

Zur Decarboxylierung von 2,2'-Bicinchoninsäure zu 2,2'-Bichinolin

VON B. G. ZUPANČIČ

Inhaltsübersicht

2,2'-Bichinolin wird durch Decarboxylierung von 2,2'-Bicinchoninsäure im Vakuum unter Schutzgas in ausgezeichneter Ausbeute und hoher Reinheit erhalten. Die zur Erleichterung der Kohlendioxid-Abspaltung eingesetzte Trägersubstanz dient hierbei gleichzeitig als Lösungsmittel für das entstandene Reaktionsprodukt.

2,2'-Bichinolin (α, α' -Dichinolyl, Cuproin) stellt eines der besten derzeit bekannten Kupferreagenzien dar.¹⁾

Sowohl die Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit Diacetal²⁾ als auch die katalytische Dehydrierung von Chinolin³⁾ liefern nur geringe Ausbeuten der gewünschten Verbindung und sind außerdem noch in der Ansatzgröße begrenzt. Nach BROWN u. a.⁴⁾ ist andererseits bekannt, daß 2,2'-Bicinchoninsäure (und andere Dichinolyldicarbonsäuren) Kohlendioxid abspalten, wenn diese über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden. Von HERŠUNS u. a.⁵⁾ wurde dieses an sich bekannte Verhalten der 2,2'-Bicinchoninsäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zur Darstellung von 2,2'-Bichinolin ausgenutzt.

Auf diesem Weg ist allerdings die Darstellung einer für analytische Zwecke genügend reinen Substanz äußerst schwierig. Es werden nicht weniger als zwei fraktionierte Destillationen des rohen Produktes (bei 0,5—1 mm Hg) und anschließend drei Umkristallisationen benötigt, so daß die von den Autoren angegebene Ausbeute (75% d. Th.) in der Praxis kaum erreicht werden kann.

¹⁾ J. HOSTE u. a., *Anal. chim. Acta* **9**, 263 (1953).

²⁾ A. T. SMIBNOFF, *Helv. chim. Acta* **4**, 807 (1921).

³⁾ G. M. BADGER u. W. H. F. SASSE, *J. chem. Soc. (London)* **1956**, 616.

⁴⁾ R. F. BROWN u. a., *J. Amer. chem. Soc.* **1946**, 2705.

⁵⁾ A. L. HERŠUNS u. a., *UdSSR Pat. Nr.* 135 489 (1961).

Es wurde nun gefunden, daß eine Decarboxylierung der 2,2'-Bicinchoninsäure schon weit unter den bisher üblichen Temperaturbereichen (360 bis 410 °C) gelingt; unter gewissen Bedingungen wird Kohlendioxid schon wenig über 200 °C abgespalten. Da hierbei die Reaktionsbedingungen viel schonender sind, ist es auf diese Weise möglich, die gewünschte Substanz ohne die umständlichen und die Ausbeute erniedrigenden Reinigungsoperationen in guter Ausbeute, in beliebigem Maßstab und außerdem in äußerst reinem Zustand darzustellen.⁶⁾

Experimenteller Teil

Die zur experimentellen Arbeit benötigte 2,2'-Bicinchoninsäure wurde nach BROWN u. a.⁴⁾ hergestellt und zusätzlich aus Pyridin umkristallisiert (N-Gehalt: ber. 8,13; gef. 8,17).

Herstellung von 2,2'-Bichinolin

In einem 3-Liter-Dreihalskolben mit Thermometer, Luftkühler mit CO₂-Ableitungsrohr und KPG-Rührer werden 200 g 2,2'-Bicinchoninsäure in 1,5 Liter hochsiedendem Paraffinöl (z. B. Sonneborn X-1 Oil) verteilt und unter Stickstoff im Babotrichter unter vermindertem Druck (100—200 mm Hg) bis zur Auflösung (etwa 70 Minuten) bei 310—320 °C intensiv gerührt. Oberhalb 240 °C beginnt die CO₂-Abspaltung (Barytwasser-Nachweis). Das entstandene Dichinolyl wird dabei in Paraffin gelöst und durch allmähliche Klärung des Reaktionsgemisches ist das Reaktionsende erkennbar.

Gleich nach der Klärung des Reaktionsgemisches wird unter gesteigertem Vakuum (z. B. bis 35 mm bei 240 °C) abgekühlt. Nach dem Abkühlen in Eiswasser wird das kristalline, kaum verfärbte Gemisch an einer G₂-Glasnutsche vom Paraffinöl abgetrennt, noch einige Male mit Petroläther digeriert und scharf abgesogen. Nach dem Trocknen erhält man 144 g (96,8% d. Th.) leicht cremegefärbtes, filzig-kristallines 2,2'-Bichinolin; Fp. 192—193 °C.

Nach Auflösen und Entfärben in Dioxan wird das Produkt in Wasser gefällt und diese Operation noch zweimal wiederholt. Man erhält auf diese Weise 115 g (78% d. Th.) schneeweißes 2,2'-Bichinolin, Fp. 195—196 °C.

⁶⁾ B. G. ZUPANČIČ, BRD Patentanmeldung vom 18. 11. 1965.

München, Forschungslaboratorium der Firma Dr. Theodor Schuchardt GmbH. & Co.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1966.