol beim Erwärmen.

$C_{13}H_{14}O_2NP$ (247.2) Ber. C 63.16 H 5.71 N 5.67 P 12.53
Gef. „ 63.18 „ 6.09 „ 5.59 „ 12.87.

Zu dem gleichen Produkt gelangt man, wenn man Anilinhypophosphit mit Benzaldehyd in alkohol. Lösung erwärmt.

Dinatriumsalz des Bis-[(α -phenylamino-äthyl)-phosphinigsäure]-sulfons (XIV): 25 g 4.4'-Diamino-diphenyl-sulfon werden mit 80 ccm Alkohol, 14 g wasserfreier Unterphosphoriger Säure und 9.2 g Paraldehyd im Kohlendioxydstrom unter Rückfluß gekocht. In kurzer Zeit tritt Lösung ein. Nach mehrstgd. Kochen wird mit 40 ccm 5 n NaOH neutralisiert, filtriert und zur Trockne eingeeengt. Der Eindampfdruckstand, das Natriumsalz der neuen Phosphorverbindung, wird gepulvert; man erhält so ein blaßgelbliches Pulver (etwa 50 g), das sich leicht und neutral in Wasser löst. Eine freie Aminogruppe ist nicht nachweisbar.

$C_{16}H_{24}O_8N_2SP_2Na_2$ (512.3) Ber. N 5.47 P 12.09 Gef. N 5.22 P 12.77.

Wurden sekundäre Basen wie Diäthylamin und Methylanilin mit Aceton oder Aldehyden und Unterphosphoriger Säure behandelt, so konnten keine Phosphinigen Säuren isoliert werden.

α -Oxy-benzyl-phosphinige Säure (II, R = C_6H_5) gab mit Anilin in alkohol. Lösung ein Anilinsalz vom Schmp. gegen 158°; eine Verbindung vom Typ I konnte nicht erhalten werden, ebensowenig mit anderen Aminen. Auch von der α -Oxy-isopropyl-phosphinigen Säure (III, R = CH_3) konnte mit Anilin nur ein Anilinsalz, jedoch keine Verbindung vom Typ I erhalten werden.

Hrn. Dr. K. Tettweiler bin ich für die Analysen sehr zu Dank verpflichtet.

82. Otto Kruber und Ludwig Rappen: Zur Kenntnis der Basen des Steinkohlenteer-Schweröls (II. Mittel.)*).

[Aus dem Wissenschaftl. Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m.b.H., Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 7. Juni 1948.)

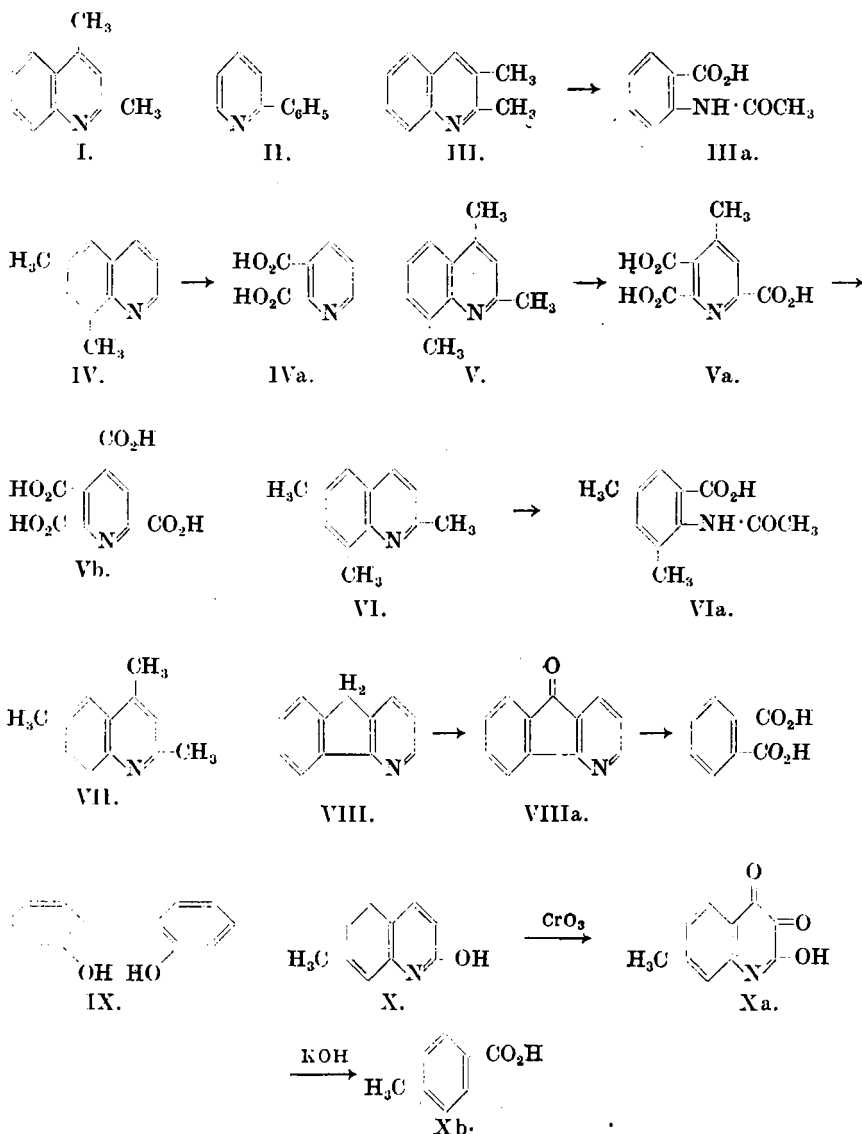
Der Nachweis und die Kennzeichnung von 8 Basen aus dem höher siedenden Teil des Steinkohlenteer-Schweröls werden beschrieben. Die sauren Begleitstoffe der Basen werden untersucht.

Die bis 265° siedende Fraktion der Chinolinbasen des Steinkohlenteers wurde vor einer Reihe von Jahren von E. Jantzen¹⁾ eingehend durchforscht. Wir untersuchten nun zunächst die gleich daran anschließende, um 270° siedende Fraktion etwas näher, in welcher zuletzt das 7-Aza-indol aufgefunden worden war. Zwei auch bei Tiefkühlung flüssige Basen nehmen hier einen größeren Raum ein, das 2.4-Dimethyl-chinolin (I) und das 2-Phenyl-pyridin (II). In kleinerer Menge kommen darin auch das schön krystallisierende 2.3-Dimethyl-chinolin (III) und das ein wenig höher siedende, flüssige 6.8-Dimethyl-chinolin (IV) vor. In den Nachläufen dieser Basen wurden noch

* I. Mittel.: O. Kruber, B. 76, 128 [1943].

¹⁾ Dechema-Monographien, Bd. 5 [1932].

das 2.4.8-Trimethyl-chinolin(V) und das 2.6.8-Trimethyl-chinolin (VI) ermittelt. Wie unsere Versuche zeigten, ist die Reihe der um 270° siedenden basischen Einzelstoffe des Steinkohlenteers damit aber noch lange nicht



vollständig. In den noch höheren, an 290° heranreichenden Siedelagen der Schweröl-Basen ist das hier schon vor mehreren Jahren aufgefundene und rein dargestellte 2.4.6-Trimethyl-chinolin(VII) der Hauptbestandteil. Außerordentlich zahlreiche Homologe des Chinolins und des Isochinolins sind in der dazwischenliegenden Fraktion noch zu ermitteln. Ihr Siedebereich geht

im allgemeinen nicht weit über 290°. Hier spielen die schon früher nachgewiesenen Naphthylamine²⁾ die Hauptrolle. Sie werden jedoch auch noch von tertiären Basen begleitet, welche z.Tl. nicht mehr zum Chinolin- oder Isochinolin-Typus gehören. Unter einigen hier von uns aufgefundenen Einzelstoffen, deren Konstitutionsermittlung einer späteren Bearbeitung vorbehalten bleiben muß, fanden wir das schon über 300° siedende, bisher noch unbekannte, schön krystallisierende 4-Aza-fluoren (VIII) auf, dessen Konstitution durch Überführung in das schon sehr lange bekannte 4-Aza-fluorenon (α -Phenyl-pyridin-keton, VIIIa) und Abbau desselben zu Phthalsäure sowie Synthese des Ketons nach O. Döbner und J. Peters³⁾ ermittelt wurde. Die Konstitution der oben genannten Chinolinhomologen sowie die des 2-Phenyl-pyridins, wurde durch oxydierende Aufspaltung bzw. Synthese festgestellt.

Wie alle Basen des Steinkohlenteers werden auch die hier erwähnten in rohem Zustand von Phenolen begleitet, welche mit ihnen offenbar mehr oder weniger feste Verbindungen eingehen. Unter diesen schwach sauren Stoffen wurde das bisher im Steinkohlenteer noch nicht nachgewiesene *o,o'*-Diphenol (IX) aufgefunden. Die Auffindung dieses seinem Siedepunkt nach dem Anthracenöl angehörenden Phenols ist von besonderem Interesse, da es zusammen mit dem erst kürzlich im Steinkohlenteer nachgewiesenen 2-Phenyl-phenol⁴⁾ die Vorstufe bildet zu dem im Steinkohlen-Schweröl mengenmäßig Bedeutung besitzenden Diphenylenoxyd. Aus einem Gemisch hochschmelzender stickstoffhaltiger Begleitstoffe der Basen, welche sich sowohl in Salzsäure wie auch in Lauge lösten und durch Zinkstaubdestillation in ein Basengemisch verwandeln ließen, konnte ein reiner Stoff abgeschieden werden, welcher als 7-Methyl-carbostyryl (X) bezeichnet werden muß. Durch Oxydation mit Chromsäure geht er in ein *o*-Chinon (Xa) über, welches mit schmelzendem Kaliumhydroxyd unter Ammoniak-Abspaltung *p*-Toluylsäure (Xb) liefert.

Beschreibung der Versuche.

Zur Vorreinigung wurden die rohen, um 270° siedenden Chinolinbasen mit 2–3% techn. Kaliumhydroxyd kurze Zeit bei 140° verrührt. Nach Abtrennung der dabei an das Kaliumhydroxyd gebundenen schwach sauren Begleitstoffe wurden die Basen durch nochmalige sorgfältige Fraktionierung mit einer Kolonne in enge Fraktionen zerlegt.

1.) 2,4-Dimethyl-chinolin (I): 1 kg einer bei 266–269° siedenden Fraktion wurde in 750 ccm 96-proz. Alkohol gelöst und unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit 300 ccm konz. Schwefelsäure versetzt; die Temperatur wurde auf 40° gehalten. Nach dem Abkühlen und Stehenlassen über Nacht hatten sich feste Sulfate ausgeschieden, welche abgesaugt (850 g) und 2–3 mal aus der gleichen bis doppelten Menge 80 bis 90-proz. Alkohol umgelöst wurden. Es wurden 128 g eines in weißen Prismen krystallisierenden Sulfats erhalten (Schmp. 243°, unkorrr.), welche nach dem Zerlegen mit Natronlauge und Destillation 60 g der reinen Base lieferten; helles, schwach chinolinartig riechendes Öl vom Sdp.₇₆₈ 265°.

$C_{11}H_{11}N$ (157.2) Ber. C 84.08 H 7.01 N 8.92 Gef. C 84.21 H 7.10 N 8.84.

Pikrat: Hellgelbe, in Alkohol sehr schwer lösliche Nadelchen vom Schmp. 194°. Chloroplatinat: Rötlich-gelbe Nadeln vom Schmp. 238°. Jodmethylat: Schmp. 241°.

Die Synthese der Base wurde nach der Vorschrift von C. Beyer⁵⁾ durchgeführt. Die Misch-Schmelzpunkte der Derivate der beiden Basen ergaben ihre Übereinstimmung.

²⁾ O. Kruber, B. 66, 1653 [1933]. ³⁾ B. 23, 1237 [1890]. ⁴⁾ B. 81, 223 [1948].

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 33, 401 [1886].

2.) 2-Phenyl-pyridin (II): 1 kg Basen der Siedegrenzen 266–269° wurde in 1 l roher Salzsäure gelöst und heiß mit einer noch heißen Auflösung von 400 g techn. Chlorzink in der gleichen Menge Wasser versetzt. Nach 3-tägig. Stehenlassen hatten sich feste Doppelsalze in derben Krystallen abgeschieden (540 g vom Schmp. gegen 180°). Nach 4maligem Umlösen aus der gleichen Menge Wasser wurden 216 g reines Doppelsalz in glänzenden Prismen erhalten, welches nach Sintern bei 195° schmolz. Daraus wurden 115 g reine Base vom Sdp.₇₆₀ 269–270° gewonnen; helles Öl von wenig ausgeprägtem Geruch.

$C_{11}H_9N$ (155.2) Ber. C 85.16 H 5.81 N 9.03 Gef. C 85.16 H 5.64 N 9.08.

Pikrat: Schmp. 177°. Platindoppelsalz: Schmp. 203°. Die Base wurde nach den Angaben von A. E. Tschitschibabin⁶⁾ synthetisiert. Die Misch-Schmelzpunkte mit dem aus ihr gewonnenen Pikrat und Platinsalz ergaben keine Erniedrigung.

3.) 2,3-Dimethyl-chinolin (III): Diese Base wurde in genau der gleichen Weise wie die vorstehende aus einer von 264 bis 266° siedenden Basenfraktion über das bei 265° schmelzende und sehr schön krystallisierende Chlorzinkdoppelsalz rein gewonnen. Aus 1300 g der Rohbasen wurden 48 g der nach dem Umlösen aus der gleichen Menge Benzin in großen Prismen krystallisierenden reinen Base erhalten. Schmp. 72°⁷⁾; Sdp.₇₆₀ 266°, Geruch chinolinartig.

$C_{11}H_{11}N$ (157.2) Ber. C 84.08 H 7.01 N 8.92 Gef. C 84.29 H 6.90 N 8.80.

Pikrat: Schmp. 232°. Platindoppelsalz: Schmp. 279°. Hydrochlorid: Weiße Nadeln vom Schmp. 246°. Die Oxydation der Base mit Kaliumpermanganat lieferte in guter Ausbeute eine Säure $C_9H_9O_3N$ vom Schmp. 184°. Entsprechend den Arbeiten von W. v. Miller⁸⁾ erwies sie sich als *N*-Acetyl-anthranilsäure (IIIa).

$C_9H_9O_3N$ (179.2) Ber. C 60.34 H 5.03 N 7.82 Gef. C 60.62 H 5.02 N 7.92.

4.) 6,8-Dimethyl-chinolin (IV): Aus 2 kg einer von 268 bis 272° übergehenden Basenfraktion wurden mittels Chlorzinks und Salzsäure die Basen, welche krystallisierende Doppelsalze bilden, ausgeschieden. Die Salze wurden nach mehrtägigem Stehenlassen abgesaugt, abgepreßt und, da sie nur sehr schwer zu reinigen waren, mit Natronlauge wieder zerlegt. Die wiedergewonnenen Basen (600 g, Siedegrenzen 269–271°) lieferten mit 80-proz. Schwefelsäure nach längerem Stehenlassen schön krystallisierende Sulfate, welche aber auch nach mehrfachem Umlösen noch nicht ganz einheitlich waren. Die reine Base (48 g) wurde schließlich über das Pikrat gewonnen, welches nach wiederholtem Umlösen aus Aceton und Dioxan scharf bei 231° schmolz. Das 6,8-Dimethyl-chinolin ist ein blaßgelbliches, nach Chinolin riechendes Öl vom Sdp.₇₆₀ 270.5°.

$C_{11}H_{11}N$ (157.2) Ber. C 84.07 H 7.01 N 8.92 Gef. C 84.14 H 6.93 N 8.80.

Die Oxydation der Base mit Kaliumpermanganat ergab Chinolinsäure (IVa). Die Synthese wurde nach den Angaben von L. Berend⁹⁾ durchgeführt. Die Schmelzpunkte und Mischproben von Pikrat und Sulfat (Schmp. 179°) erwiesen die Übereinstimmung mit der aus dem Steinkohlenteer stammenden Base.

5.) 2,4,8-Trimethyl-chinolin (V): Diese Base wurde in geringer Ausbeute nach 2maligem, stufenweisem Ausziehen von 1 kg einer bei 271–275° siedenden Fraktion mit verd. (10- und 2-proz.) Salzsäure gewonnen. Die Abscheidung der ganz reinen Base aus den durch Ausziehen erhaltenen Rohbasen erfolgte nach weiterer Reinigung über das Hydrochlorid (Schmp. 241°) und das Chlorzinkdoppelsalz (Schmp. 272°). Die reine Base (Sdp.₇₆₀ 272°) schmolz nach dem Umlösen aus Benzin bei 41°.

$C_{12}H_{13}N$ (171.2) Ber. C 84.21 H 7.60 N 8.19 Gef. C 84.15 H 7.50 N 8.13.

Chloroplatinat: Schmp. 273°. Jodmethylat: Schmp. 229°.

Zur Aufklärung ihrer Konstitution wurde die Base durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in die bei 235° schmelzende 4-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(2,3,6) (Va) und weiter in die Pyridin-tetracarbonsäure-(2,3,4,6) (Vb) umgewandelt. Die Synthese wurde nach S. Yamaguchi¹⁰⁾ durchgeführt. Die Teerbase erwies sich nach ihrem Misch-Schmelzpunkt und dem Misch-Schmelzpunkt der Pikrate (195°) als übereinstimmend mit der synthetisch gewonnenen.

6.) 2,6,8-Trimethyl-chinolin (VI): Durch stufenweises Ausziehen des aus den Mutterlauge des 2,4,8-Isomeren zurückgewonnenen Basengemischs mit verd. Salzsäure

⁶⁾ B. 37, 1373 [1904].

⁷⁾ G. Rohde, B. 20, 1912 [1887]; B. 67, 431 [1934].

⁸⁾ B. 24, 1908 [1891].

⁹⁾ B. 17, 2716 [1884].

¹⁰⁾ Journ. Pharm. Soc. Japan, 1924, 5 (C. 1927 I, 1837).

und weitere Reinigung über das Hydrochlorid (Schmp. 218°) und das Pikrat (Schmp. 189°) wurden 51 g des 2.6.8-Isomeren gewonnen. Aus Benzin weiße Prismen vom Schmp. 46° und dem Sdp.₇₆₀ 273°.

$C_{12}H_{13}N$ (171.2) Ber. C 84.21 H 7.60 N 8.19 Gef. C 84.17 H 7.78 N 8.20.

Chloroplatinat: Schmp. 204°. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung führte zur 6-Acetyl-amino-3.5-dimethyl-benzoesäure (VIa), welche zum Vergleich auch synthetisch hergestellt wurde (Schmp. 192°). Die Synthese der Base selbst erfolgte nach den Angaben von G. Panajotow¹¹⁾.

7.) 2.4.6-Trimethyl-chinolin (VII): Zur Gewinnung dieser Base wurde von einer von 285–290° siedenden Fraktion ausgegangen, welche zunächst zur Entfernung der Phenole mit starker Lauge gewaschen wurde. Löste man die Rohbasen in der gleichen Menge konz. Salzsäure, so schieden sich beim Erkalten feste Salze aus, welche, abgesaugt, nach mehrmaligem Umlösen aus Wasser beim Fällen mit Lauge so gut wie reines α -Naphthylamin ergaben. Die Lösung der Hydrochloride wurde dann zur Entfernung der in ihr in einer Menge von etwa 20% enthaltenen primären Basen bei etwa 5° diazotiert, wobei sich gleich zu Beginn pechartige Abscheidungen bildeten. Beim Auftreten von Stickoxyden wurde unterbrochen, die klare Lösung durch Dekantieren und Filtrieren abgetrennt und dann unter Kochen mit Wasserdampf behandelt. Die ausgefällten tertiären Basen wurden nochmals sorgfältig fraktioniert.

Die tertiären Basen wurden 2 mal stufenweise mit 10- und 2-proz. Salzsäure ausgezogen und die zuerst erhaltenen Anteile mit der gleichen Menge konz. Salzsäure und ebenfalls dem gleichen Volumen Aceton + Alkohol (95:5) versetzt. Nach einigen Tagen traten reichliche Abscheidungen von festen Hydrochloriden ein, welche nach wiederholtem Umlösen aus Wasser bei 261° schmolzen. Daraus wurde nach dem Fällen mit Natronlauge und Destillieren reines 2.4.6-Trimethyl-chinolin (VII) erhalten; Ausb. aus 10 kg tertiären Basen 300 g. Die Base besitzt einen blumigen, schwach pfefferminzartigen Geruch; Schmp. 50–51°, Sdp.₇₅₈ 287°.

$C_{12}H_{13}N$ (171.2) Ber. C 84.21 H 7.60 N 8.19 Gef. C 84.26 H 7.60 N 8.24.

Die Synthese der Base erfolgte nach W. Pfitzinger¹²⁾ durch Erwärmen des mittels Salzsäure aus Aceton und Paraldehyd mit *p*-Toluidin erhaltenen Kondensationsproduktes in rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad. Diese Base, wie auch mehrere ihrer Abkömmlinge (Pikrat, Dichromat, Jodmethylat, saures Sulfat), zeigten durch Schmelzpunkt und Mischprobe Übereinstimmung mit der aus dem Steinkohlenteer erhaltenen bzw. den aus ihr hergestellten Derivaten. Auch das in langen Nadeln kristallisierende Hydrat der synthetisch und aus dem Steinkohlenteer gewonnenen Base zeigte in Schmelzpunkt (64°) und Mischprobe Übereinstimmung.

8.) 4-Aza-fluoren (VIII): Behandelte man die von 300 bis 310° siedende Basenfraktion in der oben beschriebenen Weise mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung, so blieben nach dem Aufkochen und Destillieren nur etwa 25% tertiäre Basen als gelbliches, chinolinartig riechendes Öl übrig. 440 g davon wurden mit einer Kolonne i. Vak. fraktioniert; dabei schieden die mittleren Fraktionen Krystalle aus (80 g), welche abgesaugt und aus Benzin + Benzol umgelöst wurden. Große, weiße Prismen, welche sich als 4-Aza-fluoren (VIII) erwiesen; Schmp. 93°, Sdp.₇₆₀ 306°. Die Base ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich; sie zeigt einen kräftigen, etwas brenzlichen Geruch.

$C_{12}H_9N$ (167.2) Ber. C 86.23 H 5.39 N 8.38 Gef. C 86.05 H 5.25 N 8.64.

Pikrat: Aus Alkohol schwer lösliche hellgelbe Nadeln vom Schmp. 215°. Platinsalz: Hellgelbliche Kryställchen vom Schmp. 233°.

$(C_{12}H_9N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ (780.4) Ber. Pt 25.03 Gef. Pt 24.95.

4-Aza-fluorenon (VIHa): 1.7 g der Base wurde in Eisessiglösung unter Rühren mit 3 g Natriumbichromat (in Essigsäurelösung) versetzt und 40 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Das zuerst ausgefallene Dichromat löste sich bald. Nach Grünfärbung der Lösung wurde mit Wasser verdünnt, das feste Oxydationsprodukt abgesaugt und aus Alkohol, in dem es heiß leicht löslich ist, umgelöst. Bläugelbliche große Blättchen vom Schmp. 139–140°; mit Wasserdampf flüchtig.

$C_{12}H_7ON$ (181.2) Ber. C 79.56 H 3.87 N 7.74 Gef. C 79.53 H 3.67 N 7.70.

Pikrat: In Alkohol sehr schwer lösliche kleine Kryställchen vom Schmp. 197°.

$C_{18}H_{10}O_8N_4$ (410.3) Ber. N 13.66 Gef. N 13.70.

¹¹⁾ B. 20, 32 [1887].

¹²⁾ Journ. prakt. Chem., [2] 38, 40 [1888].

Das Keton bildet beim Schütteln mit Semicarbazid-hydrochlorid in methanol. Lösung b. Ggw. von Kaliumacetat leicht ein aus Alkohol schön in weißen Nadeln krystallisierendes Semicarbazon vom Schmp. 258° (Zers.).

$C_{13}H_{10}ON_3$ (238.2) Ber. N 23.53 Gef. N 23.53.

1.6 g des Ketons wurde in 20-proz. Schwefelsäure gelöst und bei 50° unter Rühren mit 5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, von welcher 120 ccm entfärbt wurden. Das von Mangandioxyd befreite Filtrat wurde eingedampft. Nach Ausziehen mit Ammoniak-Lösung wurde Phthalsäure als Oxydationsprodukt nachgewiesen. Das „ α -Phenylpyridin- β -keton“ wurde nach den Angaben von Döbner und Peters¹³⁾ bzw. H. Skraup und A. Cobenzl¹⁴⁾ hergestellt. Es erwies sich als übereinstimmend mit dem vorstehend beschriebenen Keton. Auch das daraus gefällte Pikrat (Schmp. 197°) war identisch mit dem aus dem 4-Aza-fluorenon erhaltenen Pikrat.

Aus den flüssigen tertiären Basen der um 300° siedenden Fraktion wurden durch stufenweises Ausziehen mit verd. Säure in Verbindung mit Krystallisation der aus den Auszügen gewonnenen Doppelsalze noch einige bei Tiefkühlung flüssige reine Basen erhalten, welche sehr wahrscheinlich ebenfalls nicht mehr Abkömmlinge des Chinolins darstellen; ihre Konstitution wurde noch nicht ermittelt.

Die durch die Vorreinigung der Rohbasen mit Kaliumhydroxyd abgetrennten Begleitstoffe dieser Basen wurden in Benzol aufgenommen, wiederholt mit Lauge und Säure umgefällt und dann i. Vak. fraktioniert. Die einzelnen Fraktionen zeigten beim Stehen feste Ausscheidungen. In den Vorläufen wurde freie Benzoesäure¹⁴⁾ gefunden, deren Vorkommen auch in diesen Fraktionen beachtenswert ist. In den festen Bestandteilen der mittleren Fraktionen wurde nach öfterem Destillieren und Umlösen aus Toluol *o,o'*-Diphenol (IX) festgestellt. Schmp. 109°; Sdp.₇₇₀ 322°. Es wurde durch Mischprobe mit *o,o'*-Diphenol anderer Herkunft gekennzeichnet.

Aus den höchsten Fraktionen der phenolischen Begleitstoffe der Basen wurden stickstoffhaltige, höher schmelzende Stoffe abgetrennt. Nach häufigem Umlösen aus Benzin + Benzol wurde daraus ein in weißen Blättchen krystallisierender Stoff $C_{10}H_9ON$ rein gewonnen. Schmp. 193°; Sdp.₇₅₅ 380°.

$C_{10}H_9ON$ (159.2) Ber. C 75.47 H 5.66 N 8.81 Gef. C 75.31 H 5.67 N 8.63.

2 g dieses Stoffes wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und unter Rühren bei 20° mit einer Auflösung von 2.5 g Chromsäureanhydrid in Essigsäure versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde die dann dunkelgrüne Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, das Oxydationsprodukt abgesaugt und aus etwas verd. Dioxan ungelöst. Es wurden 1.5 g hellgelbe Nadelchen (Xa) vom Schmp. 250° erhalten.

$C_{10}H_7O_3N$ (189.2) Ber. C 63.49 H 3.70 N 7.41 Gef. C 63.57 H 3.48 N 7.51.

Mit *o*-Phenylendiamin-hydrochlorid bildet sich aus dem vorstehenden Chinon leicht ein aus Xylol in hellgelben Nadelchen krystallisierendes Azin vom Schmp. 302°.

$C_{16}H_{11}ON_3$ (261.3) Ber. N 16.09 Gef. N 16.17.

1 g des bei 250° schmelzenden *o*-Chinons (Xa) wurde im Nickeltiegel bei etwa 250° mit einer Schmelze von 20 g Kaliumhydroxyd und 5 ccm Wasser verrührt. Es fand Aufschäumen und Ammoniakentwicklung statt. Die Aufarbeitung der Schmelze ergab *p*-Toluylsäure (Xb); Schmp. und Mischprobe 179°. Der bei 193° schmelzende Stoff $C_{10}H_9ON$ ist daher als 7-Methyl-carbostyryl (X) zu bezeichnen; der gleiche Schmelzpunkt wird auch im Schrifttum angegeben¹⁵⁾.

Ein aus den Mutterlaugen stammendes Gemisch von Carbostyrylen wurde über Zinkstaub destilliert, wobei Basen erhalten wurden, welche bei 265–270° siedeten. Daraus wurde mittels des sauren Sulfats eine bei 75° schmelzende Base $C_{10}H_9N$ abgeschieden.

Es ist unwahrscheinlich, daß die somit als Begleitstoffe der hochsiedenden Basen aufgefundenen Carbostyryle etwa bei der Vorreinigung der Rohbasen mit Kaliumhydroxyd entstanden sein könnten. Darauf hieselnde Versuche, durch Erwärmen der Basen mit Kaliumhydroxyd Carbostyryle herzustellen, waren ergebnislos.

¹³⁾ Monatsh. Chem. 4, 472; B. 16, 2309 [1883].

¹⁴⁾ O. Kruber u. W. Morneweg, B. 71, 2485 [1938].

¹⁵⁾ A. Kent, D. McNeil u. R.M. Cowper, Journ. chem. Soc. London 1939, 1858.