

645. Auwers, K. Die Entwicklung der Stereochemie. Hab.-Schrift. Heidelberg 1890.
646. Lew, Ignatz. Die Feuerungen mit flüssigen Brennmaterialien. Stuttgart 1890.
647. Bernthsen, A. Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Aufl. Braunschweig 1890.

Der Vorsitzende:
A. Pinner.

Der Schriftführer:
I. V.
S. Gabriel.

Mittheilungen.

152. W. Marckwald: Ueber Chinolinringbildung, ein Beitrag zur Benzoltheorie.

[Aus dem chem. Laborat. der königl. landwirthsch. Hochschule zu Berlin.]
(Eingeg. am 14. März; vorgetragen in der Sitzung vom 24. März vom Verfasser.)

Theoretischer Theil.

Für die Constitution des Benzols können auf Grund der Untersuchungen v. Baeyer's¹⁾ neben der von ihm aufgestellten centrischen Formel



nur noch die Kekulé'sche und Dewar'sche Formel



bezw.



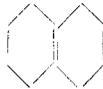
in Betracht kommen.

Es stand zu erwarten, dass man durch das Studium der Chinolin-derivate, welche sich mittelst einer der bekannten synthetischen

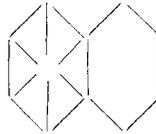
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 103; 251, 257.

Methoden aus aromatischen Diaminen ableiten liessen, zu einer Entscheidung zwischen diesen Formeln gelangen könne.

Gleichgültig, welche der beiden letzteren Formeln man zu Grunde legt, muss man offenbar annehmen, dass im Chinolin zwischen dem Benzol- und Pyridinring gemeinsamen Kohlenstoffatomen doppelte Bindung besteht. Man kann also im Chinolin — und das Gleiche gilt natürlich auch für das Naphtalin — die durch das folgende Schema angedeuteten Bindungen als festgestellt erachten:



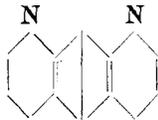
wofern man nicht die centrische Formel



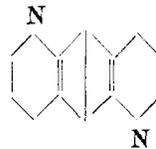
bevorzugt.

Wenn man nun das *m*- oder *p*-Phenylendiamin der Skraup'schen Chinolinsynthese unterwirft, so sollte man aus der Dewar'schen Formel die Bildung von Chinolinderivaten der folgenden, anthracenartigen Structur erwarten:

aus *m*-Phenylendiamin

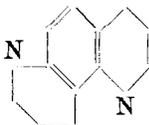


aus *p*-Phenylendiamin

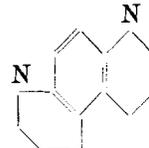


Aus der Kekulé'schen Formel würde sich dagegen die Bildung von phenanthrenartig constituirten Basen ableiten:

aus *m*-Phenylendiamin



aus *p*-Phenylendiamin



Die centrische Formel endlich lässt sowohl beim *m*- wie beim *p*-Phenylendiamin die Bildung von je zwei Isomeren erwarten, deren Structur den obigen Schematen mutatis mutandis entsprechen müsste.

Nun ist die Skraup'sche Synthese bereits vor einer Reihe von Jahren von ihrem Entdecker¹⁾, zum Theil in Gemeinschaft mit Vort-

¹⁾ Monatsh. für Chem. 3, 570; 4, 569; 5, 531.

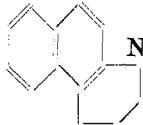
mann, mit dem *m*- und *p*-Phenylendiamin ausgeführt worden und hat zu Körpern geführt, welchen, wie die genannten Autoren zur Evidenz nachgewiesen haben, die phenanthrenartige Structur zukommt. Isomere Verbindungen der anthracenartigen Structur liessen sich in dem Reactionsproduct nicht auffinden. Ebenso wenig hatte sich in irgend einem Falle, was im Hinblick auf das Folgende von erheblichem Interesse ist, durch einen unvollständigen Verlauf der Reaction ein Amidochinolin gebildet.

Theoretische Schlüsse haben die genannten Autoren an dieses Resultat ihrer Untersuchung nicht geknüpft. Dasselbe gestattet indessen für den vorliegenden Gegenstand bereits den Schluss, dass der Verlauf der erörterten Reaction mit der Dewar'schen Benzolformel nicht in Einklang zu bringen ist. Die centrische Formel hätte zwar neben der Bildung von phenanthrenartigen Producten auch anthracenartige erwarten lassen. Die Nichtbildung derselben ist jedoch mit dieser Formel deshalb noch nicht unvereinbar.

Eine andere von Skraup¹⁾ zum Theil in Gemeinschaft mit Cobenzl ausgeführte Untersuchung über die Chinolinbildung aus β -Naphthylamin lieferte ein Resultat, welches sich mit dem vorher besprochenen durchaus deckt. Es liessen sich aus dem β -Naphthylamin zwei Naphtochinoline ableiten, von denen das eine:



der Dewar'schen Formel, das andere:



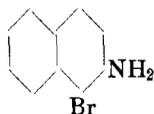
der Kekulé'schen Formel entsprechen hätte, während die centrische Formel wiederum die Bildung der beiden Isomeren erwarten liess. Auch in diesem Falle bildet sich nur das Naphtochinolin der phenanthrenartigen Structur und die entsprechende Constitution besitzen alle bisher in ihrer Structur mit Sicherheit erkannten β -Naphtochinoline²⁾.

Auch andere Synthesen, welche zur Bildung von Chinolinringen führen, wie vor Allem die Döbner-Miller'sche, führen, auf das β -Naphthylamin und seine Homologen angewandt, nur zu Derivaten der phenanthrenartigen Constitution.

¹⁾ Monatsh. für Chem. 4, 438.

²⁾ Monatsh. für Chem. 4, 446.

Am theoretisch interessantesten ist die von Lellmann und Schmidt¹⁾ gemachte Beobachtung, dass sich selbst bei der Anwendung von α_1 - β_1 -Bromnaphtylamin:

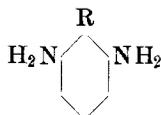


zur Chinolinsynthese die Ringbildung nicht nach dem γ_1 -Kohlenstoffatom vollzieht, sondern unter Abspaltung von Bromwasserstoff das von Skraup erhaltene Naphtochinolin gebildet wird. Ganz analog wird aus α_1 - β_1 -Nitronaphtylamin unter Bildung von salpetriger Säure β -Naphtochinolin erhalten.

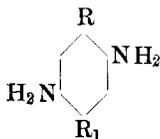
Diese beiden Reactionen sind nicht nur, wie die übrigen im Vorstehenden erwähnten, mit der Dewar'schen Benzolformel völlig unvereinbar, sondern sie sprechen auch gegen die centrische Formel. Denn wenn man das Naphtalin im Sinne der centrischen Formel constituirt annimmt, so sollte aus einem in der α_1 -Stellung substituirten β -Naphtylamin ein Naphtochinolinderivat von anthracenartiger Structur erwartet werden.

Andererseits weist gerade die Entstehung des gewöhnlichen β -Naphtochinolins aus den genannten substituirten Naphtylaminen deutlich auf die Kekulé'sche Benzolformel hin, da sich bei diesen Verbindungen, wenn man die Kekulé'sche Formel zu Grunde legt, die Chinolinsynthese überhaupt nicht hätte vollziehen können, wenn nicht eine Abspaltung der Substituenten erfolgte.

Diese theoretischen Betrachtungen waren es, welche mich veranlassten, ein aromatisches Diamin der Skraup'schen Reaction zu unterwerfen, in welchem ein oder zwei Wasserstoffatome des Benzolkernes derart durch nicht leicht abspaltbare Radicale (Methylgruppen) substituirte sind, dass die Bildung zweier Chinolinringe bei Annahme der Kekulé'schen Benzolformel ausgeschlossen schien, dagegen bei Annahme einer der beiden anderen Formeln erfolgen musste. Diese Bedingungen erfüllten substituirte *m*-Phenylendiamine der Formel:

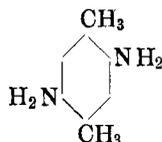


und substituirte *p*-Phenylendiamine der Formel:

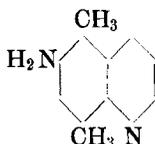


¹⁾ Diese Berichte XX, 3154.

Ein verhältnissmässig leicht zugänglicher Körper von der letzteren Constitution bot sich in dem *p*-Xylylen-*p*-diamin:



dar. Dieser Körper wurde daher unter mannigfachen Bedingungen mit Nitrobenzol, Glycerin und concentrirter Schwefelsäure in Reaction gebracht. Hierbei nun bildet sich, wie im experimentellen Theil ausgeführt werden wird, als einziges fassbares Reactionsproduct stets nur das Amidodimethylchinolin:



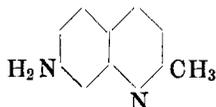
Wenn man berücksichtigt, dass, wie oben erwähnt, aus den nicht substituirtten Phenylendiaminen bei der gleichen Behandlung nur Phenanthroline und auch nicht spurenweise Amidochinoline erhalten worden sind, so wird man das Eintreten des gerade umgekehrten Falles beim Xylylendiamin auf die erörterten theoretischen Gründe zurückführen dürfen.

Dieselben würden eine weitere Stütze finden, wenn man bei der Prüfung anderer Basen, die die verlangten Bedingungen erfüllen, auf ihr Verhalten gegen die Skraup'sche Reaction zu dem analogen Resultat gelangte. Es sollen daher zunächst das Toluylendiamin von

der Formel und das Xylylendiamin der

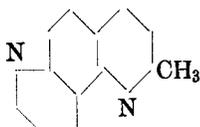
Skraup'schen Reaction unterworfen, ferner aber auch die Döbner-Miller'sche Chinaldinsynthese auf diese Basen angewandt werden.

Es erübrigt zum Schluss des theoretischen Theiles noch darauf hinzuweisen, dass Gerdeissen¹⁾ aus dem Amidochinaldin der Formel:

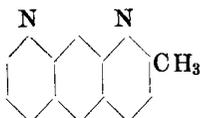


¹⁾ Diese Berichte XXII, 244.

mittelst der Skraup'schen Reaction neben dem in der Hauptmenge gebildeten Phenanthrolinderivat der Formel



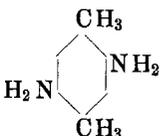
in ganz geringer Menge, die nur zur Analyse ausreichte, ein Isomeres erhalten hat, welchem er, ohne weitere experimentelle Beweise beizubringen, die Formel



zuschreibt. Die Bildung dieses Körpers würde mit den obigen Ausführungen im Widerspruch stehen, wenn ihm in der That die angenommene Constitution zukommt, was vorläufig aber keineswegs als erwiesen zu betrachten ist.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung des *p*-Xylylen-*p*-diamins ging ich vom *p*-Xylidin aus, welches sowohl nach dem von Nölting, Witt und Forel¹⁾ angegebenen als auch nach dem L. Limpach²⁾ patentirten Verfahren gewonnen wurde. Die letztere Methode ist die weitaus bequemere und giebt etwa gleich gute Ausbeuten wie die ältere. Durch Nitriren der in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure gelösten Base mit der berechneten Menge Salpetersäure wurde dieselbe in das von Nölting, Witt und Forel³⁾ bereits beschriebene Nitroxylidin, $C_6H_2(CH_3)_2NH_2NO_2$ ($CH_3:NH_2:CH_3:NO_2 = 1:2:4:5$), übergeführt und dieses mit Zinn und Salzsäure oder Zinkstaub und Essig-

säure zum *p*-Xylylen-*p*-diamin  reducirt. Diese Ver-

bindung, welche auch durch Reduction des Amidoazo-*m-p*-Xylidins von Nietzki⁴⁾ und von Nölting und Forel⁵⁾ dargestellt worden ist, besitzt, wie sich unzweifelhaft sowohl aus ihren Bildungsweisen,

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2664.

²⁾ Diese Berichte XX, 603, Pat.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2664.

⁴⁾ Diese Berichte XIII, 471.

⁵⁾ Diese Berichte XVIII, 2685.

wie aus der Oxydation zum *p*-Xylochinon ergibt, die angegebene Constitution.

Die früher noch nicht beobachtete Eigenschaft dieser Base, ein selbst in heissem Wasser fast unlösliches Sulfat zu bilden, wurde dazu benutzt, die Verbindung aus der nach der Reduction des Nitroxylidins erhaltenen Lösung abzuscheiden. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der Lösung scheidet sich das Sulfat als feines, weisses Krystallmehl ab, welches nach dem Waschen mit Wasser analysenrein ist und die Zusammensetzung $C_8H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$ besitzt.

Analyse:

Ber. für $C_8H_{14}N_2SO_4$	Gefunden
S 13.68	13.59 pCt.

Dieses Sulfat wurde direct zur weiteren Verarbeitung benutzt. Da zur Bildung zweier Chinolinringe nach den Erfahrungen, die bei den Skraup'schen Synthesen gemacht worden sind, auf 1 Molekül des Diamins 1 Molekül Nitrobenzol anzuwenden nöthig war, so wurde ganz entsprechend den Verhältnissen, welche Skraup und Vortmann für die Synthese der Phenanthroline vorgeschrieben haben, 23.4 Gewichtstheile Xylylendiaminsulfat mit 12.3 Gewichtstheilen Nitrobenzol, 40 Gewichtstheilen Glycerin und 40 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt. Sobald die Reaction begann, wurde der Kolben vom Sandbade entfernt, bis das nunmehr eintretende heftige Sieden nachliess. Hierauf wurde die Masse noch ca. 6 Stunden in gelindem Sieden erhalten und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Es resultirte eine sehr dunkle, aber völlig klare Lösung, aus der Wasserdampf etwas unverändertes Nitrobenzol abblies.

Wurde nunmehr die saure Lösung mit Natronlauge übersättigt, so schied sich ein dunkel gefärbtes Harz ab, welches sich langsam in eine halbfeste Masse verwandelte.

Beim Verreiben mit wenig Alkohol ging der harzige Antheil des Productes in Lösung, während eine feste, krystallinische Substanz zurückblieb, die nach dem Absaugen und Waschen mit stark wässrigem Alkohol, nur noch hellbraun gefärbt war. Beim Eindampfen des Filtrates resultirte ein schmieriger Rückstand, der, nach mehrstündigem Stehen nochmals der Behandlung mit Alkohol unterworfen, noch einen erheblichen Theil des festen Rückstandes hinterliess.

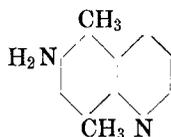
Das so gewonnene feste Product wurde wiederholt aus heissem, wässrigen Alkohol umkrystallisirt. Man erhält alsdann strohgelbe Nadeln, welche bei 175° schmelzen, jedoch schon einige Grade niedriger zusammensintern. Die Analyse zeigte, dass in dieser Verbindung ein Amidodimethylchinolin vorlag.

Analyse¹⁾:

	Ber. für C ₁₁ H ₁₂ N ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	76.74	76.83	— pCt.
H	6.98	7.02	— »
N	16.28	—	16.00 »

Die Verbindung ist fast unlöslich in heissem Wasser und Ligroin, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, ziemlich leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Aceton. Sie besitzt einen schwachen, aromatischen Geruch, ist mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig, sublimirt dagegen, trocken erhitzt, in prächtigen, gelben Krystallen. Der Siedepunkt der Verbindung liegt weit über 300°.

Die Zusammensetzung der Verbindung lässt keinen Zweifel, dass sie das Amidodimethylchinolin der Formel



darstellt und ihr chemisches Verhalten steht mit dieser Constitution in vollem Einklang, wie das Studium der Salze und Reactionen der Base bewies. Im Hinblick auf die obigen theoretischen Betrachtungen war es von Wichtigkeit, festzustellen, ob sich durch Abänderung der Reactionsbedingungen aus dem Xylylendiamin nicht vielleicht ein Anthracolinderivat gewinnen liess. Aber weder durch Anwendung einer grösseren relativen Menge von Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure noch durch längeres Erhitzen liess sich dieses Resultat erzielen. Wohl aber konnte man mit erheblich weniger Nitrobenzol zur Bildung des Amidodimethylchinolins ausreichen. Die Menge des Glycerins und der Schwefelsäure zu verringern empfiehlt sich nicht, da alsdann nicht alles Xylylendiamin wegen der Schwerlöslichkeit des Sulfates in Lösung geht und sich daher der Reaction entzieht.

Aus den neben der Amidoverbindung auftretenden schmierigen Producten liess sich kein anderes Chinolinderivat isoliren. Dass dieselben etwa das gesuchte Anthracolin enthalten hätten, lässt sich indessen schon deshalb nicht annehmen, weil ein solcher Körper noch

¹⁾ Die Substanz erwies sich als so schwer verbrennlich, dass weder bei der Verbrennung mit Bleichromat im geschlossenen Rohr, noch bei der Verbrennung im Platinstoffstrom im Sauerstoffstrom für den Kohlenstoff richtige Zahlen erhalten wurden. Erst als die Substanz, mit Bleichromat innig gemischt, im Sauerstoffstrom verbrannt wurde, wurde das angegebene Analysenresultat erhalten.

durch weit grösseres Krystallisationsvermögen hätte ausgezeichnet sein müssen, als die Amidoverbindung. Ferner müsste derselbe unzersetzt flüchtig sein, während die erwähnten Nebenproducte beim Erhitzen völlig verkohlten.

Salze des Amidodimethylchinolins.

Die Salze der vorbeschriebenen Base sind meist in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche, gelb bis roth gefärbte, gut krystallisirende Körper. Ein mit der sehr verdünnten Lösung eines Salzes befeuchteter Fichtenspahn färbt sich innerhalb weniger Minuten intensiv rothgelb. Die Lösungen geben mit Quecksilberoxydsalzen eine rothbraune, undeutlich krystallinische Fällung, die auch in Alkohol unlöslich ist und sich selbst in ganz verdünnten Lösungen noch zeigt. Concentrirte Säuren bringen diesen Niederschlag wieder in Lösung. Das Chlorid der Base wurde analysirt. Nach dem Trocknen im Exsiccator ergab dasselbe:

Ber. für $C_{11}H_{12}N_2 \cdot (HCl)_2$	Gefunden
Cl 28.89	28.50 pCt.

Nach dem Trocknen im Wasserbade wurde ein weit geringerer Chlorgehalt gefunden, was darauf hindeutet, dass ein Theil der Salzsäure weniger fest gebunden ist. Indessen liess sich eine Verbindung von constanter Zusammensetzung auf diesem Wege nicht erhalten. Auch das Platinchloriddoppelsalz, welches orangefarbene, verfilzte Nadelchen darstellt, kann nur unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaassregeln von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Trägt man nämlich die heisse Lösung des Chlorids in eine ebensolche Lösung von überschüssigem Platinchlorid ein, so schiessen aus der anfänglich klaren Lösung schnell die in kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig, in heissem Wasser leichter löslichen Nadeln von der Zusammensetzung $C_{11}H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ an.

Berechnet	Gefunden
Pt 33.48	33.19 pCt.

Dieses Salz, welches beim Kochen mit reinem Wasser nicht völlig in Lösung geht, löst sich in heisser, verdünnter Salzsäure klar auf. Beim Erkalten krystallisirt indessen ein Salzgemenge von weit geringerem Platingehalt aus und ebenso erhält man Fällungen von wechselndem Platingehalt, wenn man die Lösung eines Salzes der Base mit Platinchlorid versetzt.

Diese Erscheinungen erklären sich wohl dadurch, dass die in der Base enthaltene primäre Amidogruppe weit schwächer basischen Charakter hat, als die Chinolingruppe, wie ja auch das Chinolin eine viel stärkere Base als das Anilin ist.

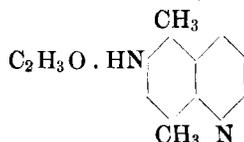
Von anderen Salzen des Amidodimethylchinolins wurden noch dargestellt: das Sulfat, das Nitrat, welches auch in Wasser in der Kälte ziemlich wenig lösliche rothgelbe Nadeln bildet, das Bichromat, welches rothe, schwer lösliche, beim Kochen mit Wasser zersetzliche, verfilzte Nadelchen darstellt.

Das Pikrat scheidet sich beim Vermischen heisser, alkoholischer Lösungen der Base und Pikrinsäure in langen, rothorangefarbenen, verfilzten Nadeln ab, die in Alkohol auch in der Hitze nur schwer löslich sind und bei 182° unter langsamer Zersetzung zusammensintern. Die Analyse zeigte, dass sie auf 1 Mol. Base 2 Mol. Säure enthalten.

Analyse:

Ber. für $C_{11}H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$		Gefunden	
		I.	II.
C	43.81	—	43.63 pCt.
H	2.86	—	2.90 »
N	17.78	18.06	— »
O	35.55	—	— »

Acetylamidodimethylchinolin,



Um das Vorhandensein der Amidogruppe in der Base nachzuweisen, wurde dieselbe mit Essigsäureanhydrid versetzt. Es tritt sofort Temperaturerhöhung ein und nach kurzem Erwärmen der Masse erhält man eine klare Lösung. Auf Zusatz von Wasser und Ammoniak fällt ein weisser Niederschlag, welcher sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von feinen Nadelchen zeigte. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Aether, Ligroin und Benzol wenig, in Chloroform etwas leichter und in Alkohol leicht löslich. Sie schmilzt bei 212° und sublimirt völlig unzersetzt zu weissen, flockigen Aggregaten. Die Analyse stellte fest, dass das Acetylamidodimethylchinolin vorlag.

Analyse:

Ber. für $C_{11}H_{11}N_2 \cdot OC_2H_3$		Gefunden	
C	72.90	72.62	pCt.
H	6.54	6.85	»
N	13.68	—	»
O	7.48	—	»

Diese Verbindung besitzt noch völlig basischen Charakter. Sie löst sich in verdünnten Säuren leicht auf, giebt ein in Wasser und Alkohol wenig lösliches, rothgelbes, krystallisirtes Platinsalz, einen

zeisiggelben, krystallinischen Niederschlag mit Goldchlorid und ein ähnlich gefärbtes Pikrat, welches in Wasser und kaltem Alkohol wenig, in heissem leichter löslich ist und bei 223—224° schmilzt. Letzteres Salz wurde analysirt. Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $C_{13}H_{14}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$		
N	15.82	15.98 pCt.

Phenyldimethylchinolythiobarnstoff, $CS \left\langle \begin{array}{l} NHC_6H_5 \\ NH \cdot C_{11}H_{10}N \end{array} \right.$

Werden äquimoleculare Mengen von Phenylsenföf und Amidodimethylchinolin mit einander über der freien Flamme erhitzt, so erhält man eine klare Schmelze, welche beim Erkalten zu einem harten Glase erstarrt. Wird dieses in heissem Alkohol gelöst, so fällt beim Abkühlen ein schwach gelblich gefärbtes Krystallpulver nieder, welches unter dem Mikroskop deutlich ausgebildete Prismen erkennen lässt. Der Körper, der bei 157—159° schmilzt, aber bereits bei 130° zusammenzusintern beginnt, besitzt, wie eine Schwefelbestimmung bewies, die oben angegebene Zusammensetzung.

Ber. für $C_{18}H_{17}N_3S$	Gefunden
S	10.42
	10.28 pCt.

Der Harnstoff ist leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, weniger in den kalten Lösungsmitteln, sowie in Aether, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Als Chinolinderivat besitzt er basischen Charakter und ist in Mineralsäuren leicht löslich. Aber die Lösung wird durch viel Wasser getrübt, wohl in Folge von eintretender Zersetzung der Salze. Mit Platinchlorid geben diese Lösungen einen gelben krystallinischen, mit Goldchlorid einen fleischfarbenen, anfangs amorphen, allmählich krystallinisch werdenden Niederschlag. Das Platinsalz wurde analysirt.

Berechnet	Gefunden
für $(C_{18}H_{17}N_3S)_2H_2PtCl_6$	
Pt	19.00
	18.69 pCt.

Berlin, den 13. März 1890.