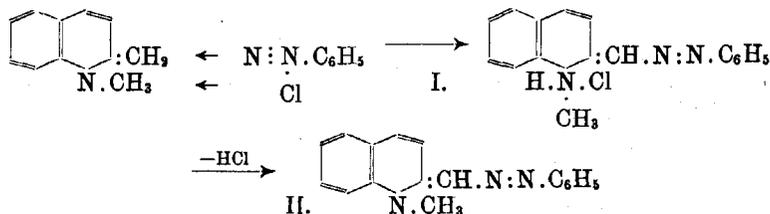


257. Erich Rosenhauer:
Über Reaktionen von *N*-Alkyl- α -methylen-chinolanen,
I.: Diazo-Kupplung der Methylenbase in neutraler Lösung.
(Mitbearbeitet von O. Dannhofer.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. Juni 1924.)

In den Abhandlungen über die Farbstoffe aus ω -Bromchinaldin-brommethylat und Aryl-hydrazinen¹⁾ wurde als Konstitutionsbeweis eine Synthese dieser Körper aus *N*-Methyl- α -methylene-dihydrochinolin und Diazoniumsalzen kurz erwähnt. Die damals angekündigte ausführlichere Arbeit über diese Reaktion ist jetzt abgeschlossen; es hat sich gezeigt, daß tatsächlich im Gegensatz zu der Kupplung der Methylenbasen in alkalischer Lösung, die W. König²⁾ beschreibt (unter Annahme einer Methyl-Abspaltung am Chinolinstickstoff) bei der Kupplung nach unserer Methode, in neutraler Lösung bei Abwesenheit von Alkalien, eine Abspaltung des Methyls nicht erfolgt, daß vielmehr die normalen Kupplungsprodukte entstehen:



W. König, der die Diazokupplungsreaktion der Methylenbasen in alkalischer Lösung aufgefunden hat, ist inzwischen auf Grund neuerer Untersuchungen in der Indolinreihe³⁾ ebenfalls zu der Annahme gekommen, daß hier eine Methyl-Abspaltung nicht eintritt. Auch in der Chinolinreihe³⁾ hat er neuerdings bei der Kupplung der Methylenbase mit *p*-Nitranilin-diazoniumsulfat neben einem anderen Körper, der sich in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe löst, Farbsalz wie auch Farbbase der methylhaltigen Azoverbindung erhalten, die mit konz. H_2SO_4 eine rein rote Lösung gaben. (Nach unserer Methode entsteht bei der Kupplung mit *p*-Nitrophenyl-diazoniumchlorid ausschließlich der methylhaltige Azokörper.) Die Farbbase ist identisch mit der nach der Synthese aus ω -Bromchinaldin-brommethylat + *p*-Nitrophenyl-hydrazin dargestellten Base⁴⁾.

Daß bei der Kupplung in neutraler Lösung (Schütteln der gelben ätherischen Lösung der Isobase mit einer wäßrigen, möglichst salzsäure-freien Diazoniumchlorid-Lösung), bei der sehr gute Ausbeuten erzielt werden, keine Abspaltung von Methyl stattfindet, konnte einwandfrei beim einfachsten Vertreter, dem 1-Methyl-2-[benzolazo-methylen]-1,2-dihydrochinolin, nachgewiesen werden. Es war ohne Schwierigkeit gelungen, aus dem durch Diazo-Kupplung synthetisierten Farbchlorid (I) die in Lösung intensive rote Farbbase (II) in wohlkristallisierter Form zu erhalten. Der Vergleich mit der aus dem Kondensationsprodukt von ω -Brom-

¹⁾ Z. Ang. 37, 152 [1924]; J. pr. [2] 107, 232 [1924].

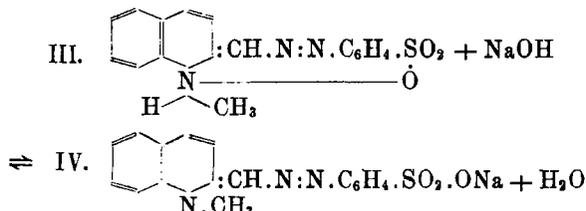
²⁾ B. 56, 1543 [1923].

³⁾ B. 57, 891 [1924].

⁴⁾ J. pr. [2] 107, 232 [1924].

chinaldin-brommethylat + Phenyl-hydrazin dargestellten kristallisierten Anhydrobase⁴⁾ ergab die Identität der beiden Vergleichskörper. Nun wurde bei der Oxydation der Farbbase mit neutraler Permanganat-Lösung *N*-Methyl- α -chinolon gebildet; die *N*-Methyl-Konfiguration ist damit bewiesen.

Zwecks Abschlusses der Untersuchungen wurde noch die Kupplung der gelben Methylenbase mit Diazobenzol-sulfonsäure in neutraler Lösung durchgeführt. Auch hier bildete sich glatt in sehr guter Ausbeute ein orangefarbener Körper (III), der als eine Art intramolekulares Salz aufzufassen ist; mit NaOH läßt sich ein blutrotes Natriumsalz (IV) abscheiden, das durch Wasser hydrolysiert und in das primäre Kupplungsprodukt (III) zurückverwandelt wird:

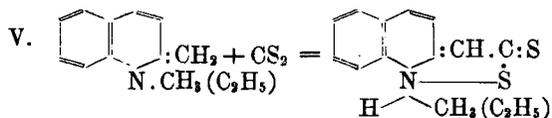


Addition von Schwefelkohlenstoff an die Methylenbase.

(Mitbearbeitet von A. Schmidt und W. Schleifenbaum.)

W. Schneider⁵⁾ hat gleichzeitig im Rahmen einer größeren Arbeit unter anderen die Additionsprodukte von *N*-Alkyl- α -methylendihydropyridinen und Schwefelkohlenstoff dargestellt; bei den analogen Chinaldinbasen kam er zu keinen definierten Körpern. Uns gelang die Synthese dieser Verbindungen schon längere Zeit vorher, allerdings erst nach zeitraubenden mühevollen Versuchen⁶⁾. Die Reaktion wurde sowohl mit *N*-Methyl- α -methylendihydrochinolin, wie auch der entsprechenden Äthylverbindung durchgeführt; in beiden Fällen gelangte man zu schön kristallisierenden, in Lösung roten Körpern.

In Anbetracht der starken Farbigkeit der neuen Verbindungen, wie auch in Analogie mit den Formeln für die Azo-Kupplungsprodukte der *N*-Alkyl- α -methylendihydrochinoline, sei folgende Formel (V) vorgeschlagen:



Beschreibung der Versuche.

1-Methyl-2-[benzolazo-methylen]-1,2-dihydrochinolin-Chlorhydrat (II).

3g Chinaldin-jodmethylat werden in wenig Wasser gelöst, mit viel Äther überschichtet und durch allmähliches Versetzen der Lösung mit NaOH und kräftiges Schütteln die gebildete gelbe Methylenbase in den Äther aufgenommen. Zu der abgehobenen ätherischen Lösung gibt man eine wäßrige Lösung (möglichst HCl-frei) der berechneten Menge Diazonium-

⁴⁾ J. pr. [2] 107, 232 [1924]. ⁵⁾ Z. Ang. 36, 512 [1923]; B. 57, 522 [1924].

⁶⁾ Z. Ang. 37, 53 [1924]; J. pr. [2] 107, 236 [1924].

chlorid und schüttelt sofort kräftig durcheinander. Es bildet sich rasch ein dicker Brei eines orangefarbenen Farbstoffs, der mehrmals aus heißem Alkohol (unter Zugabe einiger Tropfen HCl) umkrystallisiert wird: schöne lange Nadeln vom Zers.-Pkt 243°. Ausbeute ca. 70 %. Leicht löslich in Methylalkohol, schwer in Äthylalkohol, ebenso in Wasser.

0.1078 g Sbst.: 0.0523 g AgCl. — $C_{17}H_{16}N_3Cl$. Ber. Cl 11.92. Gef. Cl 12.

1-Methyl-2-[benzolazo-methylen]-1.2-dihydrochinolin.

Das Farbstoffchlorhydrat wird in wenig heißem Methylalkohol gelöst, mit KOH versetzt und langsam auskrystallisieren lassen: Aus der nach Intensiv-rot umgeschlagenen Farblösung krystallisieren große dunkelrote Nadeln mit metallisch grünem Oberflächenglanz. Auch aus der Lösung der Base in Aceton scheiden sich beim langsamen Abdunsten prächtige lange Nadeln ab vom Schmp. 140—141°. Leicht löslich in Aceton, Methylalkohol, Benzol, schwerer in Äther, fast unlöslich in Wasser. Ausbeute fast quantitativ.

0.0766 g Sbst.: 11.35 ccm N (22°, 740 mm). — $C_{17}H_{15}N_3$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.21.

Oxydation der Farbbase mit $KMnO_4$: Bildung von *N*-Methyl- α -chinolon: 0.7 g der Base wurden in wenig Aceton gelöst und dann unter Kühlung tropfenweise mit einer Lösung von $KMnO_4$ in Aceton unter gutem Umschütteln versetzt. Die Oxydation ist beendet, wenn eine Probe, mit Alkohol erwärmt, beim Filtrieren fast farblos abläuft. Man erwärmt zur Zerstörung von überschüssigem $KMnO_4$ noch einige Minuten mit wenig Alkohol auf dem Wasserbade, filtriert vom abgeschiedenen Braunstein und destilliert das Lösungsmittel ab. Es hinterbleibt ein dunkles Öl, das mit Petroläther aufgenommen wird. Aus der Lösung krystallisieren langsam, schneller beim Impfen mit einem Kryställchen reinen *N*-Methyl- α -chinolons, gelbliche Nadeln, die nochmal aus Petroläther umkrystallisiert, fast farblos werden. Sie zeigen den gleichen Schmelzpunkt wie ein reines Vergleichspräparat, nämlich 74°. Die Mischprobe ergab keine Depression des Schmelzpunktes; das hergestellte Quecksilberdoppelsalz zeigte den richtigen Schmp. 190°.

Kupplung der Methylenbase mit Diazobenzol-sulfonsäure: 4'-sulfonsaures (inneres) Salz des 1-Methyl-2-[benzolazo- methylen]-1.2-dihydrochinolins (III).

Eine wäßrige Lösung von Diazobenzol-sulfonsäure wird zu der berechneten Menge einer ätherischen Lösung der gelben Methylenbase gegeben und kräftig umgeschüttelt. Es entsteht in sehr guter Ausbeute ein orangefarbenes Farbsalz, das in fast allen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich ist. Aus Methylalkohol kleine rote Nadeln, die sich über 300° zersetzen.

0.1512 g Sbst.: 0.1004 g $BaSO_4$. — $C_{17}H_{15}O_3N_3S$. Ber. S 9.38. Gef. S 9.12.

Durch Versetzen der heißen wäßrigen oder alkoholischen Suspension des Farbstoffs mit überschüssiger Natronlauge tritt Lösung und Umschlag nach Tiefrot ein. Beim Erkalten krystallisiert das braunrote Natriumsalz in kleinen Nadeln. Es färbt sich beim Trocknen auf dem Wasserbad heller und geht beim Erhitzen mit Wasser ins orangefarbene Sulfonsalz über, das beim Erkalten krystallin ausfällt.

Schwefelkohlenstoffverbindung von *N*-Methyl- α -methylen- dihydrochinolin (V).

Versuche, durch längeres Kochen einer mit der berechneten Menge KOH versetzten alkoholischen Lösung von Chinaldin-jodmethylat und Schwefelkohlenstoff führten zwar zu roten bis grünen feinpulverigen Additions-körpern, die aber sehr widersprechende Analysenwerte gaben. Bessere Er-

gebnisse erzielte man durch Versetzen des gelben ätherischen Auszugs der Isobase mit CS_2 im Überschuß und einige Stunden Stehenlassen. Man erhielt so kleine, aber noch schlecht ausgebildete Krystalle. Am besten jedoch bewährte sich folgendes Verfahren: 2 g Chinaldin-jodmethylat wurden in wenig Wasser gelöst und die durch allmähliche Zugabe von NaOH in Freiheit gesetzte Methylenbase in sehr viel Benzol aufgenommen. Nach Abheben und kurzem Schütteln mit geglühtem K_2CO_3 wurde rasch filtriert und zu dem gelben Filtrat CS_2 im großen Überschuß gegeben. Die dunkelrot gewordene Lösung scheidet nach einem Tag Stehen metallisch grün glänzende, federförmige Krystalle vom Zers.-Pkt. 185° aus. Sehr schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln, etwas leichter in Pyridin mit roter Farbe. Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. HCl unter H_2S -Entwicklung.

0.1049 g Sbst.: 0.2372 g CO_2 , 0.0438 g H_2O . — 0.1655 g Sbst.: 9 ccm N (19.5° , 740 mm). — 0.1888 g Sbst.: 0.3810 g BaSO_4 .
 $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NS}_2$. Ber. C 61.8, H 4.72, N 6.0, S 27.46. Gef. C 61.67, H 4.67, N 6.19, S 27.72.

Schwefelkohlenstoffverbindung des *N*-Äthyl- α -methylendihydrochinolins.

Die Versuchsbedingungen sind die gleichen wie bei der Methylverbindung. Es scheiden sich aus dem Benzol prächtige, metallisch grün glänzende, derbe, federförmige Krystalle vom Zers.-Pkt. 185° aus, die sich in ihren Eigenschaften eng an die Methylschwefelkohlenstoffverbindung anschließen.

0.1015 g Sbst.: 5.1 ccm N (19.5° , 740 mm). — $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NS}_2$. Ber. N 5.66. Gef. N 5.72

258. Siegfried Skrap und Franz Nieton: Überhitzung einheitlicher organischer Verbindungen, I: Einige Arylparaffine und Fettsäureester.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 16. Juni 1924.)

Trotz der Häufigkeit der Beispiele, in denen eine organische Verbindung »nicht unzersetzt« oder »unter Zersetzung« siedet, hat man sich nur in verschwindend wenigen Fällen näher mit den dabei entstehenden Zersetzungsprodukten oder dem jeweiligen Reaktionsmechanismus in näherer Untersuchung befaßt. Größeres Interesse brachte bis jetzt fast nur die Technik solchen Zersetzungserscheinungen entgegen und da auch im wesentlichen nur soweit, als die Zersetzung der schweren Öle des Rohpetroleums oder der Teeröle die Möglichkeit bietet, leichte, zu Leuchtzwecken verwendbare Öle zu gewinnen. Über dieses sogen. »Crackverfahren« geben viele Literaturstellen Aufschluß. Neben zwei zusammenfassenden Überblicken über die Erdölindustrie von Ullmann¹⁾ und Aisinmann²⁾ soll hier noch auf die Untersuchungen von Thorpe und Young³⁾ einerseits und Engler⁴⁾ andererseits hingewiesen werden.

Alle vorliegenden Arbeiten befassen sich aber nur mit der eingehenden Untersuchung der jeweils bei dem Crackprozeß erhaltenen, aus fast ungezählten Stoffen bestehenden, Produkte. Über den eigentlichen Reaktionsmechanismus geben diese Arbeiten keinen Aufschluß, d. h. es fehlt uns noch

¹⁾ Ullmann, Enzyklopädie, Bd. IV, 637.

²⁾ Sammlung chem. u. techn. Vorträge, Bd. 5 [1900].

³⁾ A. 165, 1. ⁴⁾ B. 30, 2358 [1897], 43, 338 [1910].