

Über eine Synthese der Acridinsäure (Chinolin-2, 3-dicarbonsäure.)

Von

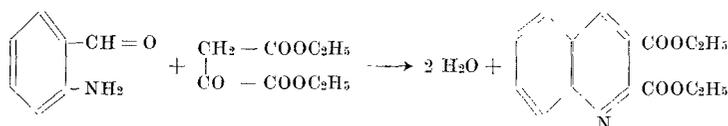
Georg Koller und Else Strang

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Mai 1928)

Während die Monocarbonsäuren des Chinolins durch eine Reihe von Synthesen leicht zugänglich gemacht sind und es in den meisten Fällen ohne weiteres gelingt, sich auch größere Mengen dieser Stoffe zu beschaffen, ist es schwierig, die Dicarbonsäuren dieser heterozyklischen Verbindung, besonders mit zueinander orthoständigen Carboxylgruppen zu gewinnen. So ist z. B. die Acridinsäure, die Chinolin-2, 3-dicarbonsäure, nur durch einen Umweg über Acridin¹ oder Dioxyacridin² erhältlich. Da nun Acridin eine in größeren Mengen nur schwer darstellbare Substanz ist und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die Ausbeute an Acridinsäure überdies viel zu wünschen übrig läßt, so war es für uns schwer, auf diesem Wege eine hinreichende Menge der Acridinsäure für eine von uns in Aussicht genommene Untersuchung herzustellen.

Auf der Suche nach einer totalen Synthese der Säure erschien es uns nun naheliegend, durch eine Ausdehnung der von Friedländer aufgefundenen Chinolinsynthese auf Ketodicarbonsäureester wie Oxallessigester einen Aufbau der Acridinsäure aus *o*-Aminobenzaldehyd und obenerwähntem Ester durchzuführen. Tatsächlich kondensieren sich diese beiden Stoffe in guter Ausbeute nach Schema



zum Diäthylester der Acridinsäure. Der Eintritt dieser Kondensation ist nicht ganz selbstverständlich, da durch die Anhäufung der Carboxylgruppen eine sterische Behinderung der Methyl- und Ketogruppe zu erwarten war.

Experimenteller Teil.

Acridinsäure-diäthylester.

Da die Kondensation des *o*-Aminobenzaldehyds mit Oxallessigester in wässrigen Medien nicht zur Isolierung des in

¹ Graebe und Lagodzinski, B. 25, 1733.

² A. Konopnicki und E. Sucharda, Roczniki Chemji 7 (1927), 183–186 Lemberg, Polytechn.

Wasser leicht löslichen Esters führte, wurde von uns in absolut alkoholischer Lösung gearbeitet.

4.2 g Aminobenzaldehyd, welcher durch Reduktion von *o*-Nitrobenzaldehyd mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung³ erhalten worden war, wurden mit 4.6 g Oxalessigester in 64 cm³ absolutem Alkohol gelöst und eine Auflösung von 0.04 g Ätzkali in möglichst wenig absolutem Alkohol hinzugefügt. Nach einer Woche wurde die gelbliche Lösung filtriert und am Wasserbade der Alkohol abdestilliert. Das zurückbleibende Öl erstarrte nach längerem Stehen zu einer bräunlichen, mit öligen Bestandteilen behafteten Kristallmasse. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz am besten aus einer größeren Anzahl von Glasröhrchen im Vakuum destilliert. Unter starkem anfänglichem Schäumen geht ein gelbliches, viskoses Öl über, welches nach kurzer Zeit kristallisiert. Die Substanz lag nach dem Umlösen aus tiefsiedendem Petroläther in einer Menge von 2.5 g vor. Sie schmolz nach S i n t e r n bei 53°, bei 54–55°. Der Körper ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Petroläther. Die Analyse stand mit der Formel des Acridinsäure-diäthylesters in guter Übereinstimmung.

0.1025 g Sbst.: 0.2498 g CO₂, 0.0503 g H₂O. — 0.0729 g Sbst. (nach Zeisel): 0.1252 g AgJ.

C₁₅H₁₅NO₄. Ber. C 65.91% H 5.53% OC₂H₅ 32.98%
Gef. C 66.47% H 5.49% OC₂H₅ 32.99%.

Es war nun wünschenswert, die Substanz mit aus Acridinsäure erhaltenem Acridinsäure-diäthylester direkt zu vergleichen.

2.45 g Acridinsäure, welche nach Graebe und Caro⁴ durch Oxydation von Acridin mit Kaliumpermanganat gewonnen worden waren, wurden mit 150 cm³ absolutem Äthylalkohol 4 Stunden auf dem kochenden Wasserbade mit trockener Salzsäure behandelt. Hierauf wurde der Alkohol im Vakuum bei 40° nach Möglichkeit entfernt, der ölige Rückstand mit Benzol überschichtet und unter Kühlung mit Sodalösung neutralisiert. Das Benzol hinterließ nach dem Trocknen mit Glaubersalz ein braunes Öl, welches auf Kratzen kristallinisch erstarrte. Ausbeute 2.13 g. Der Stoff wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Die Hauptmenge des Esters ging im Säbelkolben bei 17 mm Druck zwischen 220 und 230° in die Vorlage. Nach Umlösen aus tiefsiedendem Petroläther lag der Schmelzpunkt bei 54–55°, nach S i n t e r n bei 53°.

0.0871 g Subst. (nach Zeisel): 0.1482 g AgJ.

C₁₅H₁₅NO₄. Ber. OC₂H₅ 32.98%
Gef. OC₂H₅ 32.60%.

³ Friedländer, B. 17, 456.

⁴ Graebe und Caro, B. 13, 160.

Der Mischschmelzpunkt mit der aus *o*-Aminobenzaldehyd und Oxalessigester erhaltenen Substanz lag bei derselben Temperatur. Die beiden Stoffe sind also identisch.

Acridinsäure.

1.7 *g* des rohen, durch Kondensation erhaltenen Esters wurden mit 2 *g* Kalilauge und 10 *cm*³ Wasser unter Rückfluß gekocht. Das Öl geht hierbei bis auf geringe Reste in Lösung. Die filtrierte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert. Die ausfallende Säure wird abgesaugt und durch wiederholtes Umlösen aus Wasser gereinigt. Ausbeute 0.9 *g*. Der Stoff verhält sich beim Erhitzen ähnlich der Acridinsäure; er gibt unter Kohlensäureabgabe die bei 275° schmelzende Chinolin-3-carbonsäure und gibt bei der Zinkstaubdestillation Chinolin.

3.046 *mg* Sbst.: 6.746 *mg* CO₂, 0.806 *mg* H₂O. — 3.898 *mg* Sbst (nach Dumas): 0.240 *cm*³ N (15°, 738 *mm*).

C₁₁H₇NO₄. Ber. C 60.83% H 3.25% N 6.45%
 Gef. C 60.40% H 2.96% N 7.00%
