

# Zur Kenntnis methoxylierter Phenylchinolone bzw. 2-Phenyl-4-oxo-chinoline

Von

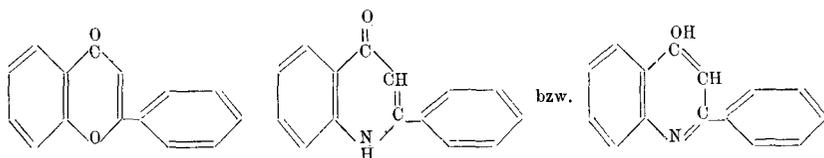
REINHARD SEKA und WALTER FUCHS

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien und dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1930)

Die Betrachtung der bis jetzt bekannten Aufbauprinzipien vieler Naturstoffe der heterozyklischen Reihe zeigt, daß gewisse im Aufbau bevorzugte Gruppierungen in den einzelnen Körperklassen wiederkehren, ja einzelne Stoffe nur durch die Natur der Heteroatome bei sonst gleichem Aufbau voneinander unterschieden sind. So finden sich in der Natur Verbindungen der heterozyklischen Reihe, bei denen bei weitgehender Ähnlichkeit des Aufbaues Stickstoff oder Sauerstoff als Heteroatom auftreten, wobei nur an die den Pyronen entsprechenden Pyridone, an die den Kumarinen entsprechenden Chinolone usw. erinnert werden soll.

Zu der sehr weit verbreiteten Naturstoffklasse der Flavone und Flavonole fehlen bis jetzt die Stickstoff an Stelle des Sauerstoffs als Heteroatom enthaltenden Vertreter vollkommen. Die vorliegenden Versuche sollten die Unterlage zur Lösung der Frage liefern, ob die im Aufbau der Flavonreihe gleichenden stickstoffhaltigen Verbindungen leicht darstellbar sind und welche chemischen bzw. physiologischen Eigenschaften derartig gebaute Stoffe aufweisen. Da möglicherweise nur der chemische Charakter die Isolierung derartiger Verbindungen und die Feststellung ihres natürlichen Vorkommens bis jetzt vereitelt haben konnte, schien es zuerst einmal von Interesse, die Darstellung und die Eigenschaften der den Flavonen analogen methoxylierten  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -chinolonen bzw. 2-Phenyl-4-oxo-chinoline näher zu studieren, wo-



zu die im folgenden beschriebenen Versuche den Weg weisen sollten.

Die Synthese der methoxylierten  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -chinolone bzw. 2-Phenyl-4-oxy-chinoline ist auf mehreren Wegen theoretisch möglich. So könnte sie nach der bewährten Atophansynthese von PFITZINGER<sup>1</sup> vor sich gehen, wobei durch HOFFMANNSCHEM Abbau der methoxylierten Atophane zu den Phenylchinolonen gelangt werden könnte. Da aber hiebei langwierige experimentelle Vorarbeiten (die Darstellung der methoxylierten Isatine) zu gewärtigen waren und der Abbau des Atophans von anderer Seite bearbeitet wird<sup>2</sup>, wurde dieser Weg der Synthese vorerst nicht beschritten.

Ein anderer Weg könnte im Prinzip der von CONRAD und LIMPACH<sup>3</sup> ausgearbeiteten Synthese der Phenylchinolone folgen, bei der zuerst methoxylierte Aniline mit Benzoylessigester kondensiert und die methoxylierten Anilide des Benzoylessigesters unter entsprechendem Ringschluß in die Chinoline bzw. 2-Phenyl-4-oxy-chinoline überführt werden sollten. Bei dem Versuch  $p$ -Anisidin mit Benzoylessigsäuremethylester — der Äthylester ist nach KNORR<sup>4</sup> zu derartigen Kondensationen weniger geeignet — zu kondensieren, wurde jedoch nicht das angestrebte  $\beta$ -Anisido-phenyl-propionsäure-Derivat, sondern nur in schlechter Ausbeute das Anisidid der Benzoylessigsäure erhalten. Bei dieser Reaktion wurde als Nebenprodukt der symmetrische Dimethoxyphenylharnstoff (F. P. 232<sup>o</sup>) isoliert.

Als versucht wurde, das erhaltene Anisidid wenigstens zu einem  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -chinolon (bzw. 4-Phenyl-2-oxy-chinolin) zu kondensieren, trat beim Erhitzen bis 150<sup>o</sup> keine Reaktion, oberhalb dieser Temperatur völlige Zersetzung ein. Ein Versuch, durch Schwefelsäurekondensation den Ring zu schließen, verlief ebenfalls negativ. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich neben Benzoesäure ein Körper gewinnen, der mit der früher von BAUER<sup>5</sup> gewonnenen 1-Methoxy-4-amino-benzolsulfosäure identisch war. Es war an Stelle einer Kondensation eine weitgehende Zertrümmerung des Ausgangsmaterials als unter teilweiser Sulfurierung der Spaltprodukte eingetreten.

Der Mißerfolg mit der von CONRAD und LIMPACH ausgearbeiteten Methode war die Veranlassung, die von JUST<sup>6</sup> kurz be-

<sup>1</sup> PFITZINGER, J. prakt. Chem. (II) 38, 1888, S. 583, 56, 1897, S. 292.

<sup>2</sup> Chem. Centr. I. 1924, S. 967, D. R. P. 375.715. Siehe auch U. JOHN, J. prakt. Chem. 128, 1930, S. 180 ff.

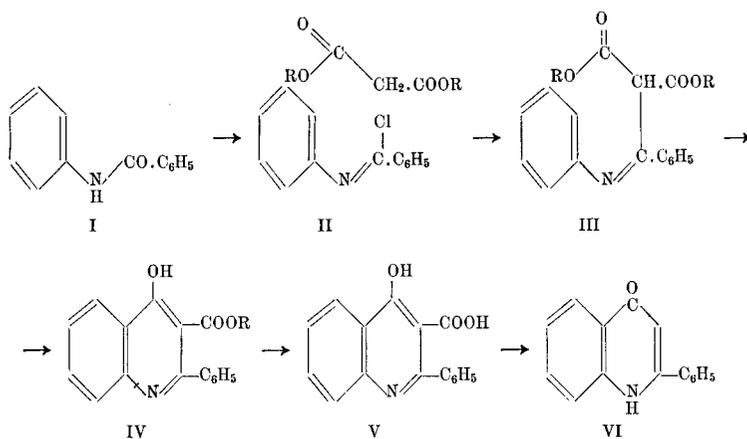
<sup>3</sup> CONRAD und LIMPACH, Ber. D. ch. G. 21, 1888, S. 521.

<sup>4</sup> L. KNORR, Liebigs Ann. 245, 1888, S. 376.

<sup>5</sup> BAUER, Ber. D. ch. Ges. 42, 1909, S. 2106.

<sup>6</sup> JUST, Ber. D. ch. Ges. 18, 1885, S. 2624, 2632.

schriebene Synthese zur Darstellung der 2-Phenyl-chinolon-4, 3-karbonsäure auf ihre Anwendbarkeit für das von uns angestrebte Ziel zu untersuchen.



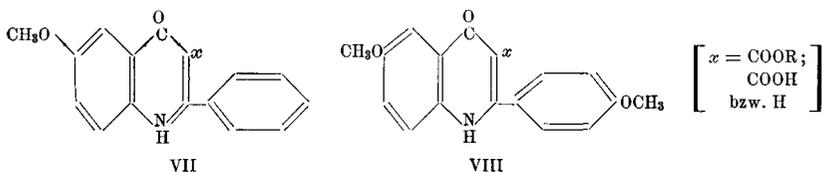
Die JUSTSCHE Synthese geht vom Benzoylanilin (I) aus, das durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in das entsprechende Chlorimid (II) verwandelt wird. Durch Umsetzung des Chlorimids mit Natrium-malonester gelangt man zu einem Anilido-benzoyl-malonester (III), der durch Erhitzen leicht in den 2-Phenyl-4-oxy-chinolin-3-karbonsäureester (IV) übergeht. Aus dem Ester wird durch Verseifen die freie Säure (V) dargestellt und diese nach Kohlendioxidabspaltung in das Phenylchinolon bzw. 2-Phenyl-4-oxy-chinolin (VI) verwandelt. Da in der Literatur keine Anhaltspunkte über die Ausbeuten dieser Synthese angegeben waren, mußte zuerst die Synthese des Grundkörpers wiederholt werden, wobei vor allem die Verbesserung der Ausbeuten der einzelnen Zwischenprodukte angestrebt wurde.

Schon bei der Darstellung des Chlorimids stellten sich Schwierigkeiten ein, da bei seiner Reinigung durch Umkristallisieren aus Ligroin<sup>7</sup>, infolge der leichten Zersetzlichkeit, leicht Verluste eintraten. Durch die Feststellung, daß die Chlorimide im Vakuum (20 mm) leicht destillierbar sind, konnten die Ausbeuten wesentlich verbessert werden. Auch die Kondensation des Chlorimids mit Natriummalonester ergab unter den von JUST angegebenen Bedingungen nur sehr unbefriedigende Ausbeuten. Diese

<sup>7</sup> WALLACH, Liebigs Ann. 184, 1876, S. 79.

konnten nur dadurch gesteigert werden, daß die Reaktion unter Anwendung einer absolut ätherischen Suspension von staubtrockenem Natriummalonester bei höheren Temperaturen im Bombenrohr bzw. im Autoklaven durchgeführt wurde. Über 30% stieg allerdings die Ausbeute auch nach dieser Methodik nie.

Nach Ausarbeitung der experimentell günstigsten Bedingungen für die Darstellung des Grundkörpers wurde die Übertragung der Methode auf methoxylierte Benzolaniline als Ausgangsmaterial untersucht. Die hierzu benötigten Benzoylanilide ließen sich leicht durch Umsetzung der entsprechenden Amine mit den Säurechloriden in ätherischer Lösung, bei Gegenwart von Kaliumkarbonat, herstellen. Leider gelang die Darstellung der Chlorimide nur bei den einfachsten Methoxyderivaten, nämlich bei dem Benzoyl-*p*-anisidin und *p*-Anisoyl-*p*-anisidin. Bei dem Benzoyl- und Anisoylderivat des 3, 5-Dimethoxyanilins, dessen Verwendung von besonderem Interesse gewesen wäre, beim Benzoyltrimethoxyanilin und dem Anilid der 3, 5-Dimethoxybenzoesäure ließen sich nach den üblichen Methoden die Chlorimide bis jetzt nicht gewinnen. Es resultierten vielmehr nur ölige Produkte, die auch bei der Destillation im Hochvakuum keine Stoffe lieferten, die Chlorimidcharakter aufwiesen. Es konnten daher bis jetzt nur die beiden zuerst genannten Chlorimide zur Synthese von Phenylchinolinen verwendet werden. Bei diesen Körpern gelang die Malonesterkondensation glatt und wurden mit einer Ausbeute von 26% die entsprechenden Phenylchinolonkarbonsäureester erhalten. Auch die Verseifung der Ester und die Kohlendioxydabspaltung zu den Chinolonen bzw. Oxychinolinen ging glatt vor sich.

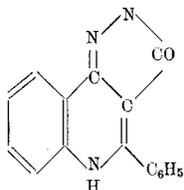


Hinsichtlich des chemischen Charakters der oben besprochenen Phenylchinolonsäuren ist ergänzend auf einen Gegensatz zwischen dem Grundkörper und der in 6. Stellung methoxylierten Verbindung (VII) einerseits und der 2-(*p*-Methoxy)-phenyl-4-oxy-6-methoxy-chinolin-3-karbonsäure (VIII) andererseits hinzuweisen. Während die zuerst genannten Stoffe zäh ein Mol Kristall-

wasser festhalten und im Hochvakuum unzersetzt sublimieren, kristallisiert die Dimethoxyverbindung kristallwasserfrei und bildet beim Erhitzen im Hochvakuum quantitativ das entsprechende Chinolon bzw. Oxychinolin. Aus diesem Grunde wurde auch das Dimethoxychinolon in viel besserer Ausbeute gewonnen als die beiden anderen Chinolone, da bei der Kohlendioxydabspaltung unter normalem Druck sich immer ein Teil der Substanz zersetzte.

Da sich aus den geschilderten Versuchen ergab, daß die JUSTSCHE Synthese nur zur Darstellung niedrig methoxylierter Chinolone verwendet werden kann, sollen die Versuche zur Darstellung höher methoxylierter Chinolone mit Hilfe anderer Verfahren fortgesetzt werden.

Anhangsweise seien auch einige Versuche erwähnt, die die Reaktionsfähigkeit der Karboxylgruppe der 2-Phenyl-4-oxy-chinolin-3-karbonsäure prüfen sollten. Sie wurden in der Absicht unternommen, um festzustellen, ob im Falle des Grundkörpers durch HOFFMANNSCHEM oder CURTIUSCHEM Abbau der Karboxylgruppe zu flavonolähnlichen stickstoffhaltigen Verbindungen gelangt werden könnte. Dabei zeigte sich, daß der Ester der oben erwähnten Säure auch bei mehrwöchiger Einwirkung mit flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur nicht reagiert; dagegen gelang es, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in Phosphortrichloridlösung ein Chlorid darzustellen, das sich sowohl mit Ammoniak zu einer Aminoverbindung wie auch mit Hydrazinhydrat zu einer Hydrazinverbindung umsetzte. Eine nähere Untersuchung der Hydrazinverbindung zeigte, daß der Körper keine Estergruppe mehr enthält, aber auch nicht als Säurehydrazid zu reagieren vermag. Die Reaktion des Chlorkörpers muß demnach so verlaufen sein, daß es zu einem Pyrazolringschluß gekommen sein muß, den auch die Analyse dieses schwer verbrennlichen Körpers bestätigt.



Ein Abbau nach CURTIUS konnte deshalb bis jetzt noch nicht durchgeführt werden.

### Experimentelles.

Darstellung der verschiedenen Benzoylanilina-  
b k ö m m l i n g e.

Zur Darstellung dieser Stoffe wurde so vorgegangen, daß das betreffende Amin in einer nicht zu großen Menge abs. Äthers

aufgelöst (1 g Amin in ungefähr 30  $cm^3$  Äther), die berechnete Menge Kaliumkarbonat zugefügt und am Rückflußkühler am Wasserbade erwärmt wurde. Zu dieser Lösung wurde nun die berechnete Menge des Säurechlorids in der gleichen Menge abs. Äther gelöst, in kleinen Portionen zugesetzt und, nachdem alles zugesetzt war, noch eine halbe bis eine Stunde weiter erhitzt. Der Äther wurde nun verdunstet, der Rückstand mit destilliertem Wasser gewaschen und die so erhaltenen Rohprodukte durch Umkristallisieren oder durch Sublimation gereinigt.

### 3,5-Dimethoxy-benzoyl-anilin<sup>8</sup>.

Das 3,5-Dimethoxy-benzoyl-anilin wurde nach obigem Verfahren in einer Ausbeute von 50% d. Th. erhalten. Es zeigte nach dem Umkristallisieren aus Benzol den F. P. 124—125°.

10·04 mg Substanz: 0·472  $cm^3$  N<sub>2</sub> (743 mm, 14°).

Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N: N 5·44%.

Gef.: N 5·47%.

### 3,4,5-Trimethoxy-benzoyl-anilin<sup>9</sup>.

Das 3,4,5-Trimethoxy-benzoyl-anilin wurde in einer Ausbeute von 88·9 d. Th. nach obigen Verfahren gewonnen und zeigte nach dem Sublimieren im Vakuum den F. P. 141°.

### Benzoyl-*p*-anisidin<sup>10</sup>.

Wurde nach obigem Verfahren in einer Ausbeute von 50% d. Th. gewonnen und zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den F. P. 156·5°. Auch Benzol eignet sich zum Umkristallisieren.

5·314 mg Substanz: 0·289  $cm^3$  N<sub>2</sub> (758 mm, 16°)

6·322 mg „ 0·335  $cm^3$  N<sub>2</sub> (753 mm, 20°).

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N: N 6·17%.

Gef.: N 6·41, 6·12%.

### *p*-Anisoyl-*p*-anisidin<sup>11</sup>.

Das *p*-Anisoyl-*p*-anisidin konnte nach obigem Verfahren in einer Ausbeute von 61·2% dargestellt werden und schmilzt, aus Benzol oder Alkohol umkristallisiert, bei 202°.

7·057 mg Substanz: 0·348  $cm^3$  N<sub>2</sub> (748 mm, 18°).

Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N: N 5·44%.

Gef.: N 5·68%.

<sup>8</sup> MAUTHNER, J. prakt. Chem. (II) 87, 1913, S. 406.

<sup>9</sup> SONN und MÜLLER, Ber. D. ch. G. 52, 1919, S. 1933.

<sup>10</sup> BUTTLER, Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 3804.

<sup>11</sup> SCHNECKENBERG und R. SCHOLL, Ber. D. ch. G. 36, 1903, S. 654.

## Benzoyl-3,4,5-trimethoxy-anilin.

Das Benzoyl-3,4,5-trimethoxy-anilin wurde in einer Ausbeute von 57% gewonnen und zeigte, aus Alkohol umkristallisiert, den F. P. 138.5°.

12.92 mg Substanz: 0.598 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (744 mm, 23°).

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N: N 4.88%.

Gef.: N 5.22%.

## Darstellung der Chlorimide.

Molekulare Mengen des entsprechenden Benzoyl-anilins und Phosphorpentachlorids wurden innig vermischt und auf dem Wasserbade auf etwa 70—75° gebracht, wobei unter heftiger Chlorwasserstoffabspaltung Verflüssigung der Masse eintrat. Das Erwärmen wurde bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung fortgesetzt. Dann wurde im Vakuum das gebildete Phosphoroxychlorid abdestilliert und das entstandene Chlorimid einer Vakuum- bzw. Hochvakuumdestillation unterworfen. Dabei ging z. B. das aus Benzoyl-anilin darstellbare Chlorimid bei 20 mm bei 200—210° über.

## Benzoyl-anilin-chlorimid.

Das Benzoyl-anilin-chlorimid wurde nach dem oben geschilderten Verfahren in einer Ausbeute von 68.5% der Theorie als derbe gelbe Kristalle vom F. P. 40° erhalten.

Benzoyl-*p*-anisidid-chlorimid

wurde in Ausbeute von 80.6% gewonnen und zeigte nach der Reinigung durch Destillation im Vakuum (20 mm, 220°) den F. P. 63—64°.

*p*-Anisoyl-*p*-anisidin-chlorimid

wurde in einer Ausbeute von 73.8% der Theorie gewonnen und zeigte nach seiner Reinigung durch Vakuumdestillation (20 mm, 215—225°) den F. P. 109°.

## Malonesterkondensation der Chlorimide.

10 g Benzoyl-anilin-chlorimid (1 Mol) und 12 g gepulverter trockener Natriummalonester (1.4 Mol) wurden in 220 cm<sup>3</sup> Äther suspendiert und im Autoklaven 16 Stunden auf 130—150° er-

hitzt. Dann wurde der Äther verdampft, der Rückstand mit Benzol ausgekocht und das in Benzol Unlösliche, aus dem sich 1.65 g des Ausgangsmaterials rückgewinnen ließen (16.5%), abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde im Vakuum das Benzol vertrieben und der Malonester abdestilliert. Nach dem Abdestillieren des Malonesters wurde der Ringschluß durch zweistündiges Erhitzen des Rückstandes auf 170° durchgeführt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt durch warmen Eisessig extrahiert und so kristallisiert gewonnen. Die Ausbeute betrug 3.72 g oder 27.6% der Theorie, das sind 33.1% der umgesetzten Menge. Der 2-Phenyl-4-oxy-chinolinkarbonsäureester stellt einen kristallisierten, in reinem Zustande bei 261—262° schmelzenden Körper dar, der am besten durch Umkristallisieren aus Eisessig, Alkohol oder Nitrobenzol gereinigt werden kann.

2 - P h e n y l - 4 - o x y - 6 - m e t h o x y - c h i n o l i n - 2 - k a r -  
b o n s ä u r e - ä t h y l e s t e r .

5.4 g Benzoyl-*p*-anisidin-chlorimid (1 Mol) wurden mit 10 g trockenem Natriummalonester (2.5 Mol) in 150 cm<sup>3</sup> abs. Äther durch 20stündiges Erhitzen im Autoklaven auf 100—120° zur Reaktion gebracht und analog, wie oben geschildert wurde, aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 1.80 g oder 26.5% der Theorie. Der Körper ist in Wasser, Äther, Chloroform und Petroläther in der Kälte unlöslich, kann aber aus Äthylalkohol, Nitrobenzol und vor allem Eisessig gut umkristallisiert werden und zeigt dann den F. P. 245°.

5.171 mg Substanz: 13.37 mg CO<sub>2</sub> und 2.471 mg H<sub>2</sub>O

8.657 mg „ 0.363 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (744 mm, 21°).

Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N: C 70.57, H 5.30, N 4.34%.

Gef.: C 70.53, H 5.34, N 4.77%.

2 - [ *p* - M e t h o x y - p h e n y l ] - 4 - o x y - 6 - m e t h o x y -  
c h i n o l i n - 3 - k a r b o n s ä u r e - ä t h y l e s t e r .

2.3 g *p*-Anisoyl-*p*-anisidin-chlorimid (1 Mol) und 3 g pulverisierter trockener Natriummalonester (2 Mol) wurden in 10 cm<sup>3</sup> abs. Äther suspendiert, im Bombenrohr 35 Stunden auf 80—90° erhitzt und, wie oben geschildert, aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt zeigte die gleichen Löslichkeiten wie der vorangehende Körper. Aus Alkohol umkristallisiert, hatte er den F. P. 265—266°.

5·428 mg Substanz: 13·55 mg CO<sub>2</sub>, 2·728 mg H<sub>2</sub>O

7·610 mg „ 0·265 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (747 mm, 22°).

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N: C 67·95, H 5·42, N 3·97%.

Gef.: C 68·08, H 5·62, N 3·96%.

### Verseifung der Methoxy-phenyl-oxy-chinolin-karbonsäureester.

#### 2-Phenyl-4-oxy-6-methoxy-chinolin-3-karbonsäure.

0·3 g 2-Phenyl-4-oxy-6-methoxy-chinolin-3-karbonsäure-ester (1 Mol) wurden mit 10 cm<sup>3</sup> 20%iger Kalilauge (3·8 Mol) 10 Minuten gekocht, verdünnt, filtriert und aus der Lösung mit verd. Salzsäure die Säure ausgefällt, abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute betrug 84% der Theorie. Aus 70% Eisessig umkristallisiert, enthält die Säure ein Molekül Kristallwasser und schmilzt bei 235°. Sie läßt sich unzersetzt im Hochvakuum sublimieren, ist unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol, Nitrobenzol und Eisessig.

5·657 mg Substanz: 13·500 mg CO<sub>2</sub>, 2·614 mg H<sub>2</sub>O

8·690 mg „ 0·384 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (746 mm, 25°).

Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N: C 65·16, H 4·83, N 4·47%.

Gef.: C 65·08, H 5·17, N 4·85%.

#### 2-[p-Methoxy-phenyl]-4-oxy-6-methoxy-chinolin-karbonsäure.

0·074 g des Esters wurden nach der beim vorigen Körper angegebenen Methode verseift. Die Ausbeute betrug 0·034 g Säure (68·1% der Theorie). Die Säure zeigte die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die vorangehende. In sehr verdünnter Eisessiglösung zeigt sich schwach blaugelbe Fluoreszenz. Sie schmilzt bei 252° und zersetzt sich, nur wenige Grade über dem Schmelzpunkt erhitzt.

5·129 mg Substanz: 12·54 mg CO<sub>2</sub>, 2·400 mg H<sub>2</sub>O

4·763 mg „ 11·66 mg CO<sub>2</sub>, 2·310 mg H<sub>2</sub>O

20·53 mg „ 0·807 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (748 mm, 22°).

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N: C 66·44, H 4·65, N 4·31%.

Gef.: C 66·69, 66·77; H 5·23, 5·42; N 4·47%.

### Darstellung der Methoxy-phenyl-chinolone bzw. Methoxy-2-phenyl-4-oxy-chinoline.

#### 2-Phenyl-4-oxy-6-methoxy-chinolin.

Da die dem Chinolon entsprechende Säure im Hochvakuum unzersetzt sublimierte, mußte versucht werden, das Chinolon

durch Sublimation bei etwa 12 *mm* Druck darzustellen. Dabei zersetzte sich ein großer Teil der Säure, wodurch nur sehr schlechte Ausbeuten erzielt werden konnten. Das Chinolon ist in Wasser unlöslich, löst sich leicht in Eisessig und in verdünntem Alkali wie auch in warmem 96%igen Alkohol und siedendem Nitrobenzol. Aus diesem umkristallisiert, zeigt es den F. P. 287°.

2·354 *mg* Substanz: 6·572 *mg* CO<sub>2</sub>, 1·171 *mg* H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N: C 76·46, H 5·22%.

Gef.: C 76·14, H 5·57%.

2 - *p* - M e t h o x y - p h e n y l - 4 - o x y - 6 - m e t h o x y -  
c h i n o l i n .

Dieser Körper läßt sich durch Sublimation der entsprechenden Säure im Hochvakuum sehr rein und in einer Ausbeute von ungefähr 70% der Theorie erhalten. Seine Löslichkeitsverhältnisse stimmen völlig mit denen des vorherigen analog gebauten Körpers überein. Aus 70% Essigsäure umkristallisiert, schmilzt er bei 295°; er kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser.

5·028 *mg* Substanz: 12·570 *mg* CO<sub>2</sub>, 2·514 *mg* H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N: C 68·20, H 5·73%.

Gef.: C 68·18, H 5·59%.

D e r i v a t e d e r 2 - P h e n y l - 4 - o x y - c h i n o l i n -  
3 - k a r b o n s ä u r e .

0·51 *g* des 2-Phenyl-4-oxy-chinolin-3-karbonsäure-äthylesters (1 Mol) wurde in 1·5 *cm*<sup>3</sup> Phosphoroxychlorid gelöst und mit 0·44 *g* Phosphorpentachlorid (1 Mol) versetzt. Unter Chlorwasserstoffentwicklung trat Reaktion ein. Das Phosphoroxychlorid wurde im Vakuum abgedunstet und der Rückstand mit konz. Ammoniak behandelt. Dabei wurden 0·40 *g* eines kristallisierten Körpers erhalten, der, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei 208° schmolz und dessen Analyse auf das Amid der 2-Phenyl-4-oxy-chinolin-3-karbonsäure hinweist.

5·637 *mg* Substanz: 14·98 *mg* CO<sub>2</sub>, 2·315 *mg* H<sub>2</sub>O

6·757 *mg* „ 0·638 *cm*<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (746 *mm*, 22°).

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: C 72·70, H 4·58, N 10·60%.

Gef.: C 72·51, H 4·59, N 10·73%.

Beim Versuch, diese Substanz mit Bromlauge abzubauen, wurde sie unverändert zurückerhalten.

0.3 g 2-Phenyl-4-oxy-chinolin-3-karbonsäureester wurden mit 0.21 g Phosphorpentachlorid wie oben in Reaktion gebracht. Nach dem Vertreiben des Phosphoroxychlorids im Vakuum wurde das Reaktionsprodukt in Hydrazinhydrat eingetragen, einmal aufgekocht und nach einigem Stehen mit Wasser verdünnt, wobei es zur Abscheidung gelber Kristalle kam. Der Körper ist in warmen Alkohol leicht löslich, in kaltem Alkohol und warmem Wasser löslich, während er in kaltem Wasser und Benzol schwer löslich und in Äther unlöslich ist. Er konnte durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol bzw. durch Hochvakuumsublimation (0.5 mm Druck) gereinigt werden und zeigte dann den F. P. 317°. Die alkoholische Lösung des Körpers war stark gelb gefärbt und konnte sowohl auf Zusatz von Lauge als auch Säure entfärbt werden. Beim Neutralisieren kehrte in beiden Fällen die Färbung wieder zurück. Da der Körper weder mit Benzaldehyd reagiert, noch eine nachweisbare Äthoxylgruppe enthält, wird er als Pyrazolonverbindung betrachtet, wofür auch die Analysen dieser schwer verbrennbaren Substanz sprechen.

4.771 mg Substanz: 12.77 mg CO<sub>2</sub>, 1.842 mg H<sub>2</sub>O

5.046 mg „ 13.63 mg CO<sub>2</sub>, 1.80 mg H<sub>2</sub>O

3.743 mg „ 0.544 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (750 mm, 24°).

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>: C 73.53, H 4.25, N 16.10 %.

Gef.: C 73.02, 73.67; H 4.32, 3.99; N 16.49 %.