

371. E. Bamberger und H. Weitnauer: Umwandlung des β -Phenyl-hydroxylamins in Chinolinbasen.

(Eingegangen am 1. August 1922.)

Der eine von uns (Bamberger) hat schon 1896 mit E. Hindermann, wie aus dessen Dissertation¹⁾ zu ersehen ist, durch Erhitzen von Phenyl-hydroxylamin, Glycerin und konz. Schwefelsäure Chinolin in äußerst geringer Menge erhalten. Wir nahmen die Versuche 1903 wieder auf, wobei etwas mehr, aber immer noch sehr wenig Chinolin entstand, und ersetzten dann das Glycerin durch Acrolein, von dem man annimmt, daß es bei der Skraupschen Chinolin-Synthese als Zwischenprodukt auftritt. Phenyl-hydroxylamin kondensiert sich bekanntlich mit Aldehyden zu *N*-Phenylnitronen²⁾ (*N*-Phenyl-aldoximen), $\text{Ph.N}(:\text{O}):\text{CH.R}$, mit Acrolein offenbar zum Nitron, $\text{Ph.N}(:\text{O}):\text{CH.CH}:\text{CH}_2$, das wir indes nur in unreinem Zustande (amorph und harzig) isolieren konnten. Beim Erhitzen auf ziemlich hohe Temperatur und bei nachfolgender Behandlung mit verd. Schwefelsäure entsteht aus diesem Nitron Chinolin, aber auch nur in einer Ausbeute von bestenfalls 5%. Zum Unterschied von der Skraupschen Synthese braucht bei der unsrigen das erforderliche Sauerstoffatom nicht von außen (in Form von Nitro-benzol usw.) zugeführt zu werden, da es im Molekül des Phenyl-hydroxylamins als solches bereit liegt.

Aus Phenyl-hydroxylamin entsteht beim Ersatz des Acroleins durch Crotonaldehyd α -Methyl-chinolin, durch Zimtaldehyd

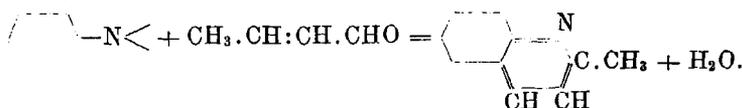
¹⁾ Zürich (gedruckt in Basel) 1897, S. 35 und 99.

²⁾ Die Formulierung dieser Kondensationsprodukte, $\text{R.CH:N}(:\text{O}).\text{Ar}$, ist — wie ich einer Mitteilung von Staudinger und Miescher (Helv. chim. acta 1919, 556) entnehme — von Auwers (B. 22, 720 [1889]) und von Forster und Holmes (Soc. 93, 244 [1903]) vorgeschlagen und von Angeli (*»Konstitution der Azoxyverbindungen«, Sammlung chem.-techn. Vorträge, Jahrg. 1913, S. 470*) besonders befürwortet worden. Der Name Nitrone ist von P. Pfeiffer eingeführt (A. 411, 72 [1916]). Das von mir aus Phenyl-hydroxylamin und Benzaldehyd dargestellte Phenyl-*N*-phenylnitron (B. 27, 1556 [1894]) schmilzt übrigens nicht bei 108.5–109° (was ich infolge eines Schreib- oder Druckfehlers angab, der sich in der Dissertation meines Schülers K. Blaskopf [Zürich, gedruckt in Wien, 1895] findet), sondern — wie ein aus dem Jahre 1894 stammendes Originalpräparat, das mir Hr. Blaskopf hinterließ, zeigt — bei 113.5° und behält diesen Schmp. auch beim Umkristallisieren. Andere, die es später erwähnen, geben fast denselben Schmp. an; E. Beckmann (A. 367, 271) 112°, Staudinger und Miescher (s. oben) 112–113°.

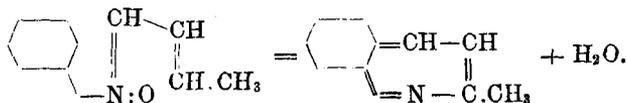
α -Phenyl-chinolin. In letzterem Fall ließ sich das intermediär erzeugte Nitron Ph.N(:O):CH.CH:CH.C₆H₅ leicht in reinem Zustand darstellen und die Synthese des Phenyl-chinolins mit diesem ausführen¹⁾. Die Ausbeuten waren durchgehends sehr spärlich. γ -substituierte Chinoline wurden nicht beobachtet, wenn sie auch entstanden sein mögen.

Wir waren nicht in der Lage, die Reaktion so gründlich zu studieren, daß wir über ihren Verlauf bestimmte Auskunft geben können; auch später war es nicht möglich, das Versäumnis nachzuholen.

Möglich, daß das Nitron durch die bei der Synthese verwendete Mineralsäure in seine Erzeuger — den betr. Aldehyd und Phenylhydroxylamin — zerlegt wird und diese aufeinander einwirken:



Möglich auch, daß sich das Nitron als solches kondensiert:



Beschreibung der Versuche.

Phenyl-hydroxylamin, Glycerin und Schwefelsäure: Synthese des Chinolins.

Älterer Versuch von Bamberger und E. Hindermann²⁾: 3 g Phenyl-hydroxylamin, 20 g Glycerin und 30 g konz. Schwefelsäure wurden in kleinen Portionen langsam in einen auf 140° erhitzten Kolben eingetragen. Heftige Reaktion; Entwicklung von Gasen und Dämpfen. Nachdem noch 2 Stdn. auf 160° erhitzt ist, wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert (Entfernung von Azoxybenzol usw.), die wäßrige Schicht alkalisiert und der Dampfdestillation unterworfen. Der mit Äther gesammelte Inhalt des Kondensats wird zur Zerstörung des darin enthaltenen Anilins diazotiert, verkocht und nach dem Alkalisieren wieder mit Dampf abgeblasen. Man erhält 0.3 g (rohes) Chinolin, das in Form des Pikrats (Schmp. 203°, unkorrt.) identifiziert wurde.

0.1003 g Sbst.: 14.8 ccm N (15°, 710 mm).

C₁₅H₁₀N₄O₇. Ber. N 15.64. Gef. N 16.0.

¹⁾ s. S. 3380 dieser Mitteilung.

²⁾ s. Dissertation von Hindermann, Zürich (gedruckt in Basel) 1897, S. 99.

Bei einem zweiten Versuch wurde fast kein Chinolin erhalten.

1903 wiederholten wir den Bamberger-Hindermannschen Versuch unter etwas abgeänderten Bedingungen. Unter Hinweis auf die Dissertation von H. Weitnauer¹⁾ begnügen wir uns mit einer tabellarischen Zusammenfassung der Ergebnisse:

Ph.NH.OH	Glycerin	H ₂ SO ₄	Temperatur		Chinolin (rohes)
			beim Eintragen	nach Eintragen	
g	g	g			g
10	20	18	135°	165° (1.5 Stdn.)	0.77
10	20	20	100—110°	100—110° (3 Stdn.)	0.25
10	40	18	135°	165° (1.5 Stdn.)	0.46
10	20	5	135°	165° (1.5 Stdn.)	0.03
5	10	—	135°	165° (2 Stdn.)	0.01
10	20	18	135°	Sandbad (2 Stdn.)	0.45

Als man die konz. Schwefelsäure durch Kaliumbisulfat ersetzte, war die Ausbeute an Chinolin nicht wesentlich besser²⁾. 10 g Phenyl-hydroxylamin, 20 g trocknes Glycerin und 25 g fein gepulvertes Bisulfat wurden innig vermischt und im Ölbad erwärmt. Bei etwa 45° entwickelten sich Gase und Dämpfe; die Temperatur, die anfangs auf 140° gestiegen war (Ölbad 80°), steigerte man, nachdem sie gesunken, innerhalb 2 Stdn. allmählich — zuletzt bis auf 200°. Die Menge des (vom Anilin getrennten, rohen) Chinolins betrug 0.4 g.

Phenyl-hydroxylamin und Acrolein.

30 g von Schwefeldioxyd befreites Acrolein³⁾ wurden einer ätherischen Lösung von 15 g Phenyl-hydroxylamin unter Wasserkühlung hinzugefügt und die Flüssigkeit, da sie nach zweistündigem Stehen noch nach Acrolein roch, mit weiteren 5 g des Hydroxylamins versetzt. Nach 10 Min. war der Geruch verschwunden. Eine nach einigem Stehen entnommene, vom Äther befreite Probe gab, nachdem verd. Schwefelsäure und dann Natronlauge im Überschuß hinzugefügt war, eine starke Fällung und zeigte ziemlich intensiven Chinolingeruch. Als der ganze Rest am andern Morgen in gleicher Weise behandelt wurde, hinterblieb ein rotbrauner Sirup (S = 29.4 g), aus dem nichts Kristallisierbares zu erhalten war. Er enthielt offenbar das Nitron

¹⁾ Zürich (gedruckt in Basel) 1904, S. 42—45. Dort auch Einzelheiten bzw. Farbenercheinungen, Harzbildung usw., Zerstörung des Anilins und weitere Verarbeitung wie beim Versuch von Bamberger und Hindermann (s. oben).

²⁾ Weitnauer, Dissertation S. 44.

³⁾ l. c., S. 38—40 und dortige Literaturangaben.

Ph. N(:O):CH. CH:CH₂¹⁾. Beim Verreiben einer Probe von S mit verd. Schwefelsäure schied sich ein orangeroter Stoff ab, während beim Erwärmen viel Acrolein entwich. Man filtrierte und versetzte das Filtrat mit Ätzlauge: schwache, in mehr Lauge sich lösende Trübung und beim Erwärmen schwacher Geruch nach Chinolin.

Einen Teil von S, 7.6 g, erhitzen wir im Kochsalzbad unter Rückflußkühlung 3 Stdn. auf etwas über 100° und, da keine merkbare Reaktion eintrat, im Ölbad langsam höher. Gegen 145° war mäßige Gasentwicklung und Tröpfchenbildung bemerkbar. Nachdem die Temperatur schließlich auf 240—250° erhöht war, wurde die teigförmige, schwarze Masse nach dem Erkalten mit siedender, verd. Schwefelsäure behandelt und in oben angegebener Weise (Zerstörung des Anilins usw.) auf Chinolin verarbeitet. Erhalten 0.05 g. Für 10 g Phenyl-hydroxylamin berechnet sich daraus eine Ausbeute von 0.1 g rohem (mit Dampf gereinigtem) Chinolin.

Als 8.2 g S, nachdem sie der Einwirkung kochender, verd. Schwefelsäure überlassen waren, in gleichartiger Weise behandelt wurden, erhielt man 0.14 g Chinolin, was einer Ausbeute von 0.25 g aus 10 g Phenyl-hydroxylamin entspricht.

Den letzten Teil von S, 5.9 g, brachten wir mit möglichst wenig Eisessig in Lösung und fügten 5 Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu. Nach einigem Erwärmen auf kochendem Wasserbade wurde alkalisiert, mit Dampf abgeblasen, das Anilin wieder in Phenol verwandelt und das Chinolin mit Wasserdampf destilliert. Erhalten: 0.21 g, also aus 10 g Phenyl-hydroxylamin 0.52 g.

Die aus sämtlichen Versuchen erhaltenen Chinolin-Präparate — 2.9 g hellbraunes Öl von reinem Chinolingeruch — wurden vereinigt, mit Stangenkali getrocknet und bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Die Siedepunkte sind korrigiert.

I.	II.	III.
226—230° (0.41 g)	230—234° (0.95 g)	234—238° (0.68 g)
Analyse von III.: 0.1564 g Sbst.: 15.15 ccm N (21°, 730 mm). —		
0.1449 g Sbst.: 14.3 ccm N (23°, 721 mm).		
C ₉ H ₇ N. Ber. N 10.85. Gef. N 10.53, 10.51.		

Phenyl-hydroxylamin und Crotonaldehyd: Synthese des Chinaldins.

Die Darstellung des Crotonaldehyds erfolgte nach den Angaben von Orndorff und Newbury²⁾, nur setzten wir, die Erfahrungen von Wohl³⁾ benutzend, die Menge des Kaliumcarbonats von 10 auf 2 herab.

¹⁾ s. den später folgenden Versuch: Phenyl-hydroxylamin und Zimtaldehyd.

²⁾ M. 13, 516. ³⁾ B. 35, 1905 [1902].

In die konzentrierte, ätherische, scharf getrocknete Lösung von 5.68 g des Aldehyds (Sdp. 104—108°) wurde die theoretische Menge Phenyl-hydroxylamin (8.85 g) eingetragen. Nach eintägigem Stehen ließ sich aus der klaren, rotbraunen Flüssigkeit nichts Krystallisierbares gewinnen. Man löste den Ätherrückstand in 10 ccm Eisessig, setzte 5 Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu, digerierte $\frac{1}{2}$ Stde. auf kochendem Wasserbade und trieb strömenden Dampf durch die mit überschüssiger Ätzlauge alkalisierte Lösung. Es ging ein milchiges Destillat über; am Boden sammelten sich gelbe Öltröpfchen, zum Schluß etwas Azobenzol (rote Krystalle vom Schmp. 67°). Dem ätherischen Extrakt des Kondensats ließen sich die basischen Bestandteile mit verd. Salzsäure entziehen; das in dieser enthaltene Anilin ging beim Diazotieren und Verkochen in Phenol über. Bei nochmaliger Dampfdestillation der wieder alkalisierten Lösung verflüchtigten sich 0.8 g eines nach Chinaldin riechendes Öls. Es wurde in das Pikrat verwandelt und dies aus Alkohol und Wasser bis zur Konstanz des Schmelzpunkts umkrystallisiert. Es schmolz bei 193⁰¹), ein aus Kahlbaumschem Chinaldin hergestelltes Präparat bei 195°, die Mischung bei 193.5°. Ciamician und Silber geben 194° an. Zur sicheren Identifizierung diente das Chloraurat, das nach dem Umlösen aus verd. Salzsäure bei 155° (Vorbild 140°, bei 150° Sintern) schmolz, genau wie ein Kontrollpräparat²⁾ und wie die Mischung.

Das von Ciamician und Silber durch Belichtung einer alkoholischen Lösung von Nitro-benzol erhaltene Chinaldin verdankt seine Entstehung — wie diese Autoren wohl mit Recht annehmen — der Einwirkung von Acetaldehyd auf Anilin. Beide Stoffe werden zweifelsohne bei der Lichtreaktion (sekundär) erzeugt³⁾.

Phenyl-hydroxylamin und Zimtaldehyd:
Synthese des α -Phenyl-chinolins.

Die Isolierung des intermediär auftretenden Nitrons in reinem Zustande begegnet in diesem Fall keinen Schwierigkeiten. Blaskopf und Bamberger haben es schon 1895 aus Phenyl-hydroxylamin und Zimtaldehyd dargestellt⁴⁾ und mit der damals unbestrittenen Formel der Aldoxim-N-alkyläther, $C_6H_5 \cdot N-CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, belegt, die



¹⁾ Alle Schmp.-Angaben beziehen sich auf »abgekürzte« Thermometer.

²⁾ Ciamician und Silber, B. 35, 1993 [1902].

³⁾ R. A. L. 1905, Vol. XIV, 376.

⁴⁾ Dissertation von K. Blaskopf, Zürich (gedruckt in Wien), im Druck erschienen Ende 1895, S. 59; s. a. Dissertation von Weitnauer (gedruckt in Basel) 1904, S. 47. Später ist es auch von Plancher und Piccinini beschrieben, C. 1905, II 764.

seinerzeit von E. Beckmann und von Rob. Behrend eingeführt wurde. Heute dürfte sie durch das Symbol $C_6H_5.N(:O):CH.CH:CH.C_6H_5$ und der Name Zimtaldoxim-*N*-phenyläther durch die Bezeichnung [Phenyl-acryl]-*N*-phenylnitron zu ersetzen sein ¹⁾.

Das Nitron scheidet sich nach einigem Stehen aus einer mit 3.78 g Zimtaldehyd versetzten Lösung von 3 g Phenyl-hydroxylamin in 13 ccm Alkohol in flachen, gelben Nadeln aus. Zum Umkrystallisieren eignet sich kochendes Aceton. Schnell erhitzt, schmilzt es bei 155—156°.

1. 0.1409 g Sbst.: 0.4165 g CO₂, 0.0785 g H₂O. — 2. 0.1357 g Sbst.: 8.05 ccm N (24°, 721 mm).

C₁₅H₁₃NO. Ber. C 80.71, H 5.83, N 6.27.

Gef. » 80.61, » 6.18, » 6.29.

Zwecks Umwandlung in α -Phenyl-chinolin fügt man zur Lösung des Nitrons (10 g) in Eisessig (30 ccm) konz. Schwefelsäure (10 Tropfen) und erwärmt nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur 10 Stdn. auf kochendem Wasserbade (Rückflußkühler mit Chlorcalciumrohr); dann verdünnt man mit Wasser, alkalisiert das sich ausscheidende, harzige Öl mit überschüssiger Ätzlauge und bläst mit Dampf ab. Die ersten, trüben Destillate enthalten gelbe Öltröpfchen, die späteren rote Krystalle (Azobenzol?); Anilin ist nicht nachweisbar; zuletzt verflüchtigt sich α -Phenyl-chinolin in krystallinischen Flocken (F). Das Filtrat von F wird nach Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade stark eingedampft, alkalisiert und ausgeäthert. Ebenso verfährt man mit den vor dem Phenyl-chinolin übergehenden Anteilen (Extrakt A). Da der Destillationsrückstand noch Phenyl-chinolin enthält, wird er von harzigen Brocken abfiltriert und diese nach dem Trocknen einem Strom überhitzten Dampfes von 170—180° ausgesetzt. Das gelblich trübe Destillat enthält weiße Krystallflocken (F₁), die abfiltriert (Filtrat P, etwa 6 l), mit F vereinigt und zur Trennung von etwaigem Azobenzol und Azoxybenzol mit verd. Salzsäure aufgenommen werden. Man filtriert und fällt das α -Phenyl-chinolin mit Natronlauge (0.17 g). Durch Krystallisation aus Gasolin erhält man seideglänzende Nadelbüschel vom konstanten Schmp. 82.5—83°²⁾.

0.1625 g Sbst.: 0.552 g CO₂, 0.0736 g H₂O.

C₁₅H₁₁N. Ber. C 87.8, H 5.36.

Gef. » 87.66, » 5.03.

Das Pikrat, sägeförmige Blättchen, schmolz konstant bei 193—194° (Vorbild 180°). Knorr findet 187—188°. Ein zu Vergleichszwecken nach Murmann³⁾ aus Anilin, Nitro-benzol, Zimtaldehyd und Schwefelsäure darge-

¹⁾ vergl. S. 3376 dieser Mitteilung, Note 2.

²⁾ Knorr gibt 86° an, A. 245, 379. ³⁾ M. 13, 59.

stelltes Präparat von α -Phenyl-chinolin verhielt sich genau wie das unsrige -- auch in bezug auf den Schmelzpunkt der Base, des Pikrats und der entsprechenden Mischungen.

Das Filtrat P wird nach Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen gebracht, alkalisiert, mit Äther ausgezogen und das Extrakt mit A (s. oben) vereinigt. Man entzieht ihm die Basen durch Schütteln mit wenig Salzsäure, fügt zur wäßrigen Schicht überschüssige Ätzlauge und extrahiert die Basen unbekümmert um die ausfallenden, blaß violetten Flocken abermals mit Äther. Als Rückstand hinterbleibt 1.5 g braunes, an den Rändern erstarrendes Öl. Wenn man es in etwas verd. Salzsäure aufnimmt, von einem geringen, schwarzen, teilweise öligen Rückstand abfiltriert und unter Wasserkühlung Natronlauge hinzufügt, so fallen 0.5 g graue Flocken aus, die nach der Krystallisation aus Gasolin reines α -Phenyl-chinolin darstellen. Die Gesamtausbeute an reiner Base beträgt 0.67 g aus 10 g Phenyl-hydroxylamin.

Erhitzt man trocknes [Phenyl-acryl]-*N*-phenylnitron (0.5 g) bis zum Schmelzen und dann allmählich höher, so entwickeln sich bei etwa 167° Gasblasen; nach Entfernung des Reagensrohres aus dem Ölbad setzt sich die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur von selbst fort unter reichlicher Entbindung von Gasen und Dämpfen; es tritt starker Geruch nach Carbylamin auf und an der Wandung kondensieren sich Tröpfchen (Wasser?). Beim Verreiben des schwarzen, zähen Öles mit verd. Salzsäure erhält man, nachdem von schwarzem Harz filtriert und alkalisiert ist, eine (in Salzsäure wieder lösliche) Trübung. Mit strömendem Dampf geht nach Zerstörung des Anilins (s. oben S. 3377 ff.) eine Base in so geringer Menge über (äußerst schwache Trübung), daß wir ihre Identität mit α -Phenyl-chinolin nicht verbürgen können.

Zürich, Analyt.-chem. Labor. d. Eidgenöss. Polytechnikums.
