

Mangancarbid läßt sich, wie uns viele vergebliche Versuche gezeigt haben, nicht mit Hilfe des aluminothermischen Verfahrens darstellen; das im elektrischen Ofen gewonnene Carbid Mn_3C ist magnetisch.

Die Versuche werden mit Manganosalzen, sowie mit Verbindungen des Chroms und des Vanadiums fortgesetzt.

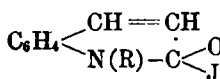
Straßburg i. E., Anorg. Abteilung des Chem. Universitätslaboratorium, im August 1911.

346. Adolf Kaufmann und J. M. Plá y Janini: Zur Konstitution der Pseudobasen des Chinolins. II.

(Eingegangen am 14. August 1911.)

Vor kurzem hat der eine von uns in Gemeinschaft mit P. Strübin¹⁾ den Nachweis zu erbringen versucht, daß die aus den primären Chinoliniumhydroxyden entstehenden Chinolanole (Carbinole) sich allmählich unter Öffnung des Pyridinringes in isomere *o*-Alkylamino-zimtaldehyde umlagern. Bei der großen Reaktionsfähigkeit, die dieser Körperklasse zukommt, wurde davon abgesehen, die Aldehyde als solche zu isolieren, und ihre wirkliche Existenz durch Darstellung einiger typischer Aldehydderivate — Hydrazon, Anil — als genügend bewiesen erachtet.

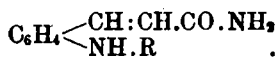
Es war zu erwarten, daß bei solchen Chinolinbasen, deren 2-Wasserstoffatom durch anderweitige Substituenten ersetzt waren, die Reaktion in analoger Weise verlaufen und zur Bildung von Zimtsäurederivaten Veranlassung geben würde. Versuche mit solchen Verbindungen sind unseres Wissens von Roser, sowie von Claus bereits angestellt worden. Roser²⁾ hat konstatiert, daß die Jodalkylate des 2-Jod-chinolins mit großer Leichtigkeit in *N*-Alkyl-2-chinolone übergehen. Die Reaktion läßt sich jedoch sowohl bei Annahme der intermediären Bildung eines Chinolanols (Formel I) als eines Zimtsäurejodids (Formel II) erklären.



I.



II.



III.

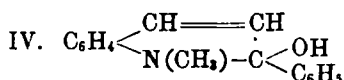
Dagegen sehen wir in der von Ad. Claus und S. Schaller³⁾ nicht näher charakterisierten, ätherlöslichen Base aus dem Jod-

¹⁾ B. 44, 680 [1911]. ²⁾ A. 282, 376 [1894].

³⁾ J. pr. [2] 56, 210 [1897].

methylat des 2-Amino-chinolins das *o*-Methylamino-zimtsäureamid nach Formel III. Die Untersuchungen darüber sind noch im Gange.

Unterdessen haben wir Versuche über ein weiteres Chinolinderivat ausgeführt. Nach den Anschauungen von H. Decker sollte unter dem Einflusse kaustischer Alkalien aus dem Jodmethylat des 2-Phenyl-chinolins *N*-Methyl-2-phenyl-chinolanol-(2) (Formel IV) entstehen¹⁾, und dieses unbeständige Carbinol würde sich nach unserer Meinung in das isomere *o*-Methylamino-zimtsäurephenyl-keton (Formel V) umlagern.



Da jedenfalls eine solche »Pseudobase« ohne Abspaltung der Phenylgruppe kein 2-Chinolon geben kann, wurde vorausgesetzt, daß es vor Oxydation geschützt bliebe, gerade so wie 9-Phenyl-acridanol-(9).

Nun entsteht aus dem quartären Salze durch Verseifung zwar eine Pseudobase, die durch Überführung in ein Anil genügend als Keton charakterisiert zu sein scheint. Es überraschte uns aber nicht wenig, als wir beobachten konnten, daß die Pseudobase so spielend leicht — schon durch den Luftsauerstoff — ein Oxydationsprodukt gab, daß wir dasselbe anfänglich — vor eingehender Untersuchung der Salze usw. — nach den Ergebnissen der ersten Analysen für das Hydrat²⁾ des *o*-Methylamino-zimtsäurephenyl-ketons (Formel VI) hielten. Tatsächlich bildet sich aber nicht dieses Hydrat — das ja leicht Wasser abspalten und mit Mineralsäuren die ursprünglichen quartären Salze regenerieren müßte —, sondern ein um zwei Wasserstoffatome ärmerer, äußerst beständiger Körper der Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$.

Die Konstitution dieses neuen interessanten Produktes geht aus den folgenden Umsetzungen hervor.

1. Mineralsäuren bilden mit dem Körper $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ unter Wasseraustritt Salze einer neuen, sauerstoffhaltigen Base, so z. B. entsteht mit Salzsäure eine Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ONCl}$. Das

¹⁾ H. Decker und v. Fellenberg, A. 356, 306 [1907].

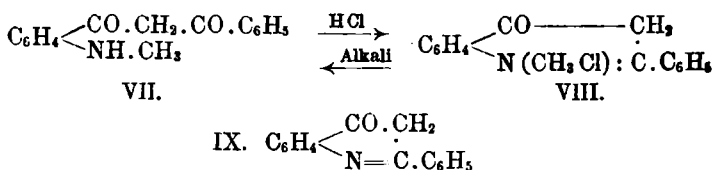
²⁾ Verbindungen dieser Art hat neuerdings W. Koenig (J. pr. [2] 83, 409, 418 [1911]) aus den Pseudobasen der Pyridinreihe erhalten und damit einen sehr wichtigen Beitrag für die Auffassung der Pseudobasen als Carbonylverbindungen geliefert.

Salz gibt beim Kochen mit Wasser, mit Soda usw. das Oxydationsprodukt $C_{16}H_{15}O_2N$ zurück. Demnach verleiht das eine Sauerstoffatom dem Körper die Eigenschaften eines Pseudo-ammoniumhydrats.

2. Das neue Chlorid $C_{16}H_{14}ONCl$ geht beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in den Körper $C_{15}H_{11}ON$ über, also unter Abspaltung von Chlormethyl. Derselbe schmilzt bei 256° , ist in Alkalien löslich und wird durch Kohlensäure aus diesen Lösungen ausgefällt. Das zweite Sauerstoffatom ist demnach nun als Phenol-Sauerstoff vorhanden.

3. Der Körper $C_{15}H_{11}ON$ muß identisch sein mit dem von Conrad und Limpach¹⁾ beschriebenen 2-Phenyl-4-oxy-chinolin. Durch Zinkstaub-Destillation geht er in das 2-Phenyl-chinolin über, mit Phosphorpentachlorid gibt er das bekannte 2-Phenyl-4-chlor-chinolin.

Es ist deshalb naheliegend, dem Oxydationsprodukt $C_{16}H_{15}O_2N$ die Formel VII eines Benzoyl-*o*-methylamino-acetophenons zuzuschreiben, so daß sich die angeführten Umwandlungen durch das folgende Schema veranschaulichen lassen:



Formel IX entspricht, wie leicht zu ersehen, einem der drei theoretisch ableitbaren tautomeren Zustände des 2-Phenyl-4-oxy-chinolins.

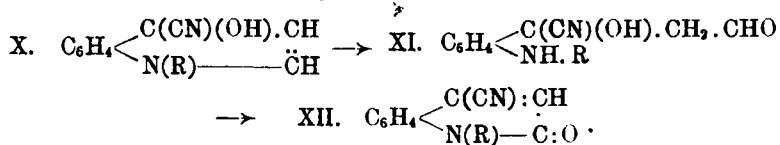
Es erübrigt, noch kurz eine Erklärung des Oxydationsverlaufes beizufügen.

Nimmt man für die Pseudobase gegenüber den Deckerschen Ansichten die offene Formel eines Zimtsäure-phenyl-ketons an, so ist die Oxydation der Äthylendoppelbindung nicht verwunderlich, während sie für ein echtes Chinolinderivat eine neue Beobachtung wäre. Immerhin ist noch ein anderer Reaktionsverlauf möglich.

Die früher von A. Kaufmann und A. Albertini²⁾ konstatierte Oxydation der 4-Cyan-chinolane zu 4-Cyan-2-chinolonen kann nur so gedeutet werden, daß in erster Linie das durch die Nachbarschaft dreier reaktiverer Gruppen besonders bewegliche 4-Wasserstoffatom zur Hydroxylgruppe oxydiert wird. Eine

¹⁾ B. 21, 521 [1888]. ²⁾ B. 42, 3776 [1909].

Umlagerung der letzteren in dem *N*-Alkyl-4-cyan-chinolanol-(4) (Formel X) ist unverständlich. Dagegen halten wir eine Anlagerung von Wasser an die Doppelbindung unter schließlicher Öffnung des Ringes in der Weise, wie sie zuerst A. Lipp und E. Widemann¹⁾ beim Tetrahydro-picolin und J. v. Braun und A. Steindorff²⁾ beim γ -Conicein festgestellt haben, für um so wahrscheinlicher, als ja die Oxydation der Cyan-chinolane nur bei Gegenwart von Wasser ausgeführt werden konnte:



Aus diesem intermediären Additionsprodukt (XI) entsteht schließlich durch Oxydation, Ringschließung mit gleichzeitiger Abspaltung von 2 Mol. Wasser und damit neue Verteilung der Doppelbindungen das 4-Cyan-2-chinolon (Formel XII).

Ein analoger Reaktionsverlauf ist für jede Chinolon-Oxydation denkbar, ebenso natürlich auch für die oben erwähnte Bildung des Benzoyl-*o*-methylamino-acetophenons. So ist denn der Unterschied in der Orientierungsrichtung der beiden wandernden Gruppen OH und CN nur scheinbar, und die erstere fixiert sich bei der Transposition ebenfalls in der 4-Stellung des Moleküls. Es erübrigt nur, die intermediäre Bildung von 4-Chinolanolen experimentell eindeutig zu belegen³⁾.

Experimentelles.

2-Phenyl-chinolin-jodmethylat wurde vorerst nach den Angaben von Doebner und Miller⁴⁾ durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Phenylchinolin und Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei Wasserbad-Temperatur gewonnen. Die Darstellung des Phenylchinolins nach der Methode von Friedländer und Göhring⁵⁾ in größeren Mengen ist jedoch ziemlich langwierig. Sehr schnell gelangt man aber zu dem Jodmethylate, wenn man nach dem Verfahren von Martin Freund⁶⁾ Phenylmagnesiumbromidlösung auf das Chinolin-jodmethylat einwirken läßt und das entstehende *N*-Methyl-2-phenyl-dihydro-chinolin sofort mit alkoholischer Jodlösung oxydiert.

¹⁾ B. 38, 2471 [1905]. ²⁾ B. 38, 3106 [1905].

³⁾ siehe dazu jedoch: H. Decker und Th. v. Fellenberg, A. 356, 297 [1907].

⁴⁾ B. 19, 1198 [1886]. ⁵⁾ B. 16, 1835 [1883]. ⁶⁾ B. 37, 4668 [1904].

Eine klare Magnesiumbrombenzollösung — bereitet aus 39 g Brombenzol, 0.6 g Magnesiumspänen und 150 ccm absolutem Äther — wird langsam und unter öfterem heftigem Schütteln durch den Rückflußkühler in einen geräumigen Kolben gegossen, in dem sich 62 g reinstes Chinolin-jodmethylat und ca. 100 ccm absoluter Äther befinden. Die Reaktion verläuft äußerst stürmisch. Nach wenigen Minuten ist das quartäre Salz spurlos und ohne äußere Wärmezufuhr verschwunden. Die Lösung enthält neben dem Magnesiumsalz *N*-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydro-chinolin, das nicht ohne große Verluste rein isoliert werden kann¹⁾. Eine Isolierung ist aber auch nicht notwendig. Trägt man die ätherische Lösung vorsichtig in eine warme alkoholische Lösung von 62.5 g Jod (2 Mol.) und 50 g Natriumacetat (ca. 1½ Mol.) ein, so scheidet sich sofort 2-Phenylchinolin-jodmethylat in orangeroten Krystallen ab, deren Menge durch starkes Abkühlen sich noch bedeutend vermehrt. Eine weitere Menge befindet sich in den Mutterlaugen und bleibt nach dem Abblasen von Äther, Alkohol und Diphenyl zumeist als ein stark gefärbtes Öl in der wäßrigen Lauge zurück. Durch nachhaltiges Behandeln mit schwelliger Säure und Auskochen mit Wasser gewinnt man auch diese Reste vollkommen rein. Die Gesamtausbeute beträgt 90—95% der Theorie. Der Schmelzpunkt des Jodids liegt bei 200°.

Die Lösung des Jodmethylates in Wasser (verdünnt) ist farblos, in Alkohol gelb, in Chloroform orangerot. Neben den derben orangeroten Krystallen erscheinen aus heißem Wasser öfters auch kleinere hellgelbe Nadelchen.

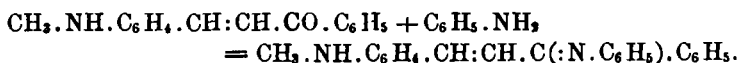
Eine wäßrige Lösung des Jodids wird durch Zusatz von Soda nicht verändert. Natronlauge ruft vorerst eine milchige Trübung hervor, und bald darauf scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, der nach einiger Zeit verschmiert. Er besitzt die typischen Eigenschaften einer Pseudobase. Von Benzol wird er leicht aufgenommen. Dieser Lösung entzieht verdünnte Salzsäure die Pseudobase, indem sie das Chlormethylat des 2-Phenylchinolins regeneriert. Durch mehrfaches Eindampfen mit Wasser, Aufnehmen in Alkohol und Ausfällen mit Äther krystallisiert das Salz in langen, beinahe farblosen Nadeln. Sie zersetzen sich von ca. 170° an, schmelzen aber

¹⁾ Zersetzt man das Reaktionsgemisch mit Wasser, so geht nach dem Verjagen des Äthers mit Wasserdampf Diphenyl über. Der feste, in Wasser unlösliche Rückstand ist keine einheitliche Substanz. Aus der wäßrigen Mutterlauge krystallisiert nach kurzem Stehen eine bemerkenswerte Menge der charakteristischen derben Krystalle des 2-Phenylchinolin-jodmethylates. Das Magnesiumsalz hat demnach allein schon die Oxydation bewirkt.

erst zwischen 195—200° zu einer klaren Flüssigkeit zusammen. Das Chlorid ist identisch mit dem Chlormethylate, das durch doppelte Umsetzung mit Chlorsilber aus dem Phenyl-chinolin-jodmethylat gewonnen wird. Mit Jodkalium gibt es das Jodid zurück.

Fügt man der wäßrigen Lösung des quartären Salzes Anilin zu und versetzt dann mit überschüssiger Kalilauge, so entsteht ein gelblicher, oft schmieriger Niederschlag, der beim Verreiben mit wenig Äther sofort ein gelbliches Pulver in großer Menge zurückläßt. Es ist schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Benzol, Alkohol etc. Es wurde aus Ligroin umkrystallisiert und schießt daraus in grünlich-gelben Nadeln an. Sie schmelzen bei 140° zu einer grünen Flüssigkeit.

Das Anil ist sehr leicht zersetzlich. Ein längeres Erhitzen auf höhere Temperatur, auch in indifferenten Lösungsmitteln, wie Ligroin, Benzol, verträgt es nicht, sondern verwandelt sich dabei in einen schmutzig-grünen Farbstoff. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es schon in der Kälte in die beiden Komponenten gespalten. Mit Salzsäure bilden sich also Anilin und Phenylchinolin-chlormethylat. Aus der Analyse geht hervor, daß die Verbindung durch Kondensation der Pseudobase — *o*-Methylamino-zimtsäure-phenylketon — mit Anilin unter Wasseraustritt entstanden ist¹⁾:



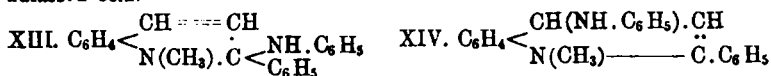
0.1726 g Sbst.: 0.5825 g CO₂, 0.1002 g H₂O. — 0.1362 g Sbst.: 12.1 ccm N (27°, 711 mm).

C₂₂H₂₀N₂. Ber. C 84.6, H 6.4, N 9.0.

Gef. > 84.1, > 6.5, > 9.1.

Die Pseudobase ist oxydabel. Schon beim längeren Durchrühren der alkalischen Aufschwemmung mit Luft, rasch mit Ferricyankalium, bilden sich feine, weiße Nadelchen. Dieselben können aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Sie sind löslich in Ligroin, leicht löslich in Äther, sehr leicht in Benzol, Chloroform, äußerst leicht in Alkohol. Zur Analyse wurde die Substanz aus Benzol umkrystallisiert. Derbe Nadeln, die bei 123° schmelzen.

¹⁾ Gibt man der Pseudobase die Deckersche 2-Chinolanol-Formel (IV) oder schreibt man dem möglichen intermediären 4-Chinolanol Carbonyl-Eigenschaften zu, so würde das Anil als XIII resp. XIV aufzufassen sein.



Verbindung XIV müßte durch gemäßigte Oxydation in das Anil eines γ -Chinolons übergehen. Diesbezügliche Versuche sind im Gange.

0.1131 g Sbst.: 0.3164 g CO₂, 0.0607 g H₂O. — 0.1381 g Sbst.: 0.3840 g CO₂, 0.0755 g H₂O. — 0.1325 g Sbst.: 6.8 ccm N (18°, 723 mm). — 0.1885 g Sbst.: 9.6 ccm N (21°, 724 mm).

C₁₆H₁₅NO₂. Ber. C 75.9, H 5.9, N 5.5.
Gef. » 76.3, 75.8, « 6.0, 6.1, » 5.6, 5.6.

Eine wäßrige Lösung des Produkts zeigt mit Eisenchlorid keine Färbung; gegen Kaliumpermanganat zeigt es sich in alkalischer Lösung selbst bei höherer Temperatur sehr resistent, wird dagegen in schwefelsaurer Lösung leicht angegriffen. Die Schmelze, die man beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 150° erhält, zeigt, mit Alkohol aufgenommen und mit Natrium behandelt, die Pyrazolinreaktion nicht. Mit Phosphorpentoxyd in Xylollösung erhitzt, spaltet sich kein Wasser ab — etwa unter Bildung von *N*-Methyl-2-phenyl-4-chinolon. In Alkalien ist die Verbindung unlöslich. Diese Reaktionen können nicht eindeutig ausgelegt werden. Im Hinblick auf sein Verhalten gegen Säuren und dem Abbau der Salze zu 2-Phenyl-4-oxy-chinolin muß jedoch dem Oxydationsprodukt die Konstitution eines Benzoyl-*o*-methylamino-acetophenons event. die des geschlossenen isomeren Körpers (4-Keto-2-phenyl-2-oxy-*N*-methyl-tetrahydro-chinolin) zugeschrieben werden.

In verdünnten Säuren löst sich das Oxydationsprodukt leicht. Wird es mit Salzsäure in der Kälte geschüttelt, so geht es anfänglich vollkommen in Lösung, bald aber scheidet sich das Chlorid in beinahe farblosen, sternförmig gruppierten Nadeln ab. Sie schmelzen bei 237° unter Zersetzung. Die Substanz wurde zur Analyse bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1669 g Sbst.: 0.4313 g CO₂, 0.0787 g H₂O. — 0.1321 g Sbst.: 6.2 ccm N (20°, 721 mm). — 0.1583 g Sbst.: 0.0857 g AgCl.

C₁₆H₁₄NOCl. Ber. C 70.7, H 5.2, N 5.2, Cl 13.1.
Gef. » 70.5, » 5.3, » 5.2, Cl 13.4.

In analoger Weise bildet sich mit Jodwasserstoffsäure ein hellgelbes, bei 220° schmelzendes Jodid. Löst man das Oxydationsprodukt in Alkohol und fügt alkoholische Pikrinsäurelösung zu, so wird das Pikrat niedergeschlagen. Aus Alkohol gelbe Krystalle, Schmp. 180°.

0.1685 g Sbst.: 0.3541 g CO₂, 0.0538 g H₂O. — 0.1428 g Sbst.: 15.9 ccm N (22°, 724 mm).

C₂₂H₁₆N₄O₈. Ber. C 56.9, H 3.4, N 12.1.
Gef. » 57.3, » 3.6, » 12.3.

Die Salzbildung erfolgt demnach stets unter Elimination eines Moleküls Wasser. Erstaunlich ist nun die Leichtigkeit, mit der sich aus diesen quartären Salzen die Base zurückbildet. Schon beim Erhitzen des Chlormethylates mit Wasser findet Rückbildung

der Base statt. Ebenso erhält man mit Soda, Ammoniak etc. das Oxydationsprodukt zurück. Es mag verwundern, daß die Zersetzung dabei nicht in anderem Sinne verläuft und sich nicht das bekannte *N*-Methyl-2-phenyl-4-chinolon¹⁾ vom Schmp. 85° bildet. Bedenkt man aber, daß den Salzen nicht die Struktur von Alkylaten des 4-Oxy-chinolins, sondern wahrscheinlich die des tautomeren 4-Keto-3,4-dihydro-chinolins zukommt, so ist leicht ersichtlich, daß die letztere Reaktion nicht stattfinden kann, und es wird auch verständlich, daß die Ringöffnung so leicht erfolgt.

Schmilzt man das Chlormethylat zusammen und erhitzt so lange auf 250—260°, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, so erhält man eine grünlich fluoreszierende, bröcklige Masse. Sie löst sich leicht und beinahe vollständig in 10-proz. Natronlauge. Diese Lösung ist gelblich. Beim Einleiten von Kohlensäure entfärbt sie sich, und es scheidet sich ein weißer, pulveriger Niederschlag ab. Derselbe ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol etc., löslich in Alkohol. Die Substanz wurde zur Analyse aus Essigester in prachtvollen, weißen Nadelchen erhalten. Sie schmilzt bei 256°.

0.1436 g Sbst.: 0.4263 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.1318 g Sbst.: 7.5 ccm N (23°, 715 mm).

C₁₅H₁₁ON. Ber. C 81.4, H 5.0, N 6.3.

Gef. » 81.1, » 5.3, « 6.1.

Der Körper ist identisch mit dem bereits beschriebenen 2-Phenyl-4-oxy-chinolin, wie zur Genüge aus seinen Umsetzungen hervorgeht.

Bei der Destillation mit Zinkstaub lagert sich vor der Bimssteinschicht ein fester Kuchen ab. Er löst sich leicht in verdünntem Alkohol und krystallisiert daraus in farblosen Nadeln vom Schmp. 83—84°, die mit dem synthetisch gewonnenen 2-Phenyl-chinolin identifiziert werden konnten. Des ferneren erhält man beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid aus dem 2-Phenyl-4-oxy-chinolin gemäß den Angaben von L. Knorr und E. Fertig²⁾ 2-Phenyl-4-chlor-chinolin, das gereinigt genau bei 63—64° schmilzt.

Genf, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Knorr und Fertig, B. 30, 939 [1897]. ²⁾ B. 30, 934 [1897].