

Im System	Benzoessäure-Harnstoff	50 Mol.-Proz. Harnstoff und 78°.
„	„	Benzoessäure-Acetanilid 60 Mol.-Proz. Acetanilid und 76°.
„	„	Benzoessäure-Benzanilid 25 Mol.-Proz. Benzanilid und 109°.
„	„	Benzoessäure-Urethan 75 Mol.-Proz. Urethan und 31°.
„	„	Benzoessäure-Resorcin 60 Mol.-Proz. Resorcin und 86°.

Die Lage der eutektischen Punkte ist durch die Bestimmung der Dauer der eutektischen Krystallisation bestätigt worden (Dreiecke abc und $a_1b_1c_1$). Feste Lösungen einer merklich größeren Konzentration wurden in keinem der sechs Systeme wahrgenommen, da alle Mischungen eine deutliche eutektische Krystallisation zeigten.

Zusammenfassung: Die Zustandsdiagramme von acht binären Systemen, die einerseits aus Benzoessäure, andererseits aus Naphthalin, *p*-Phenylendiamin, Diphenylamin, Harnstoff, Acetanilid, Benzanilid, Äthylurethan und Resorcin zusammengesetzt sind, wurden untersucht. Es wurde bewiesen: 1. Die Benzoessäure bildet mit Naphthalin feste Lösungen mit einer Maximalkonzentration von 30 Mol.-Proz. Benzoessäure. 2. Mit *p*-Phenylendiamin bildet die Benzoessäure eine bestimmte Verbindung äquimolekularer Zusammensetzung: $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.COOH}$. 3. Mit Diphenylamin, Harnstoff, Acetanilid, Benzanilid, Äthylurethan und Resorcin gibt Benzoessäure weder Verbindungen noch feste Lösungen und bildet im krystallisierten Zustande nur mechanische Mischungen.

Zagreb, Chemisches Laboratorium der Universität.

514. W. König und R. Buchheim:

Zur Frage der Existenz der einfachsten monomeren Dihydro-chinoline.

[Aus d. Laborat. für Farben- u. Textilchemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 23. November 1925.)

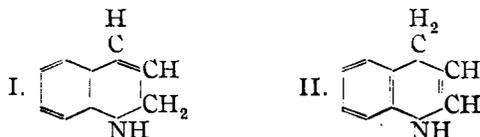
In Heft 10 der „Berichte“¹⁾ bezweifeln J. Meisenheimer und E. Stotz, daß die von C. Rätch²⁾ bei der Wechselwirkung von *o*-Toluidin und *N*-Methyl-*o*-toluidin mit Halogenacetal und α -Brom-propionacetal erhaltenen Basen 1.2-Dihydro-chinoline seien. Sie konnten nämlich feststellen³⁾, daß ein von Freund⁴⁾ herrührendes Verfahren — Umsetzung von Chinolin-Jodalkylaten mit Alkyl- und Aryl-magnesiumverbindungen — in allen Fällen echte, leicht in Chinoline übergehende, *N*, α -substituierte Dihydro-chinoline liefert, und daß ein auf diese Weise gewonnenes 1.2-Dimethyl-dihydro-chinolin verschieden ist von einem nach der Rätch'schen Methode erhaltenen Produkt, dem von seinem Entdecker die gleiche Konstitution zugeschrieben worden war.

Daß diese Zweifel Meisenheimers auch bezüglich des einfachsten monomeren Dihydro-chinolins — mag dies nun nach I als 1.2- oder nach II als tautomeres 1.4-Derivat formuliert werden — vollauf berechtigt sind, soll im Folgenden kurz dargetan werden⁵⁾.

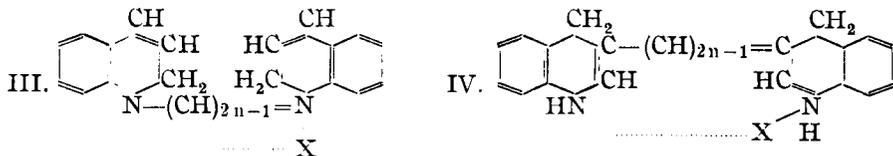
1) B. 58, 2332 [1925]. 2) B. 57, 550, 715 [1924].

3) B. 58, 2320 [1925]. 4) B. 37, 4668 [1904].

5) vergl. hierzu auch Heller, B. 41, 2095 [1908], 44, 2106 [1911], 57, 764 [1924]



Durch die Rättsche Synthese schien dieses so lange gesuchte, bisher aus Analogiegründen wohl allgemein für sehr instabil gehaltene Dihydro-chinolin mit einem Schlag als relativ beständige Substanz leicht zugänglich geworden zu sein. Da der eine von uns schon immer auf die Base gefahndet hatte, weil sie — wegen ihrer Doppelnatur als sekundäres Cyclamin (Formel I) und als Analogon des Indols⁶⁾ (Formel II) — die Möglichkeit bieten mußte, die früher von ihm aus Tetrahydro-chinolin und aus Indolen oder Methylenbasen synthetisierten Polymethin-Farbstoffe durch eine neue interessante Reihe (III oder IV) zu ergänzen⁷⁾, so haben wir das Rättsche Verfahren gleich nach seiner Publikation nachgearbeitet.



Trotz zahlreicher Wiederholungen unserer Versuche sowohl mit Chlor- wie auch mit Brom-acetal ist es uns aber — in Übereinstimmung mit Meisenheimer — nie gelungen, eine Substanz zu fassen, die als monomeres Dihydro-chinolin angesprochen werden könnte. Wohl erhielten wir aus *o*-Toluidin und den Halogen-acetalen stets Basen-Gemische in der angegebenen Menge und von gleichem Siedepunkt (ca. 225–230°); ihre nähere Untersuchung zeigte jedoch, daß mit salpetriger Säure nur in sehr geringem Grade Bildung nitrosamin-artiger, leicht verharzender Substanzen eintrat. Die Hauptmenge bestand immer aus einem diazotierbaren, d. h. aus einem primären aromatischen Amin, das sich als solches auch durch die glatt verlaufende Reaktion mit 1,2-naphthochinon-4-sulfonsaurem Kalium sowie durch die Bromcyan-Pyridin-Reaktion zu erkennen gab. Unangegriffenes *o*-Toluidin konnte, wie verschiedene fraktionierte Destillationen zeigten, nicht vorliegen. Es mußte sich also um eine höher molekulare Base handeln, die denn auch durch Benzoylieren in Pyridin-Lösung leicht in Gestalt eines bei 179° schmelzenden Benzoylderivats von der Zusammensetzung $C_{16}H_{17}ON$ zu fassen war.

Ber. C 80,3, H 7,64, N 5,86. Gef. C 79,8, H 7,60, N 5,86.

Die daraus durch Verseifen mit alkoholischem Kali in reinem Zustande gewonnene freie Base besaß den mit den Rättschen Angaben nahezu übereinstimmenden unkorrigierten Siedepunkt von 224–226° und einen Stickstoff-Gehalt von 10,48%, während Rätth für sein angebliches Dihydro-chinolin 10,61% N (gegenüber den dafür berechneten 10,68%) gefunden hatte. Für die dem obigen Benzoylderivat zugrunde liegende primäre Base $C_9H_{13}N$ berechnen sich 10,37% N. Die Unterschiede in der Zusammensetzung

⁶⁾ Daß diese Indol-Ähnlichkeit tatsächlich besteht, ist inzwischen von Meisenheimer (l. c.) wenigstens für die *N*-Alkyl-Derivate nachgewiesen worden.

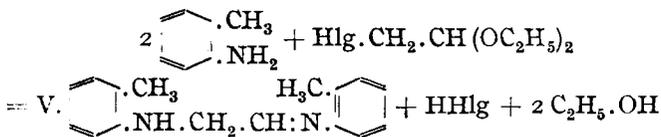
⁷⁾ Die bezüglichen Versuche sind inzwischen auf anderer Basis fortgesetzt worden.

dieser Base und der des Dihydro-chinolins (C_9H_9N) sind eben nur geringfügig. Daß letzteres definitiv außer Betracht zu lassen ist, ergibt sich auch aus einer Bestimmung der Molekular-Refraktion.

Deren Wert wurde für $d_4^{20} = 0.96251$, $n_D^{20} = 1.5491$ und $M = 135$ (Mol.-Gew. von $C_9H_{13}N$) nach der Formel $R = \frac{M(n^2 - 1)}{d(n^2 + 2)}$ zu 44.62 gefunden, während sich additiv für 6 C, 13 H und 1 aromatisches primäres N-Atom der Wert $R = 44.473$ berechnet. Für Dihydro-chinolin wäre die theoretische Molekular-Refraktion nur 43.10.

Die Rättsche Base ist sonach zweifellos ein Kern-Homologes des *o*-Toluidins von obiger Zusammensetzung. Nach ihrem Siedepunkte könnte das Mesidin (Sdp. 227°) oder das von Benz⁸⁾ zuerst gewonnene, von Willgerodt⁹⁾ bezüglich seiner Konstitution festgelegte 2-Methyl-4-äthylanilin (Sdp. 229°) vorliegen. Da die Bildung des ersteren aus *o*-Toluidin und Halogen-diäthyl-acetal unerklärlich wäre, so kann es sich nur um das *p*-Äthyl-*o*-toluidin handeln. Die Richtigkeit dieses Schlusses wird bestätigt durch den Schmp. 105° des von uns dargestellten Acetylderivates der Rättschen Base, der der gleiche ist wie der von Benz für das 2-Methyl-4-äthyl-acetanilid angegebene.

Daß das 2-Methyl-4-äthyl-anilin unter den Bedingungen der Rättschen Vorschrift leicht entstehen kann, ergibt sich daraus, daß die normale Gewinnungsart dieser Base in der Umsetzung von *o*-Toluidin mit Alkohol und Chlorzink, d. h. mit naszierendem Äthylchlorid, bei hoher Temperatur im Druckrohr besteht. Chlor- oder Bromäthyl wird ja sicher auch in dem Rättschen Reaktionsgemisch auftreten, da zunächst aller Wahrscheinlichkeit nach 1 Mol. Halogenacetal im Sinne der Gleichung:



mit 2 Mol. *o*-Toluidin reagiert¹⁰⁾. Ein drittes Mol. Toluidin dürfte dann alsbald in *N*-Äthyl-*o*-toluidin umgewandelt werden, das sich bei dem langdauernden Erhitzen auf 260° in *p*-Äthyl-*o*-toluidin umlagert. Geringe Mengen jenes vorher entstandenen sekundären Amins können dabei natürlich unverändert bleiben und später das mehr oder weniger deutliche Auftreten der Nitrosamin-Reaktion bei der Roh-Base bedingen.

Auf Grund der vorstehenden Ergebnisse muß wohl das monomere 1.2- und das 1.4-Dihydro-chinolin einstweilen wieder aus der Literatur gestrichen werden.

Beiläufig sei noch erwähnt, daß wir auch versucht haben, nach der II. Rättschen Mitteilung¹¹⁾ aus *N*-Äthyl-anilin und Brom-acetal *N*-Äthyl-indol zu erhalten, dessen anscheinend leichte Zugänglichkeit für uns aus den gleichen Gründen wie beim Dihydro-chinolin von großem Interesse war. Leider hatten wir auch dabei keinen Erfolg.

⁸⁾ B. 15, 1650 [1882]. ⁹⁾ A. 385, 328 [1911].

¹⁰⁾ Die Substanz V und deren Umwandlungsprodukte (Azotoluol usw.) dürften sich in den schwarzen Schmierern finden, die das Hauptprodukt der Reaktion ausmachen.

¹¹⁾ B. 57, 715 [1924].