

161. Erich Rosenhauer:
Über kristallisierte Methylenbasen der Chinolin-Reihe (I).
 (Mitbearbeitet von H. Hoffmann und H. Unger.)

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

(Eingegangen am 29. März 1926.)

Die Methylenbase aus Chinaldin-Jodmethylat, das *N*-Methyl- α -methylen-dihydrochinolin, spielt eine wichtige Rolle bei vielen Reaktionen, insbesondere bei der Bildung der sog. Chinocyanine, jener vom Chinolin sich ableitenden, als photographische Sensibilisatoren wichtigen Farbstoffklasse.

Die Existenz der Methylenbase geht aus den verschiedenen Umsetzungen¹⁾ mit aller Wahrscheinlichkeit hervor. Gleichwohl war es bis jetzt noch nicht gelungen, sie kristallisiert zu gewinnen, vor allem die rasche Veränderung durch Luft-Oxydation stand ihrer Reindarstellung hindernd im Wege. Dagegen konnten bei anderen heterocyclischen Verbindungen²⁾ derartige Körper in beschränkter Zahl analysenrein dargestellt werden. In der Pyridin-Reihe ist es in neuester Zeit *Mum*³⁾ gelungen, kristallisierte, sogenannte Pyridonmethide zu gewinnen. Hier liegen allerdings die Verhältnisse besonders günstig; denn die Wasserstoffatome des Pyridin-Ringes sind substituiert, so daß also eine größere Stabilität dieser Methide von vornherein zu erwarten war.

Beim *Naphthochinaldin* haben vor kurzem *W. H. Mills* und *R. Raper*⁴⁾ die kristallisierte Methylenbase erhalten. Vor allem diese Arbeit veranlaßt uns, schon jetzt die Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchungen zu veröffentlichen⁵⁾. Wir versuchten, trotz der wenig günstigen Aussichten, die wichtigsten Glieder der Reihe, die vom Chinaldin bzw. einigen Homologen sich ableitenden, einfachen Methylenbasen in analysenreinem kristallisierten Zustand zu fassen. Wider Erwarten gelang das auch auf verhältnismäßig recht einfache Weise. Vorbedingung ist reinstes Ausgangsmaterial⁶⁾. Zweckmäßig stellt man aus dem Chinaldin nicht das Jodmethylat, sondern das Dimethylsulfat-Anlagerungsprodukt her, aus dessen wäßriger Lösung die Methylenbase mittels Kalilauge in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen wird. Aus der gelben ätherischen Lösung läßt sich das *N*-Methyl- α -methylen-dihydrochinolin durch Abdunsten des Äthers im Vakuum-Exsiccator in Form von hellgelben Prismen gewinnen. Obwohl auch die kristallisierte Base nur begrenzte Zeit haltbar war, konnte sie doch bei raschem Arbeiten analytisch einwandfrei fixiert werden.

Nach der gleichen Methode wurden aus 1.2.4-Trimethyl-chinoliniumjodid bzw. 1.2.4.6-Tetramethyl-chinoliniumjodid die ent-

¹⁾ *W. Schneider*, *K. Gärtner* und *A. Jordan*, *B.* **57**, 522 [1924]; *W. Schneider*, *A.* **438**, 115 [1924]; *W. König*, *B.* **57**, 891 [1924]; *E. Rosenhauer*, *J. pr.* [2] **107**, 232 [1924]; *B.* **57**, 1291 [1924].

²⁾ *H. Decker* und *O. Klausner*, *B.* **37**, 520 [1904]; *H. Decker*, *B.* **38**, 2493 [1905]; *W. König*, *B.* **56**, 1347 [1923].

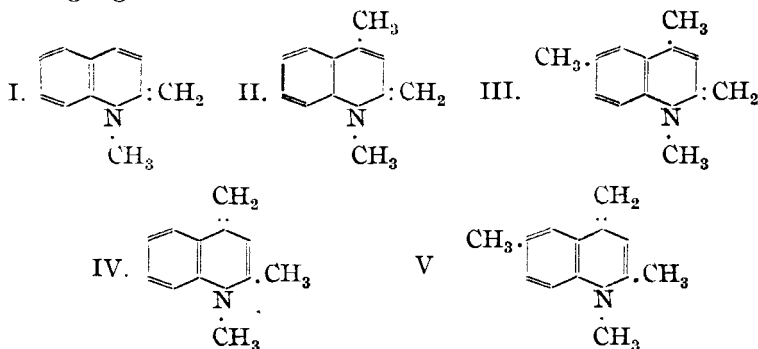
³⁾ *B.* **56**, 2301 [1923]; *A.* **443**, 272 [1925]. ⁴⁾ *C.* **1926**, I 1578.

⁵⁾ Wir hatten die kristallisierten Methylenbasen des Chinaldins und des 2.4-Dimethyl-chinolins bereits vor einem Jahr in Händen und durch Schmelzpunkt und *N*-Bestimmung einstweilen fixiert (Dissertat. *H. Hoffmann*, Erlangen [März] 1925).

⁶⁾ reines Chinaldin von *Kahlbaum*.

sprechenden homologen Methylenbasen dargestellt und analysiert. Sie krystallisierten noch besser und waren auch etwas beständiger als das *N*-Methyl- α -methylen-dihydrochinolin. Auffallend ist ihre verhältnismäßig leichte Löslichkeit in Äther, während die Chinaldin-Anhydrobase selbst, einmal in festem Zustand ausgeschieden, nur schwer von Äther aufgenommen wird. Die krystallisierten Methylenbasen der Chinolin-Reihe geben natürlich die schon bekannten, charakteristischen Reaktionen dieser Körper; durch Jodwasserstoffsäure z. B. werden die entsprechenden Jodmethylate zurückgebildet.

Für die Methylenbase aus Chinaldin-Jodmethylat ist die Formulierung I eindeutig, während für die beiden γ -methyl-substituierten Homologen die Formeltypen II bzw. III oder IV bzw. V möglich sind. Es sind Versuche im Gange, um über diese Verhältnisse Klarheit zu schaffen; vor allem erscheint auch die Einbeziehung des Lepidins wichtig. Erwähnt mag zum Schluß noch werden, daß aus γ -Benzyl-chinaldin-Jodmethylat eine krystallisierte, gelbe Methylenbase vom Schmp. 126° gewonnen wurde, die wesentlich beständiger ist als die beschriebenen und sich deshalb gut für eine eingehende Bearbeitung eignen dürfte.



Beschreibung der Versuche.

Darstellung einer krystallisierten Methylenbase:
N-Methyl- α -methylen-dihydrochinolin.

Das aus Chinaldin und Dimethylsulfat erhaltene Anlagerungsprodukt wurde in wenig Wasser gelöst, langsam verdünnte Natronlauge zutropfen gelassen und die in Freiheit gesetzte Methylenbase immer sofort⁷⁾ durch kräftiges Schütteln in Äther aufgenommen. Die abgetrennte, gelbe, ätherische Lösung wurde mit geglühtem Natriumsulfat kurz getrocknet, nach dem Abfiltrieren in eine geräumige Krystallisierschale gegeben und der Äther im Exsiccator durch Evakuieren verdampft. Es hinterblieben hellgelbe Prismen vom Schmp. 71–72°. Die Methylenbase wurde zum völligen Trocknen noch längere Zeit unter Vakuum gehalten. Da sie auch im trocknen, krystallisierten Zustand an der Luft nur begrenzte Zeit haltbar ist (Rotfärbung, Verharzung), mußte sehr schnell analysiert werden. In Äther ziemlich schwer löslich, leichter in Benzol.

⁷⁾ Hat sich die Methylenbase einmal in fester Form ausgeschieden, dann ist sie in Äther nur sehr schwer löslich, eine Eigenschaft, die wahrscheinlich durch Polymerisation bedingt ist.

0.122 g Sbst.: 0.3772 g CO₂, 0.0804 g H₂O. — 0.109 g Sbst.: 8.4 ccm N (15°, 755 mm).
C₁₁H₁₁N (157). Ber. C 84.07, H 7.00, N 8.92. Gef. C 84.32, H 7.38, N 9.07.

Methylenbase aus 1.2.4-Trimethyl-chinoliniumjodid.

Reines, mehrfach umkrystallisiertes 1.2.4-Trimethyl-chinoliniumjodid wurde in viel heißem Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen wurde dann ganz analog wie bei der Gewinnung der Chinaldin-Anhydrobase verfahren.

In krystalliner Form erhält man die Base auch, wenn man die wäßrige Lösung des Salzes mit Kalilauge fällt und auf Eis stellt. Nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum-Exsiccator krystallisieren schwach gelb gefärbte Prismen vom Schmp. 60°, leicht löslich in Äther, Petroläther, Benzol. Färbt sich an der Luft dunkel.

0.117 g Sbst.: 0.3618 g CO₂, 0.0806 g H₂O. — 0.1154 g Sbst.: 8.2 ccm N (15°, 749 mm).

C₁₂H₁₃N (171). Ber. C 84.21, H 7.6, N 8.19. Gef. C 84.36, H 7.7, N 8.30.

Methylenbase aus 1.2.4.6-Tetramethyl-chinoliniumjodid.

Es wurde wie bei dem vorhergehenden Beispiel verfahren: Die Methylenbase krystallisierte nach dem Abdunsten des Äthers im Vakuum-Exsiccator in Form von schwach gelb gefärbten, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 43–45°. Der Körper schließt sich in seinen Eigenschaften eng an die vorher beschriebene Base an.

0.131 g Sbst.: 8.95 ccm N (20°, 740 mm).

C₁₃H₁₅N (185). Ber. N 7.56. Gef. N 7.75.

162. Stefan Goldschmidt und Walter Schön:

Über den Mechanismus der Wurtz-Fittigschen Synthese.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universität Würzburg u. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 10. März 1926.)

Aus Gründen, auf die an anderer Stelle einzugehen sein wird, haben wir uns die Synthese des noch unbekanntes *o,o'*-Dikresols (I) zur Aufgabe gestellt. Wir haben unser Ziel auf verschiedenen Wegen zu erreichen versucht. Wir beabsichtigten zunächst, mittels der Ullmannschen Reaktion über das 2-Nitro-3-chlor-toluol¹⁾ das *o,o'*-Dinitro-*m,m'*-ditolyl (II) zu gewinnen, um von diesem auf gegebenen Wegen zum gesuchten Dikresol zu gelangen; aber das Chlor-nitro-toluol setzte sich mit Kupferpulver nicht um, und die analoge Bromverbindung war nicht zu erhalten. Auch ein anderer Weg, der vom 3-Nitro-2-kresol-äthyläther über das Amin III und die Diazoniumverbindung führen sollte, war erfolglos, weil sich aus der Diazoniumverbindung auf keine Weise, auch nicht nach Sakellarios und Kyrimis²⁾, ein Ditolylderivat erhalten ließ.

Als einziger Ausweg³⁾ blieb nur noch, das aus der Aminoverbindung III durch Diazotieren und Umsatz mit Jodkalium gewonnene Jodid IV mit Natrium nach der Wurtz-Fittigschen Synthese zur Reaktion zu bringen,

¹⁾ Brand und Zöllner, B. 40, 3330 [1907]. ²⁾ B. 57, 322 [1924].

³⁾ Auch der Versuch, den 3-Jod-2-kresol-äthyläther mit Kupfer- oder Silberpulver im ultravioletten Licht (Rosenmund, B. 56, 1950 [1923]) umzusetzen, lieferte kein Diphenyl-Derivat; die experimentellen Angaben dieser Versuche s. Walter Schön, Inaug.-Dissertat., Würzburg 1925.