

Gewinnung der Farbbase aus dem Hydrochlorid: Das Hydrochlorid wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit reichlich Wasser verdünnt und dann mit etwas mehr als der berechneten Menge stark verd. Natronlauge versetzt. Die Ausscheidung der Farbbase erfolgt alsbald in Form mikroskopisch kleiner Nadelchen. Der Niederschlag wird filtriert, mit reinem, heißem Wasser nachgewaschen und dann bei 100° getrocknet. Die Farbbase stellt ein gelbes Pulver dar, welches zwischen 220 und 230° verkohlt.

0.1044 g Sbst.: 0.2528 g CO₂, 0.0683 g H₂O. — 0.1056 g Sbst.: 9.4 ccm N (15°, 716 mm).

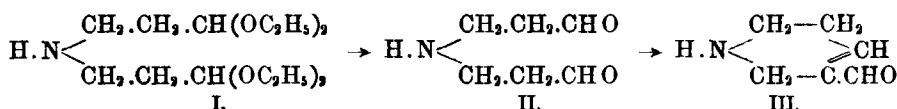
C₁₆H₂₂O₃N₂. Ber. C 66.16, H 7.64, N 9.65. Gef. C 66.06, H 7.32, N 9.94.

97. O. Rãth: Über intramolekulare Kondensationsreaktionen von Amino-acetalen und Amino-aldehyden, I.: Über eine Synthese des Dihydro-chinolins und einiger Homologen desselben.

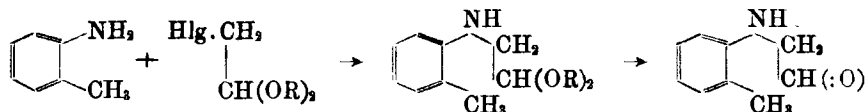
[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 22. Januar 1924.)

Die vorliegende Mitteilung bildet einen Teil einer größeren Arbeit, die zum Ziele hat, zu untersuchen, inwieweit aliphatische, aromatische und auch heterocyclische Amino-aldehyde und -acetale intramolekulare Kondensationsreaktionen unter Abspaltung von Wasser einerseits und Alkoholen andererseits unter Bildung von mono-, di- resp. polycyclischen stickstoffhaltigen Ringsystemen einzugehen imstande sind. Die Möglichkeit des Eintritts derartiger Kondensationen durfte mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden. Es sind Fälle bekannt, wo derartige Reaktionen so leicht vorschreiten, daß es überhaupt nicht gelingt, die entsprechenden Zwischenprodukte zu isolieren, sondern, daß man sogleich das Endprodukt der Kondensation erhält. Als Beispiel sei die Bildung des 1.2.5.6-Tetrahydro-piperidin-aldehyds-3 (III) angeführt, den Wohl¹⁾ schon bei der bloßen Verseifung des γ, γ' -Imino-dipropionacetals (I) mit Salzsäure statt des erwarteten Imino-dipropionals (II) erhielt:



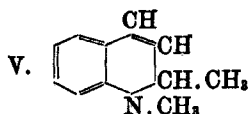
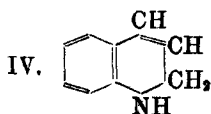
Besonders reizvoll erschienen diese Versuche in der aromatischen Reihe, indem man von *o*-alkylierten Anilinen ausgehend, diese nach folgendem Schema mit β -halogenierten Acetalen umsetzte und so, über die



N-Acetale zu den *N*-Aldehyden gelangend, diese zu Derivaten des Chinolins kondensierte. Das einfachste Beispiel dieser Art, die Umsetzung des *o*-Toluidins mit Chlor- bzw. Brom-acetal, mußte so zu der einzigen bisher nicht bekannten Hydrierungsstufe des Chinolins, dem 1.2-Dihydro-chinolin (IV) führen. Das monomolekulare Dihydro-chinolin ist

¹⁾ B. 38, 4161 [1905].

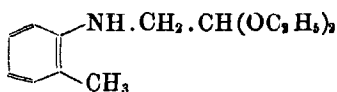
bisher²⁾ nur in Gestalt von *N*-Alkylderivaten bekannt geworden, z. B. das *N*-Methyl-dihydrochinaldin (V).



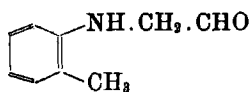
Dimolekulare Dihydride wurden auch aus dem Chinaldin und seinen Homologen von Heller³⁾ mittels Zink und Salzsäure als feste, gut krystallisierende Verbindungen gewonnen. Sowohl bei der elektrolytischen Reduktion des Chinolins als auch bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak, mit Natrium-amalgam und mit Natrium und Alkohol konnten nur amorphe polymolekulare Produkte erhalten werden, die die Zusammensetzung von Dihydriden zeigten⁴⁾.

Die Literatur bietet zwar einen Hinweis auf die Existenz des monomolekularen Dihydro-chinolins, welches Öchsner⁵⁾ bei der Destillation von Cinchonin mit Kali in Spuren beobachtet zu haben glaubt. Er gibt den ungefähren Siedepunkt der Base zu 220–226° an. Die von ihm erhaltenen Mengen reichten aber nur zu einer Pt-Bestimmung des Platinsalzes und waren derart gering, daß die Angaben Öchsners (s. o.) auch nach seiner eigenen Äußerung nur als Vermutungen zu bewerten sind.

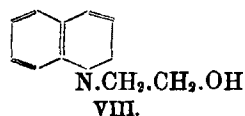
Die experimentelle Durchführung des eingangs erwähnten theoretischen Gedankenganges, zeigte nun ein recht einfaches und sehr gute (im Gegensatz zu anderen Chinolin-Synthesen sogar annähernd quantitative) Ausbeuten lieferndes Verfahren zur Darstellung des solange vergeblich gesuchten 1,2-Dihydro-chinolins. Läßt man die Chlor- resp. Brom-acetal auf *o*-Toluidin bei Temperaturen über 200° im Bombenrohr einwirken, so erhält man direkt in guter Ausbeute das Dihydro-chinolin. Eine Isolierung von Zwischenprodukten, dem *o*-Toluidin-*N*-monoacetal (VI) einerseits und dem *o*-Toluidin-*N*-monoäthan-2-al (VII) andererseits, gelang nur selten und dann nur in ganz geringen Mengen.



VI.



VII.



VIII.

Das so gewonnene 1,2-Dihydro-chinolin stellt eine in reinem, frisch destilliertem Zustande vollkommen farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die sich bei längerem Stehen an der Luft allmählich gelb färbt und unter gewöhnlichem Druck bei 226° siedet. Ihrem ungesättigten Charakter entsprechend, entfärbte die Base in kalter schwefelsaurer Lösung momentan Permanganat.

Das Vorliegen einer sekundären Base wurde durch die Bildung einer Nitrosoverbindung dargetan; dieselbe stellt aber ein dickes, gelbes, nur schwer zu reinigendes Öl dar. Um nun das Vorhandensein des Imid-Wasserstoffatoms in einwandfreier Weise zu beweisen, wurde die Base mit Äthylenchlorhydrin umgesetzt, mit dem sie im positiven Falle das

²⁾ B. 37, 4666 [1904].

³⁾ B. 41, 2695, 2702 [1908], 44, 2106 [1911], 47, 2893 [1914].

⁴⁾ B. 14, 99 [1881], 22, 1339 [1889]; Z. El. Ch. 2, 580, 581 [1896].

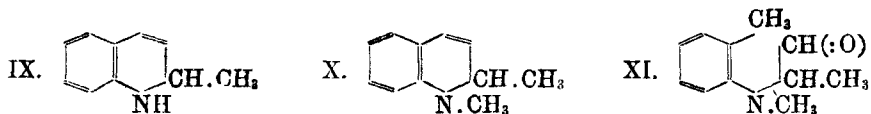
⁵⁾ C. r. 94, 87.

Dihydro-chinolin-*N*-äthan-2-ol (VIII) liefern mußte, was auch tatsächlich der Fall war.

Der Siedepunkt von 226°, der mit dem von Oechsner (s. o.) als vermutlich festgestellten übereinstimmt, der sekundäre Charakter der Base, das Vorhandensein einer doppelten Bindung, der typische Geruch und die auf das Dihydro-chinolin stimmenden Analysenzahlen dürften wohl als ein ausreichender Beweis dafür anzusehen sein, daß in der beschriebenen Base das bis dahin noch nicht näher bekannt gewesene 1.2-Dihydro-chinolin vorliegt. Merkwürdigerweise läßt sich die so gewonnene Base vorher weder mit Zinn und Salzsäure, noch mit Natrium und Alkohol zum Tetrahydro-chinolin reduzieren⁶⁾. Bei diesen Versuchen wurde das Ausgangsmaterial fast quantitativ wiedergewonnen. Ebenfalls ließ sich das Dihydro-chinolin nicht mit Mercuriacetat in das Chinolin überführen. Hierbei wurde der größte Teil der Base vollkommen zerstört unter Bildung von harz-artigen Produkten, was wohl auf die leichte Angreifbarkeit der doppelten Bindung in dem Pyridinring zurückzuführen ist.

Bei einem Versuche gelang es auch, eine geringe Menge einer bei 250—262° unter 12 mm Druck siedenden Base zu isolieren, die sich nach der Analyse des Chlorhydrates, das leider nicht krystallisiert erhalten werden konnte, als das anfangs gesuchte *o*-Toluidin-*N*-monoacetal (VI) erwies. Das Acetal stellt eine äußerst zähflüssige, beim Erkalten fast erstarrende Masse dar.

Um festzustellen, ob die oben beschriebene Reaktion einer Verallgemeinerung fähig ist, und um auch vor allem auf diese Weise zu bekannten Basen zu gelangen, wurde versucht, mit Hilfe der neuen Synthese das 1.2-Dihydro-chinaldin (IX), das *N*-Methyl-1.2-dihydro-chinaldin (X) und das γ -Äthyl-1.2-dihydro-chinolin darzustellen. Erstgenannte Base mußte dann durch Umsetzung des *o*-Toluidins mit β -Brom-



propionacetal zugänglich sein und konnte auch tatsächlich aus dem Reaktionsgemisch in einer Ausbeute von ca. 90% der Theorie (berechnet auf das Acetal) isoliert werden. Die Base stellt eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit vom Sdp. 234—240° dar. Ihrem ungesättigten Charakter entsprechend, entfärbt sie in der Kälte momentan eine schwefelsaure Lösung von Permanganat. Der sekundäre Charakter zeigt sich in der Bildung einer Nitrosoverbindung. Der von mir gefundene Siedepunkt der Base liegt zwar etwa 4° tiefer, als wie ihn Doebner⁷⁾ für das von ihm aus der Glaukoninsäure gewonnene Dihydro-chinaldin angibt. Ich möchte diese Differenz auf eine geringe Verunreinigung der Doebnerschen Base durch eine höher siedende zurückführen; denn Doebner gibt für sein (nicht analysiertes) Pikrat den Schmp. von ungefähr 187° an, während die von mir dargestellte Base ein um 3° höher und scharf schmelzendes Pikrat liefert. Seine Pt-Bestimmung des Platinsalzes weicht um ca. 0.6% nach unten von

⁶⁾ Ebenso ist es auch Heller (l. c.) nicht gelungen, das dimere Dihydro-chinaldin in das Tetrahydrid zu verwandeln.

⁷⁾ B. 37, 4672 [1904].

der Theorie ab, was ebenfalls auf eine Verunreinigung durch eine Base mit größerem Molekül und damit höheren Siedepunktes schließen läßt.

Das *N*-Methyl-dihydro-chinaldin (X) wurde entsprechend durch Umsetzung des *N*-Methyl-*o*-toluidins mit β -Brom-propionacetal dargestellt. Der Siedepunkt der so gewonnenen Base stimmt gut mit dem von Freund⁸⁾ angegebenen überein. Das Chlorhydrat konnte ebenfalls, wie Freund angibt, nicht krystallisiert erhalten werden. Dagegen schied sich das Pikrat nach tagelangem Stehen der ätherischen Lösungen beider Komponenten als ein hellgelbes Krystallmehl ab.

Bei diesen Versuchen gelang es auch, eine geringe Menge einer bei 283—288° siedenden Base zu isolieren, die sich als eines der gesuchten Zwischenprodukte, nämlich das *N*-Methyl-*N*-isopropyl-2-*al*-*o*-toluidin (XI) erwies.

Der Aldehyd-Charakter der Base zeigte sich darin, daß sie in ammoniakalischer Silberlösung sogleich einen kräftigen Silberspiegel erzeugte.

Das 4-Äthyl-1,2-dihydro chinolin wurde durch Umsetzung von Propyl-anilin mit Chlor-acetal erhalten. Es stellt eine hellgelbe, bei 17 mm Druck zwischen 125—135° siedende Flüssigkeit von eigenartigem, an Teer erinnernden Geruch dar.

Für die Unterstützung bei der Durchführung des experimentellen Teiles bin ich den HHrn. G. Prange und E. Walter zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

1,2-Dihydro-chinolin.

20 g *o*-Toluidin (2 Mol.) werden mit 16.5 g Chloracetal (1 Mol.) im Bombenrohr ca. 6 Stdn. auf 260° erhitzt. Der durch Verharzungsprodukte schwarz gefärbte Röhreninhalt wird mit Alkohol und verd. Salzsäure herausgespült und der Alkohol sodann mit Wasserdampf abgetrieben. In dem vom Alkohol befreiten Reaktionsgemisch werden die Basen mit überschüssigem Alkali in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das alkalisch gemachte Destillat wird ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Stangenkali werden die Basen bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Man erhält dann das Dihydro-chinolin in einer Ausbeute von ca. 90% der Theorie, bezogen auf das angewandte Acetal.

Die neue Base stellt eine ziemlich leicht bewegliche, fast farblose Flüssigkeit vom Sdp. 226° (unter gewöhnlichem Druck) dar, die einen typischen, an Chinolin erinnernden Geruch besitzt. Bei längerem Stehen an der Luft beginnt sie sich allmählich gelb zu färben.

0.1108 g Sbst.: 0.334 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.2486 g Sbst.: 22.8 ccm N (21°, 757 mm).

C₉H₉N. Ber. C 82.44, H 6.87, N 10.68. Gef. C 82.09, H 7.35, N 10.61.

Das Chlorhydrat bildet nach dem Umlösen aus siedendem Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 214°.

0.0710 g Sbst.: 0.0602 g AgCl. — C₉H₉N, HCl. Ber. Cl 21.19. Gef. Cl 20.98.

Das Pikrat der Base erhält man als ein gelbes, in heißem Alkohol leicht lösliches Krystallpulver vom Schmp. 199—200°.

0.0736 g Sbst.: 9.9 ccm N (19°, 751 mm).

C₉H₉N, C₆H₂(NO₂)₃OH. Ber. N 15.55. Gef. N 15.51.

⁸⁾ B. 42, 1109 [1909].

o-Toluidin-*N*-monoacetal.

Wenn man (siehe den oben beschriebenen Versuch) den alkalischen Kolbeninhalt nach der Behandlung mit Wasserdampf mit Äther wiederholt ausschüttelt und die vereinigten ätherischen Auszüge nach kurzem Trocknen über geschmolzenem Kaliumcarbonat auf dem Wasserbade einengt, so hinterbleibt eine geringe Menge eines beim Erkalten fast erstarrenden Rückstandes. Bei der Fraktionierung des Rückstandes im Vakuum erhält man eine unter 12 mm Druck zwischen 250—262° siedende Base, die in der Kälte eine äußerst zähflüssige Masse darstellt. Nach der Analyse ihres Chlorhydrates, das nicht krystallisiert erhalten werden konnte, erwies sich die Base als das anfangs gesuchte *o*-Toluidin-*N*-monoacetal.

0.0624 g Sbst.: 0.0348 g AgCl. — $C_{13}H_{21}O_2N$, HCl. Ber. Cl 13.67. Gef. Cl 13.80.

Dihydro-chinolin-*N*-äthan-2-ol.

10 g Dihydro-chinolin werden in der gleichen Gewichtsmenge Benzol gelöst und nach Zugabe von 2.5 g Äthylenchlorhydrin ca. 8 Stdn. im Bombenrohr auf 100—110° erhitzt. Der schwach braun gefärbte Röhreninhalt wird mit reichlich Äther versetzt und durch Filtration von dem abgeschiedenen Chlorhydrat des Dihydro-chinolins befreit. Die ätherisch-benzolische Lösung wird sodann auf dem Wasserbade eingedunstet und im Vakuum fraktioniert. Man erhält so die gesuchte Base als eine unter 11 mm Druck zwischen 166—168° siedende, schwach rosa gefärbte, dicke Flüssigkeit.

0.2196 g Sbst.: 15.9 ccm N (20°, 737 mm).

$C_{11}H_{13}ON$. Ber. N 8.00. Gef. N 8.18.

Das Chlorhydrat der Base fiel als Öl und konnte trotz mehrfachen Umlösens aus Alkohol-Äther nicht fest erhalten werden und wurde daher in öligor Form zur Analyse gebracht.

0.1320 g Sbst.: 0.0893 g AgCl. — $C_{11}H_{13}ON$, HCl. Ber. Cl 16.78. Gef. Cl 16.73.

Das Pikrat und Jodmethylat der Base konnten ebenfalls nur als Öl erhalten werden.

Dihydro-chinaldin.

Das für die Umsetzungen benötigte β -Brom-propionacetal wurde nach der von E. Fischer⁹⁾ angegebenen Vorschrift aus Propylalkohol hergestellt und nach Kraus¹⁰⁾ zum β -Brom-propionacetal bromiert.

15 g β -Brom-propionacetal werden mit 15 g *o*-Toluidin im Bombenrohr 6 Stdn. auf 250—260° erhitzt. Der dunkelbraune Röhreninhalt wird in der gleichen Weise, wie beim Dihydro-chinolin angegeben, aufgearbeitet. Man erhält ca. 9 g des Dihydro-chinaldins als eine schwach gelblich gefärbte, zwischen 234—240° siedende Flüssigkeit. Die Base besitzt einen schwach chinolin-artigen Geruch und färbt sich beim Stehen an der Luft allmählich braun. Sie entfärbt in der Kälte momentan schwefelsaure Permanganatlösung und bildet eine ölige Nitrosoverbindung.

0.0755 g Sbst.: 6.5 ccm N (25°, 758.5 mm).

$C_{10}H_{11}N$. Ber. N 9.66. Gef. N 9.85.

Das Chlorhydrat der Base wird nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol, in dem es leicht löslich ist, als ein feines, weißes Krystallpulver vom Schmp. 197—198° erhalten.

0.0806 g Sbst.: 0.0628 g AgCl. $C_{10}H_{11}N$, HCl. Ber. Cl 19.52. Gef. Cl 19.28.

Das Pikrat der Base fällt aus den vereinigten ätherischen Lösungen beider Komponenten nach einiger Zeit in charakteristischer Weise in gelben Krystall-

⁹⁾ B. 30. 3053 [1897].

¹⁰⁾ Inaug.-Dissertat., Berlin 1895.

rosetten. Nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol, in dem es leicht löslich ist, besitzt es den Schmp. 189—190°.

0.1068 g Sbst.: 14.1 ccm N (25°, 760 mm).

$C_{10}H_{11}N, C_6H_5O_7N_3$. Ber. N 14.98. Gef. N 15.12.

N-Methyl-dihydro-chinaldin.

16 g Methyl-toluidin wurden mit 13.9 g β -Brom-propionacetal 6 Stdn. im Bombenrohr auf 250—260° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in der gleichen Weise, wie oben angegeben, aufgearbeitet. Nach dem Fraktionieren bei gewöhnlichem Druck wurde die Base als eine zwischen 252—260° siedende Flüssigkeit in einer Ausbeute von 3.5 g erhalten.

0.0815 g Sbst.: 6.35 ccm N (26°, 761 mm).

$C_{11}H_{13}N$. Ber. N 8.80. Gef. N 8.84.

Das Chlorhydrat der Base konnte ebenfalls, wie Freund¹¹⁾ angibt, nur ölig erhalten werden.

Das Pikrat dagegen fiel nach tagelangem Stehen in ganz geringer Menge in Form kleiner, gelber Rosetten und zeigte den Schmp. 148—150°.

N-Methyl-N-isopropyl-2-*al-o*-toluidin.

Bei dem eben beschriebenen Versuch konnten außerdem noch 2 g einer bei 283—288° siedenden Base isoliert werden, die sich nach ihrer Analyse und der ihres Pikrats als das oben genannte Zwischenprodukt erwies. Der Aldehyd-Charakter der Base wurde dadurch bewiesen, daß dieselbe in ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung sogleich einen starken Silber-spiegel erzeugte.

0.0703 g Sbst.: 4.8 ccm N (22°, 763 mm).

$C_{11}H_{15}ON$. Ber. N 7.91. Gef. N 7.93.

Das Pikrat besitzt nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, in dem es leicht löslich ist, den Schmp. 152—153°.

0.0716 g Sbst.: 8.5 ccm N (24°, 764 mm).

$C_{11}H_{15}ON, C_6H_5O_7N_3$. Ber. N 13.79. Gef. N 13.72.

98. Hans Lindemann: Zur Chemie des Carbazols.

[Aus d. Chem. Insitut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 5. Januar 1924.)

In der Reihe des Carbazols sind drei Mononitroderivate bekannt. Als Hauptprodukt entsteht bei seiner Nitrierung immer eine Verbindung vom Schmp. 214⁰¹⁾. Für sie hat Ullmann²⁾ die 3-Stellung der Nitrogruppe nachgewiesen, indem er die Identität ihres Reduktionsproduktes mit einem synthetisch dargestellten 3-Amino-carbazol feststellte. Von den beiden anderen in der Literatur erwähnten Nitrokörpern wird das eine (Schmp. 164⁰) meist als 1-Nitroderivat angesprochen³⁾, obgleich die 1-Stellung keineswegs bewiesen ist, während das andere (Schmp. 187⁰) überhaupt nur ganz kurz erwähnt wird⁴⁾. Mit der Konstitutionsaufklärung dieser Isomeren bin ich seit geraumer Zeit beschäftigt. Eine kürzlich erschienene Veröffentlichung von Stevens und Tucker⁵⁾ veranlaßt mich, schon jetzt einige

¹¹⁾ B. 37, 4672 [1904], 42, 1109 [1909].

²⁾ Ch. Z. Rep. 20, 190 [1896]; B. 34, 1673 [1901], 42, 3797 [1909].

³⁾ A. 332, 99 [1904]. ³⁾ B. 42, 3797 [1909].

⁴⁾ Ch. Z. Rep. 20, 190 [1896]. ⁵⁾ Soc. 123, 2140, C. 1923, II 1523.