

Über die katalytische Hydrierung von Chinolen*

Von

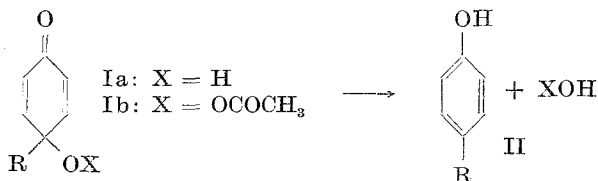
A. Siegel und H. Bröll-Keckeis

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 27. Juni 1957)

Bei der katalytischen Hydrierung von freien Chinolen werden unter Wasserstoffaufnahme hydroaromatische Verbindungen gebildet, während bei den Chinolen andere Reduktionsmethoden, sowie bei den Chinolacetaten auch die katalytische Hydrierung zur Ausbildung von aromatischen Körpern führen.

Bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln zeigen sowohl Chinole als auch Chinolacetate die Tendenz, unter Aufnahme von Wasserstoff und Abspaltung von Wasser bzw. Essigsäure in aromatische Körper überzugehen. So erhielten *K. Auwers*¹, sowie *E. Bamberger* u. Mitarb. bei der Reduktion von Chinolen (Ia) wie auch von Chinolacetaten (Ib) mit verschiedenen Reduktionsmitteln, wie Zinkstaub und Eisessig, Zink und Ammoniumchloridlösung, Schwefelige Säure sowie Ferrosulfat in allen Fällen sehr leicht die entsprechenden Stammphenole (II).



In analoger Weise führten auch die im Rahmen der Arbeiten von *F. Wessely* und Mitarb.² durchgeführten katalytischen Hydrierungen von

* Unserem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, in Dankbarkeit zum 60. Geburtstag gewidmet.

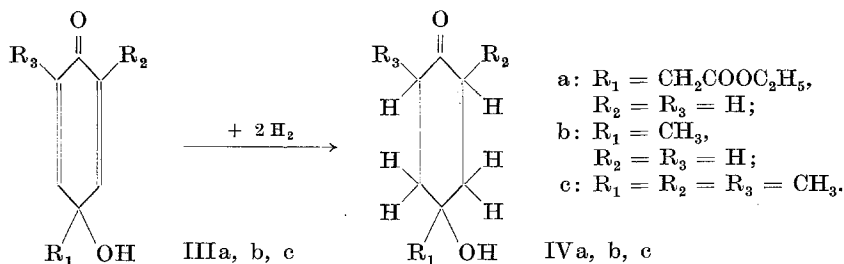
¹ *K. Auwers*, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 455 (1902), *E. Bamberger* u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 3636, 3642 (1900).

² *F. Wessely* und *F. Sinwel*, Mh. Chem. **81**, 1055 (1950) und folgende Arbeiten.

Chinolacetaten in allen Fällen unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff pro Mol Substanz und Abspaltung von 1 Mol Essigsäure zur Bildung der entsprechenden Phenole.

In allen diesen Fällen bildet sich also das aromatische System unter Abspaltung von Wasser bzw. Essigsäure aus und es tritt weder Hydrierung der C=C-Doppelbindungen zu einem hydroaromatischen System, noch auch Reduktion der Ketogruppe zu einer sekundären Alkoholgruppe ein, wie sie rein formelmäßig bei den chinolischen Verbindungen möglich sein sollte.

Im Gegensatz hierzu beobachteten wir nun im Falle des 4-Carbäthoxy-methyl-p-chinols (IIIa), dessen Bildung durch *Reformatski*-Reaktion aus Benzochinon in einer früheren Arbeit beschrieben wurde³, daß es bei der katalytischen Hydrierung unter Verwendung von Palladium-Bariumsulfat-Katalysator nicht, wie ursprünglich erwartet, 1 Mol, sondern vielmehr 2 Mol Wasserstoff aufnimmt. Als Reaktionsprodukt dieser Hydrierung konnten wir ein farbloses Öl isolieren, dem wir auf Grund seines Verhaltens die Struktur eines 4-Carbäthoxymethyl-cyclohexanol-(4)-ons (IVa) zuschrieben.



Durch Verseifung wurde die entsprechende Säure erhalten, deren Konstitution durch Vergleich mit einer auf synthetischem Wege — durch *Reformatski*-Reaktion von 1,4-Cyclohexandion mit Bromessigester — dargestellten Probe gesichert werden konnte.

Es war also in diesem Falle nicht zu der erwarteten hydrogenolytischen Abspaltung der OH-Gruppe unter Ausbildung eines aromatischen Systems gekommen, sondern zu einer glatten Hydrierung der beiden C=C-Doppelbindungen des Chinols. Das durch Acetylierung dieses Chinols dargestellte Chinolacetat ergibt hingegen wie die anderen bisher untersuchten Chinolacetate bei der Hydrierung die entsprechende aromatische Verbindung, nämlich den Äthylester der 4-Hydroxy-phenylessigsäure die nach Verseifung mit einer auf synthetischem Weg erhaltenen Säure identifiziert werden konnte. Es war somit nicht anzunehmen, daß das geschilderte Hydrierungsverhalten des Chinols auf die Carbäthoxygruppe in der Seitenkette

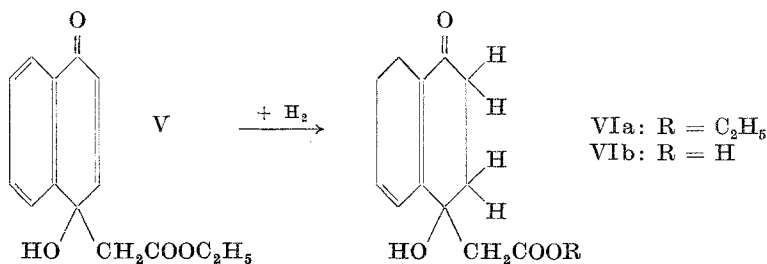
³ A. Siegel und H. Keckeis, Mh. Chem. 84, 910 (1953).

zurückzuführen wäre. Wir haben daraufhin auch noch weitere freie Chinole der katalytischen Hydrierung unterworfen und dabei Ergebnisse erhalten, die mit dem am Carbäthoxymethyl-p-chinol erhobenen Befund durchaus übereinstimmten.

So liefert das durch Umlagerung von p-Tolylhydroxylamin nach *E. Bamberger*⁴ dargestellte 4-Methyl-p-chinol (III b) bei der katalytischen Hydrierung mit Pd-Katalysator nach Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff eine kristallisierte Verbindung, die nach ihrem Verhalten als 4-Methyl-cyclohexanol-(4)-on (IV b) anzusprechen war. Auch die Konstitution dieser Verbindung konnte auf synthetischem Wege sichergestellt werden; denn sie ergibt bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid in ätherischer Lösung ein Diol, das mit dem durch die entsprechende *Grignard*-Reaktion aus Cyclohexandion-(1,4) erhaltenen 1,4-Dimethyl-cyclohexandiol-(1,4) identisch war.

In analoger Weise ergibt auch das durch Verseifung von 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetat hergestellte 2,4,6-Trimethyl-p-chinol (III c) durch Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff das entsprechende 2,4,6-Trimethyl-cyclohexanol-(4)-on (IV c).

Es ist nur eine scheinbare Abweichung vom Verhalten der drei bisher erwähnten Chinole beim 2,3-Benzo-4-carbäthoxymethyl-p-chinol beobachtet worden, das durch die *Reformatski*-Reaktion aus 1,4-Naphthochinon erhalten worden war³; denn dieses nahm bei der analog durchgeführten katalytischen Hydrierung nur 1 Mol Wasserstoff auf und ergab dabei eine als 4-Hydroxy-4-carbäthoxymethyl-tetralon (VI a) zu bezeichnende Substanz. Es war also hier nur zur Aufnahme von Wasserstoff durch eine der beiden C=C-Doppelbindungen des Chinolsystems gekommen. Diese Tatsache läßt sich jedoch aus der Teilnahme der zweiten C=C-Doppelbindung des Chinols am aromatischen System des annelierten Benzolringes erklären. Die Hydrierung des durch Acetylierung des Chinols dargestellten Chinolacetats ergibt aber wieder unter Abspaltung von Essigsäure den Äthylester der 4-Hydroxy-naphthyl-essigsäure. Der Schmp. des durch Verseifung zur Säure und Methylierung mit Dimethyl-

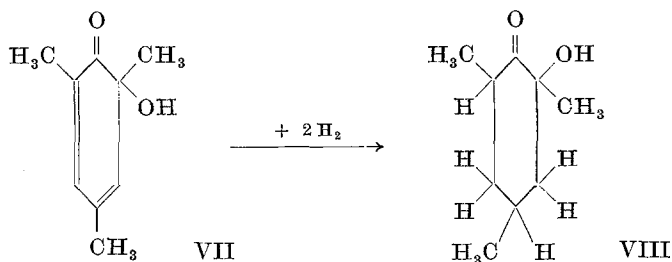


⁴ *E. Bamberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3600 (1900).

sulfat erhaltenen Methylesters stimmt mit den Literaturangaben⁵ voll überein.

Als Vertreter der Reihe der o-Chinole haben wir das 2,4,6-Trimethyl-o-chinol (VII) untersucht, über dessen Bildung in einer anderen Arbeit berichtet werden wird. Seine Hydrierung mit Pd-Katalysator führt ebenfalls zur Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff und Bildung eines als 2,4,6-Trimethyl-cyclohexanol-(2)-on (VIII) zu bezeichnenden Stoffes. Diese Verbindung kann in Form mehrerer Racemate vorliegen. Mit der Untersuchung dieser sterischen Verhältnisse haben wir uns nicht beschäftigt. Für das Vorliegen von Mischungen der Racemate spricht der ölige Charakter des Semicarbazons sowie des 2,4-Dinitrophenylhydrazons von VIII. Ähnliches gilt für die sterischen Verhältnisse bei IV c.

Die Reduktion des o-Chinols VII mit Zink und Schwefelsäure hingegen liefert glatt Mesitol. Ein analoges Ergebnis erhält man auch, sowohl bei der katalytischen Hydrierung als auch bei anderen Reduktionsverfahren, im Fall des entsprechenden Chinolacetats.



Die geschilderten Versuchsergebnisse zeigen also, daß der Übergang in ein hydroaromatisches System durch die katalytische Hydrierung anscheinend als allgemeine Eigenschaft der freien Chinole angesprochen werden kann, während sie bei anderen Reduktionsmethoden in aromatische Verbindungen übergehen. Die Frage, wodurch dieser Unterschied hervorgerufen wird, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, doch ist wohl die Annahme berechtigt, daß der prinzipiell verschiedene Reaktionsmechanismus der katalytischen Hydrierung einerseits und der Reduktion mit „nascierendem Wasserstoff“ andererseits ausschlaggebend ist. Wir möchten aber auf eine nähere Erörterung wegen ihres stark hypothetischen Charakters verzichten. Das gleiche gilt für die Frage nach dem Grund für das verschiedene Verhalten von Chinolen und Chinolacetaten bei der katalytischen Hydrierung. Wir wollen hier nur ein experimentelles Ergebnis mitteilen: Versuche am 4-Methyl-p-chinol (IIIb) haben gezeigt, daß dieses in verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser, Äthanol, Methanol,

⁵ A. Mauthner, J. prakt. Chem. (2) 95, 60 (1917).

Eisessig, Tetrahydrofuran) mit Pd-Katalysatoren hydriert, unabhängig von der Art des Lösungsmittels immer das gleichartige Verhalten zeigt.

Bei der präparativen Aufarbeitung der Hydrierungsprodukte von 4-Methyl-p-chinol (IIIb) und 2,4,6-Trimethyl-p-chinol (IIIc) konnte jeweils auch eine geringe Menge des entsprechenden Phenols aufgefunden werden, ohne daß sich aber dessen Bildung in einer meßbaren Veränderung der Wasserstoffaufnahme geäußert hätte. Als Haupthydrierungsprodukte sind also auf jeden Fall die entsprechenden hydroaromatischen Ketone anzusehen.

Die o- bzw. p-Chinole sind also geeignete Ausgangsmaterialien zur Darstellung von sonst schwieriger zugänglichen substituierten α - bzw. γ -Hydroxy-cyclohexanon-Verbindungen, durch deren Reduktion 1,2- bzw. 1,4-Cyclohexandiole zugänglich sind. Nur sind, wie in einer anderen Arbeit mitgeteilt werden wird, die Chinole aus den leicht zugänglichen Chinolacetaten² nicht in allen Fällen leicht erhältlich.

Experimenteller Teil

Hydrierung des 4-Carboäthoxymethyl-p-chinols (IIIa) mit Pd/BaSO₄

0,9 g IIIa wurden in etwa 10 ml Äthanol gelöst und unter Zusatz von 10%igem Pd/BaSO₄-Katalysator bei Zimmertemp. und Normaldruck hydriert. Es trat eine rasche Wasserstoffaufnahme auf, die nach 1 Std. und einem Verbrauch von 2 Mol H₂ pro Mol Substanz zum Stillstand kam. Der Katalysator wurde sofan abfiltriert und das Lösungsmittel vorsichtig im Vak. eingedampft. Der farblose, ölige Rückstand lieferte bei der Kugelrohrdestillation bei 0,01 mm ein zwischen 90 bis 110° übergehendes Öl. Ausbeute 0,5 g.

C₁₀H₁₆O₄. Ber. C 60,00, H 8,05, akt. H 0,50 (1 H).
Gef. C 60,21, H 7,90, akt. H 0,49.

Der so erhaltene Ester IVa wurde durch 1stünd. Einwirken von wäbr.-alkohol. NaOH verseift. Der nach Ansäuern der alkalischen Lösung und Eindampfen im Vak. erhaltene Rückstand wurde mit Methanol-Äther extrahiert. Dieser Extrakt ergab nach Abdestillieren des Lösungsmittels 0,3 g eines braunen Öles, aus dem durch Kugelrohrdestillation bei 0,01 mm und 200° Badtemp. gelbe Kristalle erhalten wurden, die nach 2maligem Umkristallisieren eine farblose, bei 122° schmelzende Säure lieferten.

C₈H₁₂O₄. Ber. C 55,81, H 7,02. Gef. C 55,78, H 7,09.

Die Mischschmp.-Bestimmung mit dem auf dem unten angegebenen Weg synthetisierten 4-Carboxymethyl-cyclohexanol-(4)-on ergab keine Depression.

Darstellung des 4-Carboxymethyl-cyclohexanol-(4)-ons

Zu einer Lösung von 1,4 g 1,4-Cyclohexandion⁶ und 2,9 g Bromessigsäureäthylester in 100 ml absol. Äther wurden 2,4 g Zinkspäne und einige Tropfen einer äther. Methylmagnesiumjodidlösung zugesetzt und dann unter kräftigem Rühren 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die

⁶ A. Meerwein, Ann. Chem. **398**, 248 (1913).

vom überschüssigen Zink abdekantierte Lösung hydrolysierten wir mit verd. Salzsäure. Die durch Ausäthern der salzsauren Lösung erhaltene Ätherlösung wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und der Äther abgedampft. Es blieben hierbei 0,5 g eines roten Öls zurück, das bei der Destillation im Kugelrohr bei 100 bis $120^\circ/0,01$ mm etwa 0,2 g weißer Kristalle ergab, die bei 122° schmolzen.

Hydrierung des 4-Carbäthoxymethyl-p-chinols (IIIa) mit PtO_2

0,6 g IIIa nahmen bei der Hydrierung in alkohol. Lösung mit PtO_2 -Katalysator innerhalb von 2 Stdn. 3 Mol Wasserstoff auf. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Reaktionsprodukt ergab bei der Destillation im Kugelrohr ein zähflüssiges Öl bei $140^\circ/0,01$ mm [4-Carbäthoxymethyl-cyclohexandiol-(1,4)].

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 59,40, H 8,97, akt. H 0,99 (2 H).
Gef. C 59,35, H 8,94, akt. H 1,02.

Der so erhaltene Ester wurde durch 1stünd. Erwärmen mit wäbr.-äthanol. Natriumhydroxydlösung am Wasserbad verseift. Die übliche Aufarbeitung ergab nach Kugelrohrdestillation bei 140 bis $150^\circ/0,01$ mm ein farbloses Öl, dessen Analysenwerte die Annahme der Anwesenheit der entsprechenden freien Säure rechtfertigten.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 55,17, H 8,10. Gef. C 55,50, H 7,93.

Das 4-Carboxymethyl-cyclohexandiol-(1,4) konnte auch durch Hydrierung des Carbäthoxymethyl-cyclohexanolons unter Verwendung von PtO_2 als Katalysator erhalten werden, wobei dieses 1 Mol Wasserstoff pro Mol Substanz aufnahm.

Hydrierung des 4-Methyl-p-chinols (IIIb)

Das 4-Methyl-p-chinol wurde durch Umlagerung von p-Tolyhydroxylamin mit verd. Schwefelsäure nach E. Bamberger⁴ dargestellt. Die katalytische Hydrierung erfolgte in verschiedenen Lösungsmitteln (Methanol, Äthanol, Wasser, Eisessig, Tetrahydrofuran) und unter Verwendung verschiedener Katalysatoren (Pd auf Tierkohle, Pd auf BaSO_4 , Pd-Mohr). Unabhängig hiervon kam es in jedem Fall zur Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff. Das Reaktionsprodukt wurde nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels in Äther aufgenommen; die äther. Lösung schüttelten wir zur Abtrennung des als Nebenprodukt gebildeten p-Kresols mehrmals mit 10%iger Natronlauge aus. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb ein öliger Rückstand, der im Kugelrohr destilliert bei 130 bis $150^\circ/12$ mm übergang und dabei eisartige Kristalle lieferte, die bei 36 bis 38° schmolzen.

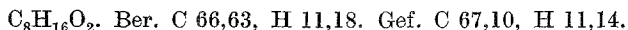
$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 65,59, H 9,44. Gef. C 65,80, H 10,00.

Das so hergestellte 4-Methyl-cyclohexanol-(4)-on lieferte mit Dinitrophenylhydrazin in methanol. Lösung umgesetzt ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 127 bis 129° .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_4$. Ber. C 50,64, H 5,23, N 18,18, akt. H 0,65.
Gef. C 51,20, H 5,24, N 18,33, akt. H 0,59.

4-Methyl-cyclohexanol-(4)-on (IVb) wurde mit etwas mehr als der äquival. Menge äther. Methylmagnesiumjodidlösung versetzt, wobei es zum sofortigen Ausfallen eines weißen, voluminösen Niederschlages kam. Nach 1stünd. Erhitzen am Wasserbad hydrolysierten wir das Reaktionsgemisch mit Ammoniumchloridlösung und extrahierten diese Lösung über Nacht mit

Äther. Der Ätherextrakt lieferte nach Abdampfen des Lösungsmittels farblose Kristalle, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther bei 194° schmolzen und mit dem nach der unten angeführten Methode erhaltenen Produkt keine Mischschmp.-Depression ergaben.



Darstellung des 1,4-Dimethyl-cyclohexandiols-(1,4)

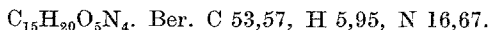
2 g 1,4-Cyclohexandion wurden mit der doppelten äquival. Menge Methylmagnesiumjodidlösung 2 Stdn. lang am Wasserbad in äther. Lösung erwärmt. Die analoge Aufarbeitung wie oben lieferte 0,8 g des entsprechenden bei 194° schmelzenden Diols.

Hydrierung des 2,4,6-Trimethyl-p-chinols (IIIc)

Die Hydrierung dieses Chinols führten wir völlig analog wie die des Chinols IVb durch. Wasserstoffaufnahme: 2 Mol. Bei der Aufarbeitung störte die geringe Menge des als Nebenprodukt gebildeten Mesitols, da es von dem öligen Hauptprodukt nicht durch fraktionierte Destillation getrennt werden konnte. Auch die Behandlung des Reaktionsgemisches mit Natronlauge führte wegen der geringen Laugelöslichkeit des Mesitols und der relativ guten Wasserlöslichkeit des hydroaromatischen Körpers nicht zu dem gewünschten Erfolg. Wir haben deshalb die nach der Hydrierung von 2,3 g IIIc erhaltene Lösung mit 1,6 ml Eisessig versetzt und nach Zusatz von 4,5 g Girard-P-Reagens unter Rückfluß $\frac{1}{2}$ Std. erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung auf Eis gegossen, mit Natriumhydrogencarbonat entsäuert und 3mal ausgeäthert. Diese äther. Lösung ergab nach Abdestillieren des Äthers und Wasserdampfdestillation etwa 0,6 g Mesitol.

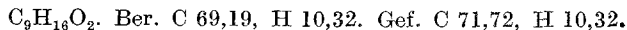
Die oben erhaltene wäßr. Lösung der Girard-Produkte wurde nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure und 2stünd. Stehen ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers erhielten wir als Rückstand ein Öl, das im Wasserstrahlvak. zwischen 80 bis 90° destillierte (1,5 g).

Das so erhaltene 2,4,6-Trimethyl-cyclohexanol-(4)-on lieferte, auf die übliche Art mit Bradys Reagens umgesetzt, ein nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol zwischen 155 bis 160° schmelzendes 2,4-Dinitrophenylhydrazon.



Hydrierung des 2,4,6-Trimethyl-o-chinols (VII)

2 g VII, das durch Verseifung des entsprechenden Chinolacetats erhalten worden war, nahm bei der katalytischen Hydrierung mit Pd-Tierkohle-Katalysator innerhalb 1 Std. 2 Mol Wasserstoff auf. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielten wir bei der Kugelrohrdestillation 1,5 g eines bei 0,02 mm/60 bis 70° übergelenden Öles, dessen Analysenwerte gegenüber den berechneten eine Abweichung ergaben, die auf einen Gehalt des hydroaromatischen Hydroxyketons an durch Wasserabspaltung gebildetem ungesättigten Keton zurückzuführen sein könnte.



Bei der Umsetzung dieses Produktes mit Semicarbazidhydrochlorid in methanol. Lösung wurde ein öliges Semicarbazon erhalten, das erst nach

mehrtägigem Stehen im Eisschrank zu geringem Teil kristallisierte. Die gebildeten Kristalle wurden abgepreßt und nochmals aus Methanol umkristallisiert. Sie schmolzen bei 230° u. Zers.

Hydrierung des 4-Carbäthoxymethyl-2,3-benzo-p-chinols (V)

0,9 g V lieferten bei der Hydrierung in alkohol. Lösung mit Pd-BaSO₄-Katalysator nach einer Wasserstoffaufnahme von 1 Mol nach der üblichen Aufarbeitung ein bei 110 bis 140°/0,01 mm im Kugelrohr überdestillierendes Öl, das nach einigem Stehen erstarrte. Die so erhaltenen Kristalle (0,6 g) (VIa) schmolzen nach Umkristallisieren aus Äther-Petroläther bei 75°.

C₁₄H₁₆O₄. Ber. C 67,74, H 6,45, akt. H 0,40, C₂H₅O 18,14.
Gef. C 67,86, H 6,25, akt. H 0,43, C₂H₅O 18,44.

Durch Verseifung des so erhaltenen Esters VIa mit alkohol. Natronlauge wurde nach der üblichen Aufarbeitung ein bräunlich gefärbtes Öl erhalten, das nach Kugelrohrdestillation bei 110°/0,01 mm weiße Kristalle der entsprechenden Säure (VIb) lieferte, die nach Umkristallisieren aus Äther-Petroläther zwischen 182 bis 184° schmolzen.

C₁₂H₁₂O₄. Ber. C 65,54, H 5,45. Gef. C 65,91, H 5,28.

Hydrierung von 4-Carbäthoxymethyl-p-chinolacetat

Das entsprechende Chinol wurde durch 12stünd. Stehen mit Acetanhydrid-Pyridin-Gemisch acetyliert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde durch Kugelrohrdestillation bei 100 bis 120°/0,01 mm das Chinolacetat in Form von weißen Kristallen erhalten, die nach nochmaliger Sublimation bei 38° schmolzen.

C₁₂H₁₄O₅. Ber. C 60,50, H 5,87, CH₃CO 18,06.
Gef. C 60,43, H 5,96, CH₃CO 18,35.

Bei der Hydrierung dieses Chinolacetats mit Pd-BaSO₄-Katalysator wurde 1 Mol Wasserstoff aufgenommen und als Reaktionsprodukt ein farbloses Öl erhalten, das sofort durch Erwärmen mit alkohol. Lauge verseift wurde. Als Verseifungsprodukt erhielten wir nach Kugelrohrdestillation bei 120 bis 130°/0,01 mm bei 148° schmelzende Kristalle, die mit einer nach K. Kratzl und G. Billek⁷ hergestellten Probe der p-Hydroxyphenylelessigsäure keine Mischschmp.-Depression ergaben.

Hydrierung von 4-Carbäthoxymethyl-2,3-benzo-p-chinolacetat

Das Chinol V wurde analog wie IIIa acetyliert. Die entsprechende Aufarbeitung lieferte hier nur ein zwischen 120 bis 140°/0,01 mm im Kugelrohr übergehendes, sehr zähes, gelbes Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen war, dessen Analysenwerte aber das Vorliegen des gewünschten Acetats beweisen.

C₁₆H₁₆O₅. Ber. C 66,66, H 5,55, CH₃CO 14,93.
Gef. C 66,50, H 5,49, CH₃CO 14,90.

0,6 g des Chinolacetats ergaben bei der Hydrierung mit Pd-BaSO₄-Katalysator in alkohol. Lösung durch eine Wasserstoffaufnahme von 1 Mol 0,5 g eines farblosen Öls, das im Kugelrohr zwischen 110 bis 140°/0,01 mm destillierte. Der so erhaltene 4-Hydroxy-naphthylelessigsäureäthylester wurde

918 Siegel u. Bröll-Keckeis: Über die katalytische Hydrierung von Chinolen

wie üblich verseift und so bei 170 bis 180°/0,01 mm sublimierende weiße Kristalle erhalten, die sich bei 200° zersetzen.

$C_{12}H_{10}O_3$. Ber. C 71,29, H 4,99. Gef. C 71,21, H 4,95.

Die so gebildete Säure wurde mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung methyliert und so die bei 144 bis 145⁰⁷ schmelzende 4-Methoxy-naphthyl-essigsäure erhalten.

Die Analysen wurden von Herrn Univ.-Doz. Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Universitätsinstitutes durchgeführt.

Für die Aufnahme der IR-Spektren danken wir Herrn Dr. *J. Derkosch*.

⁷ Mh. Chem. **83**, 1053 (1952).