

Wenn auch den gefundenen Molekulargewichten von 175–190 (200) keine entscheidende Bedeutung zugesprochen werden kann, so lassen sie doch einige Schlüsse zu. Die gefundenen Werte liegen erheblich über den Werten von monomerer Perchlorsäure (100.4), Phosgen (98.9) und Tetrachlorkohlenstoff (153.8), sind aber in der Größenordnung von Chlorheptoxyd (182.9), dimerer Perchlorsäure (200.8), nach Hantzsch (l. c.) die wahrscheinlichste Form der wasser-freien Säure, und von Chlortetroxyd (198.8), dessen Entstehung durch Einwirkung von Chlor auf Silberperchlorat verständlich wäre. Um die Anwesenheit dieser Stoffe nachzuweisen, wurde eine Lösung der Substanz in Tetrachlorkohlenstoff mit Zinkstaub unter Feuchtigkeits-Ausschluß zusammengebracht und geschüttelt. Da auch nach längerer Zeit — bei einem Versuche 10 Tage — und selbst bei höherer Temperatur (60–70°) keine Zinksalz-Bildung nachzuweisen war, vielmehr das gesamte Zink unverändert wieder erhalten wurde, so war die Gegenwart von Perchlorsäure und hohen Chloroxyden äußerst unwahrscheinlich, umso mehr, als doch Gomberg (l. c.) unter ähnlichen Bedingungen eine Einwirkung von Chlortetroxyd und Perchlorsäure auf Zink (in Stangenform) feststellen konnte, während Äthyl-perchlorat, analog unserem Trichlormethyl-perchlorat, als Ester keinerlei Einwirkung auf Zink zeigte. Zieht man noch in Betracht, daß die gefundenen Molekulargewichte infolge eingetretener Umsetzung mit dem Lösungsmittel sicher zu niedrig gefunden wurden, so können sie immerhin als eine gewisse Bestätigung des analytischen Befundes herangezogen werden.

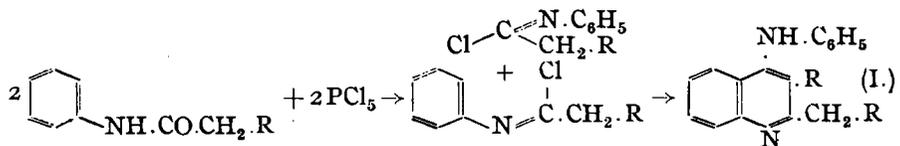
Die Molekulargewichts-Bestimmungen und auch die Analyse lassen schließlich noch die Möglichkeit offen, daß es sich um Gemische mehrfach mit dem Perchlorat-Rest substituierter Verbindungen, wie z. B. $\text{CCl}_2(\text{ClO}_4)_2$ usw., und Tetrachlorkohlenstoff handelt. Dagegen aber spricht die Tatsache, daß nie Fraktionen gewonnen wurden, welche mehr ClO_4 enthielten, als wie dem Trichlormethyl-perchlorat eigen ist. Außerdem konnten beim Verseifen weder Phosgen, noch Kohlensäure nachgewiesen werden, welche sich im Falle mehrfacher Substitution hätten bilden müssen.

33. Julius v. Braun, Albrecht Heymons und Gottfried Manz: Synthese von Chinolin-Verbindungen aus Arylamiden von Carbonsäuren (II. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1930.)

Die überraschend glatte Bildung von Chinolin-Derivaten aus Arylamiden nicht-aromatischer Carbonsäuren, die nach der Gleichung:

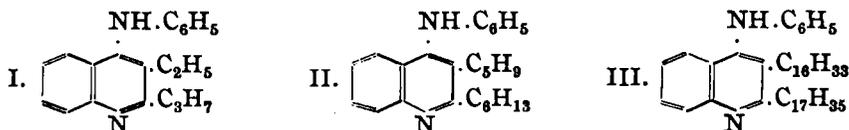


erfolgt, wurde in der ersten Mitteilung¹⁾ am Beispiel einer Anzahl von Amiden beschrieben, die aus Anilin und mehreren substituierten Anilinen auf der

¹⁾ B. 63, 3191 [1930].

einen Seite und aus Chlor-essigsäure, Propionsäure und Phenyl-essigsäure auf der anderen Seite zusammengesetzt waren.

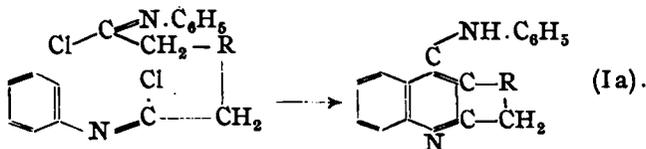
Bei der Fortführung dieser Versuche interessierte uns zunächst die Frage, ob man in der Reihe der Fettsäuren über die Propionsäure hinausgehen kann, ohne daß die nach Gleichung (I) primär gebildeten Imidchloride die Tendenz zum Chinolin-Ringschluß einbüßen, bzw. ob die Bedingungen für die Herausarbeitung der Produkte dieses Ringschlusses sich auch bei höheren Gliedern in präparativ noch genügend günstiger Weise festlegen lassen. Das ist durchaus der Fall: Das *n*-Buttersäure-anilid, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, gestattet in ebenso glatter Weise wie das Propionsäure-anilid das 2-Propyl-3-äthyl-4-anilino-chinolin (I) zu fassen, dessen Ausbeute wir gleich beim ersten Versuch auf 40% d. Th. bringen konnten. Experimentell nur wenig schwieriger gestaltete sich die Isolierung des 2-*n*-Hexyl-3-*n*-amyl-4-anilino-chinolins (II) aus Önanthensäure-anilid, $\text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, und erst als wir — die Zwischenglieder überspringend — zum Anilid der schon recht hochmolekularen Stearinsäure, $\text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_{16}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, griffen, zeigte das Reaktionsprodukt (III), das 2-*n*-Heptadecyl-3-*n*-hexadexyl-4-anilino-chinolin, die unangenehmen, für sehr hochmolekulare Stoffe charakteristischen Löslichkeits-Eigenschaften, die seine Rein-isolierung recht erschwerten; wir konnten es immerhin mit einer Ausbeute von 20% fassen.



Wir glauben auf Grund dieser Ergebnisse, daß jede aliphatische bzw. fett-aromatische Säure unter geeigneten Bedingungen eine Umformung zum 4-Anilino-Derivat eines in 2- und 3-Stellung alkylierten Chinolins zulassen wird, wenigstens soweit sie, wie die bisher untersuchten Beispiele, eine unverzweigte Kohlenstoffkette aufweisen wird. Wie sich die Verhältnisse bei Säuren gestalten werden, die an dem zum Carboxyl β -, eventuell auch γ -ständigen Kohlenstoffatom Verzweigungen aufweisen werden, ist im voraus schwer zu sagen: es erscheint durchaus möglich, daß hier beim Ringschluß Schwierigkeiten räumlicher Art auftreten können, so daß die Reaktion unter Umständen einen diagnostischen Wert bei Untersuchungen konstitutioneller Art erlangen kann.

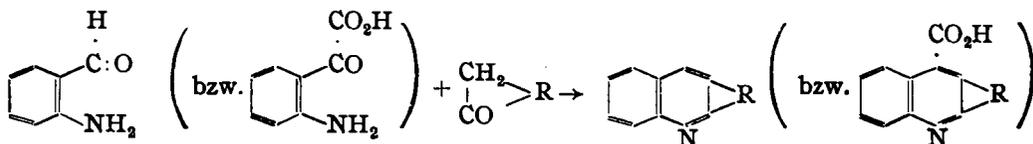
Wir haben eine Klärung dieser Verhältnisse, die die Herbeischaffung eines größeren Versuchsmaterials erfordern wird, einstweilen zurückgestellt und uns der Beantwortung einer weiteren, nicht weniger interessanten Frage zugewandt: der Frage, wie werden sich die Arylamide zweibasischer Säuren bei der PCl_5 -Reaktion verhalten. Es war uns von vornherein klar, daß hier bei der Umsetzung (I) mehrere Moleküle $\text{Ar}\cdot\text{N}:\text{C}(\text{Cl})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{Cl})\cdot\text{N}:\text{Ar}$ miteinander in Reaktion treten können, und daß man dann zu einer Schar mehr oder weniger hochmolekularer, nicht der Chinolin-Reihe angehörender, voraussichtlich kaum in einheitlicher Form zu fassender Verbindungen kommen würde. Es war aber auch denkbar, daß sich die Reaktion intra-

molekular nach (Ia) abspielen und zu einem polycyclischen Ringgebilde führen würde:



Die Frage hing offenbar eng mit der Frage zusammen, wieviel gliedrig kann eine Polymethylen-Kette sein, um noch ringförmig an die C-Atome 2 und 3 des Chinolins angefügt zu werden?

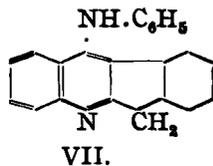
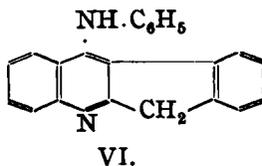
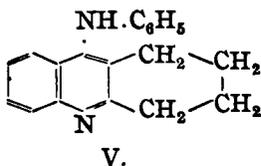
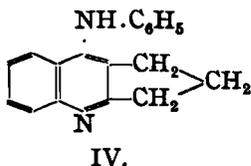
Frühere Versuche haben diese Frage von einer etwas anderen Seite her beantwortet: es ist von mehreren Forschern²⁾ untersucht worden, wie weit sich der Ringschluß:



verwirklichen läßt, und es hat sich gezeigt, daß er leicht und glatt eintritt, wenn $R = [CH_2]_3$ ist (Umsetzung mit Cyclopentanon), wenn $R = [CH_2]_4$ ist (Umsetzung mit Cyclohexanon), bei $R = [CH_2]_5$ (Umsetzung mit Cycloheptanon), daß er ferner besonders gut mit α -Hydrindon ($R = -CH_2-C=C-$) und α -Tetralon ($R = -CH_2 \cdot CH_2 - C=C-$) durchführbar ist.



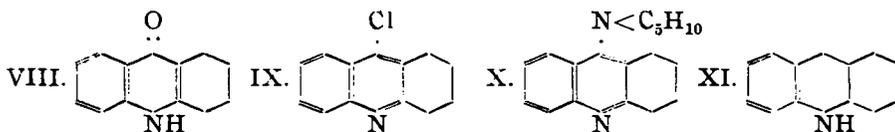
Danach war mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu erwarten, daß Reaktion (Ia) sich mit dem Dianiliden der Adipinsäure, $CO_2H \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$, Pimelinsäure, $CO_2H \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$, Korksäure, $CO_2H \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$, und *o*-Phenylen-diessigsäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, würde realisieren lassen. Mit dieser Voraussicht stimmten nun unsere Versuche wohl zum Teil, aber nicht ganz: zwar läßt sich die Pimelinsäure sehr glatt und mit guter Ausbeute (50%) in das cyclische Produkt V, ein Tetrahydro-acridin-Derivat, verwandeln, und ähnlich gut verläuft auch der Ringschluß bei der *o*-Phenylen-diessigsäure (zu VI); er tritt aber in unerwartet geringem Umfang ein bei der Adipinsäure (IV), bei der ihr bis zum gewissen Grade analogen und deshalb von uns zum Vergleich herangezogenen Hexahydro-*o*-phenylen-diessigsäure (zu VII), und er bleibt aus bei der Korksäure, die ebenso wie die Bernsteinsäure, scheinbar nur höhermolekulare Umsetzungsprodukte zwischen mehreren Molekülen zu liefern vermag.



²⁾ Borsche, A. 377, 70 [1910]; Noelting u. Herzbaum, B. 44, 2585 [1911]; v. Braun u. Wolff, B. 55, 3675 [1922].

Es bestätigt sich also auch hier die alte Erfahrung, daß es bei Ringschlüssen sehr auf den Weg, auf dem man sie herbeizuführen versucht, ankommt; es ist aber immerhin bemerkenswert, daß eine doch recht komplizierte Umformung nach (Ia), die einen zweimaligen Ringschluß enthält, im ganzen betrachtet so leicht, man könnte beinahe sagen „programm-geinäß“, herbeigeführt werden kann.

Die neuen polycyclischen Chinolin-Derivate lassen alle die Umformungen zu, die in der I. Mitteilung an einfacherem Material geschildert worden sind; so geht z. B. V, mit dessen Beschreibung wir uns zunächst begnügen wollen, durch Hydrolyse in Tetrahydro-acridon (VIII) über, das einerseits zu Acridon dehydrierbar und weiter zu Acridin reduzierbar ist, und das



andererseits mit PCl_5 *meso*-Chlor-tetrahydroacridin (IX) und dann z. B. mit Piperidin *meso*-Piperidino-tetrahydroacridin (X) liefert; durch Reduktion geht ferner V unter Abspaltung von Anilin in das *asymm.* Octahydroacridin (XI) über, so daß im ganzen aus den Verbindungs-Typen IV–VII eine lange Reihe von Abkömmlingen erreichbar erscheint, deren Zahl noch dadurch gewaltig gesteigert werden kann, daß auch die Variations-Möglichkeit in bezug auf den N-haltigen Teil des Dicarbonsäure-arylamids bestehen bleibt und die Anilin-Reste durch Toluidin-, Chlor-anilin-usw.-Reste ersetzt werden können.

Beschreibung der Versuche.

n-Buttersäure-anilid, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$,

verflüssigt sich, wenn es mit der äquimolekularen Menge PCl_5 vermischt wird, nach kurzer Zeit. Versetzt man die resultierende, hellbraune Flüssigkeit nach mehreren Tagen, nachdem nur noch geringe Mengen HCl -Gas ausgestoßen werden, mit trockenem Äther, so wird ein bräunliches Öl abgeschieden, das beim Zerreiben mit wenig eiskaltem Aceton eine hellgelbe Krystallmasse absetzt. Man fügt tropfenweise Äther zu, solange sich noch ein fester, nicht klebriger Niederschlag abscheidet, saugt ab und erhält in 40% Ausbeute das fast reine, um 225° schmelzende Chlorhydrat des 2-Propyl-3-äthyl-4-anilino-chinolins (I). Ein nochmaliges Zerreiben mit wenig Aceton-Äther liefert es rein, vom Schmp. 234°.

0.1410 g Subst.: 0.0612 g AgCl . — $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 10.86. Gef. Cl 10.74.

Löst man das Salz in Chloroform, von dem es leicht aufgenommen wird, schüttelt mit wäßriger Sodalösung und destilliert aus der Chloroform-Schicht das Lösungsmittel ab, so hinterbleibt die neue Chinolinbase als zähes, schwach gefärbtes, erst nach mehreren Tagen restlos erstarrendes Öl. Sie ist in organischen Lösungsmitteln spielend leicht löslich und schmilzt nach gutem Abpressen auf Ton bei 90–92°.

0.1207 g Subst.: 10.45 ccm N (23°, 747 mm). — $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2$. Ber. N 9.65. Gef. N 9.82.

Önanthsäure-anilid, $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

liefert unter den gleichen Bedingungen wie die Buttersäure-Verbindung mit PCl_5 ein Umsetzungsprodukt, das nur mit sehr viel Äther, und auch da nicht vollständig, ausfällbar ist. Man gießt daher zweckmäßiger nach mehrtägigem Stehen in Eiswasser, verrührt gut, gießt die wäßrige Flüssigkeit von dem zähen Bodensatz ab, digeriert ihn mit Petroläther, wobei er halbfest wird und verreibt nun mehrmals hintereinander mit kleinen Mengen etwas Äther enthaltenden Acetons, bis ein völlig festes, rein gelbes Pulver resultiert. Die Ausbeute erreicht auch hier fast 40%. Die durch Aufnehmen des Chlorhydrats in Chloroform und Schütteln mit Soda resultierende Base II, das 2-*n*-Hexyl-3-*n*-amyl-4-anilino-chinolin, stellt ein zähes Öl dar, das auch nach Wochen nicht krystallisiert, sich aber im Hochvakuum unersetzt destillieren läßt. Sdp._{0.3} 216–220°.

0.1042 g Sbst.: 0.3178 g CO_2 , 0.0876 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2$. Ber. C 83.36, H 9.16. Gef. C 83.20, H 9.40.

Das Chlorhydrat scheidet sich in Äther als langsam krystallisierendes, gelbes Öl ab; nach dem Erstarren schmilzt es bei 183°. Das Pikrat stellt schöne Blättchen vom Schmp. 107° dar.

Stearinsäure-anilid. $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{16} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

wird zur Umsetzung mit PCl_5 am besten mit etwas POCl_3 versetzt; man erwärmt, da die Verflüssigung des Gemisches auch dann noch sehr langsam eintritt, einige Minuten auf schwach siedendem Wasserbade bis zur Bildung einer homogenen Masse und läßt etwa 10 Tage bei Raum-Temperatur stehen. Äther-Zusatz scheidet hier in noch unvollständiger Weise das ähnlich den Chlorhydraten aller hochmolekularer Basen in feuchtem Äther ziemlich leicht lösliche salzsaure Salz des Umsetzungsproduktes III ab, so daß man auch hier in Eiswasser gießt. Das abgeschiedene, allmählich erstarrende dunkelgelbe Öl bietet bei der Aufarbeitung wegen seiner Löslichkeits-Verhältnisse große Schwierigkeiten, so daß es uns bisher nur mit einer Ausbeute von 20% gelungen ist, das reine Salz von III zu fassen. Nach dem Trocknen des in Wasser unlöslichen Niederschlages, der aber auch bei längerem Verweilen im Exsiccator Feuchtigkeit enthält und mit viel Äther eine trübe, nicht filtrierbare Lösung bildet, erwärmt man ihn mit der 8–10-fachen Menge Äther und erhält so, neben einer nicht ganz klaren Flüssigkeit (A) ein gelbes, filtrierbares Pulver (B). In A scheint noch eine bedeutende Menge des Chlorhydrats von III enthalten zu sein; dampft man aber ein, so geht etwas Chlorwasserstoff weg, und man erhält ein schwer zu bearbeitendes Gemisch der Base III, ihres Chlorhydrats und anderer Beimengungen. B läßt sich gut trocknen, schmilzt etwas unterhalb 100°, ist in Alkohol schwer löslich und geht beim Umkrystallisieren daraus in ein dunkelgelbes, reines Salz vom Schmp. 107° über.

0.1682 g Sbst.: 0.0366 g AgCl . — $\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 4.94. Gef. Cl 5.38.

Durch Lösen in Pyridin und Fällen mit wäßrigem Ammoniak erhält man ein Öl, das, soweit es sich zu größeren Tröpfchen zusammenballt, bei 0° in leicht filtrierbare Flocken übergeht; ein Teil bleibt aber so fein emulgiert in der Flüssigkeit, daß er nicht filtriert werden kann. Die abfiltrierte Base III, das 2-*n*-Heptadecyl-3-*n*-hexadecyl-4-anilino-chinolin, ist in Sprit

in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte schwer löslich und läßt sich gut umkrystallisieren. Farblose Blättchen vom Schmp. 53–54°.

2.390 mg Sbst.: 7.420 mg CO₂, 2.510 mg H₂O. — 7.220 mg Sbst.: 0.272 ccm N (18°, 748 mm).

C₄₈H₇₀N₂. Ber. C 84.38, H 11.51, N 4.10. Gef. C 84.67, H 11.75, N 4.35.

Mit ätherischer Salzsäure liefert sie das sich langsam abscheidende, oben erwähnte Salz.

Adipinsäure-dianilid, C₆H₅.NH.CO.[CH₂]₄.CO.NH.C₆H₅,

wird zur Umwandlung in das Anilino-Derivat des 2.3-Trimethylen-chinolins (IV) am besten bei 0° mit 2 Mol. PCl₅ verrührt, 12 Stdn. bei dieser Temperatur gelassen, die braune, halb feste Masse mit wenig POCl₃ versetzt und 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Äther fällt dann eine dunkle, schmierige Masse, die nach mehrmaligem Zerreiben mit Äther in einem Gemisch von Aceton und Holzgeist gelöst und tropfenweise so lange mit Äther versetzt wird, wie das Ausfallende noch eine ganz feste Konsistenz hat. Die Menge des so erhaltenen, braun-gelben Chlorhydrats ist recht bedeutend (über 80% d. Th.); es ist aber nicht einheitlich und enthält neben dem Salz von IV noch, wie es scheint, Verbindungen, die aus dem Imidchlorid des Adipinsäure-dianilids nicht wie IV intramolekular, sondern durch Aufeinanderwirkung von mehreren Molekülen entstanden sind. Löst man nämlich das Salz in Wasser und fällt mit Ammoniak, so erhält man gelb-braune, unscharf schmelzende Flocken, die nach dem Trocknen, und Umkrystallisieren aus wenig Benzol nur knapp den dritten Teil als reine Verbindung IV zu fassen erlauben: der in den Mutterlaugen verbleibende Rest von unscharfem, niedrigem Schmelzpunkt macht den Eindruck eines Gemisches höhermolekularer Verbindungen.

Die tricyclische Base IV kommt aus Benzol in gelblich-braunen Krystallen vom Zers.-Pkt. 173° heraus.

0.1178 g Sbst.: 0.3593 g CO₂, 0.0668 g H₂O.

C₁₈H₁₆N₂. Ber. C 83.08, H 6.16. Gef. C 83.21, H 6.35.

Mit ätherischer Salzsäure gibt sie sofort eine feinkrystalline, gelbe Abscheidung des Chlorhydrats, das sich leicht in Alkohol löst, von 200° ab dunkel färbt und um 320° zersetzt.

0.1039 g Sbst.: 0.0508 g AgCl. — C₁₈H₁₇N₂Cl. Ber. Cl 11.97. Gef. Cl 12.19.

Pimelinsäure-dianilid, C₆H₅.NH.CO.[CH₂]₅.CO.NH.C₆H₅,

läßt eine „Chinolinsierung“ mit PCl₅ in ganz besonders einfacher Weise zu: man braucht es nur mit 2 Mol. PCl₅ bei Raum-Temperatur zu versetzen, ohne die einsetzende Erwärmung durch Kühlung zu mäßigen, 1 Stde. stehen zu lassen, die weitgehend verflüssigte Masse auf ein siedendes Wasserbad zu setzen, wobei sie sich nach einigen Minuten ganz verflüssigt, und weiter auf dem Wasserbade zu erwärmen: nach 20–30 Min. erstarrt plötzlich der Gefäßinhalt zu einer gelben Krystallmasse. Man kühlt ab, versetzt mit etwas Aceton, wobei scheinbar nur wenig in Lösung geht, und fügt tropfenweise Äther zu, bis die erzeugte Fällung anfängt, klebrig zu werden. Man saugt ab, wiederholt die Behandlung mit Aceton-Äther und erhält so mit 50% Ausbeute das hellgelbe, feinkrystalline Chlorhydrat von V.

0.1609 g Sbst.: 0.0746 g AgCl. — C₁₉H₁₉N₂Cl. Ber. Cl 11.43. Gef. Cl 11.50.

Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 247° (beim nochmaligen Umkrystallisieren aus Holzgeist bei 252°) und liefert beim Fällen seiner Pyridin-Lösung mit wäßrigem Ammoniak die feste zugehörige Base, die sich gut aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Schmp. 232°.

0.1087 g Sbst.: 0.3326 g CO₂, 0.0670 g H₂O.

C₁₀H₁₀N₂. Ber. C 83.21, H 6.56. Gef. C 83.48, H 6.90.

Die Verbindung läßt sich leicht in das bereits bekannte³⁾ *asymm.* Oktahydro-acridin (XI) verwandeln, wenn man es, ähnlich den kürzlich⁴⁾ beschriebenen 4-Anilino-Derivaten von Chinolinbasen, mit Alkohol und überschüssigem Natrium reduziert: man erhält bei der üblichen Aufarbeitung ein basisches Produkt, von dem unter 13 mm ein Teil bei 83–88° übergeht und Anilin darstellt, während der Rest bei 190–193° siedet, schnell erstarrt und den Schmp. (83°) und die Zusammensetzung von XI zeigt.

Um im Anilino-tetrahydro-acridin den Anilin-Rest hydrolytisch abzuspalten, muß man konz. HCl (3-fache Menge) 6 Stdn. bei 190–200° einwirken lassen: unter milderen Bedingungen ist die Reaktion unvollständig. Die klare, braune, grün fluoreszierende Flüssigkeit läßt beim Alkalisieren einen gelben Niederschlag ausfallen, dem man Anilin durch kurzes Behandeln mit Wasserdampf oder auch schon durch Auswaschen mit Wasser entziehen kann. Der getrocknete Rückstand läßt sich am besten durch Vakuum-Sublimation reinigen: unter 10 mm erhält man bei 360–370°, indem nur wenig zurückbleibt, eine von anorganischen Bestandteilen freie, gelbe Krystallmasse, die bis 360° nicht schmilzt, in alkohol. Lösung eine prachtvolle grüne Fluoreszenz zeigt, die erwartete Zusammensetzung C₁₃H₁₃ON besitzt, sich aber — wie aus der Darstellung schon hervorgeht — in Alkali nicht löst, so daß auf das Vorhandensein der Gruppen NH< und >CO im Mittelring (Formel VIII) geschlossen werden muß.

0.1015 g Sbst.: 0.2909 g CO₂, 0.0599 g H₂O.

C₁₃H₁₃ON. Ber. C 78.39, H 6.60. Gef. C 78.18, H 6.59.

In das Acridon selber geht dieses Tetrahydro-acridon mit Leichtigkeit und quantitativ über, wenn man es im CO₂-Strom über eine Schicht PbO-Bimsstein sublimiert (Schmp. des Sublimats 348°). Schließt man gleich eine Destillation über Zinkstaub an, so gelangt man mühelos zum Acridin (Schmp. 105°), das so letzten Endes aus Pimelinsäure und Anilin gewonnen wird. Daß die Verwendung von Anilin-Derivaten hier voraussichtlich ebenso mühelos eine Reihe von substituierten Acridinen zugänglich machen wird, ist bereits in der Einleitung angedeutet worden.

Sehr leicht gelingt es auch, vom Tetrahydro-acridon zum Tetrahydro-*ms*-chlor-acridin zu kommen: man versetzt das Ketoprodukt mit etwas POCl₃, dann mit 1.1 Mol. PCl₅, erwärmt im Ölbad auf 120–130° bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung (etwa 15 Min.), versetzt die braune, beim Erkalten fest werdende Masse mit Eiswasser und erhält beim Fällen der grünen Lösung mit Ammoniak die gechlorte Base IX als gelbes, bei 61–66° schmelzendes Krystallpulver, dessen Schmp. beim Umkrystallisieren aus Alkohol auf 68° steigt.

0.1226 g Sbst.: 0.3219 g CO₂, 0.0659 g H₂O.

C₁₃H₁₃NCl. Ber. C 71.89, H 5.53. Gef. C 71.63, H 6.02.

³⁾ Graebe, B. 16, 2828 [1883]; J. v. Braun, A. Petzold, A. Schultheiss, B. 56, 1347 [1923].

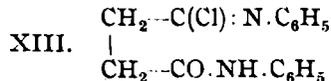
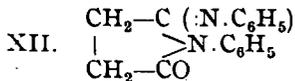
⁴⁾ B. 68, 3191 [1930].

Das Chlor des Tetrahydro-*ms*-chlor-acridins, das gegen Hydrolyse widerstandsfähiger als das Chlor des *ms*-Chlor-acridins ist, läßt sich bei energischer Einwirkung von primären und sekundären Aminen wie das Chlor des *ms*-Chlor-acridins gegen basische Reste austauschen. Erhitzt man die Verbindung z. B. mit überschüssigem Piperidin (4 Mol.) 12 Stdn. auf 160° und setzt zum braunen, klaren Bomben-Inhalt Wasser zu, so erhält man eine halb feste Fällung, die man ausäthert und dann, um das Umsetzungsprodukt von kleinen Mengen unveränderten Ausgangsmaterials zu befreien, der ätherischen Lösung mit verd. Essigsäure entzieht. Beim Alkalisich-machen fällt das *ms*-Piperidino-tetrahydro-acridin (X) als ein bald zu gelben Krystallen erstarrendes Öl aus. Schmp. nach dem Umlösen aus Holzgeist 112°.

2.590 mg Sbst.: 7.700 mg CO₂, 1.980 mg H₂O.

C₁₈H₂₂N₂. Ber. C 81.20, H 8.27. Gef. C 81.10, H 8.56.

Korksäure-dianilid, C₆H₅.NH.CO.(CH₂)₆.CO.NH.C₆H₅, und Bernstein-säure-dianilid, C₆H₅.NH.CO.(CH₂)₂.CO.NH.C₆H₅, lieferten, bei mehrfach wiederholten Versuchen, nach kürzerer und längerer Einwirkung von PCl₅, als wir die Reaktionsmasse mit Aceton und Äther oder mit Wasser behandelten, dickflüssige, nicht krystallisierende Produkte, aus denen nichts Einheitliches herauszuholen war; nur gelegentlich gelang es uns, aus der Bernsteinsäure-Verbindung eine sehr kleine Menge von Succin-anil auf der einen Seite und von einem schwach basischen Stoff vom Schmp. 138° und der Zusammensetzung C₁₆H₁₆ON₂ (Ber. C 76.80, H 5.60, N 11.20. Gef. C 76.86, H 6.00, N 11.22) auf der anderen Seite zu fassen, der seinem Verhalten nach als das cyclische Amidin XII



erscheint und sich wohl aus dem Mono-imidchlorid XIII gebildet haben dürfte.

o-Phenylen-diessigsäure-dianilid, C₆H₅.NH.CO.CH₂.(1)C₆H₄(2).CH₂.NH.CO.C₆H₅.

Das bis jetzt, wie es scheint, noch nicht beschriebene Anilid der *o*-Phenylen-diessigsäure kann leicht aus dem Säure-chlorid erhalten werden und schmilzt bei 230° (Ber. N 8.14. Gef. N 8.33). Man „chinolinisiert“ es am besten in der Weise, daß man es mit 2 Mol. PCl₅ unter Zusatz von 1 Mol. POCl₃ schnell verrührt, 1/2 Stde. auf siedendem Wasserbade erwärmt, die dunkelrote, noch einen kleinen Bodensatz enthaltende Flüssigkeit abkühlt, Äther zusetzt, die gefällte braune, harzige Masse in Alkohol löst und langsam Äther zufügt. Der nunmehr gefällte gelbe, flockige, kaum schmierige Niederschlag kann durch vorsichtiges Umlösen aus Aceton-Äther leicht in einen Brei von feinen, goldgelben Krystallen verwandelt werden, die sich bei 230° dunkel färben, etwas oberhalb 250° schmelzen und mit Pyridin und wäßrigem Ammoniak das freie 4-Anilino-*o*-phenylen-chinolylen-methan (VI) liefern. Die Verknüpfung der Phenylen- und Chinolylen-Hälfte findet hier mit Hilfe der zu N α-ständigen CH₂-Gruppe statt, während bei der Kondensation von *o*-Anilino-benzaldehyd bzw. Isatin mit α-Hydrindon die verbindende CH₂-Gruppe nach N β-ständig ist: es ist daher wohl zweckmäßig, die beiden Phenylen-chinolylen-methane als α- und β-Verbindung voneinander zu unterscheiden.

Das 4-Anilino-*o*-phenylen- α -chinolylen-methan, dessen Ausbeute beim richtigen Arbeiten fast 50% erreicht, schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei 242–244°.

0.1168 g Sbst.: 0.3650 g CO₂, 0.0558 g H₂O.

C₂₂H₁₆N₂. Ber. C 85.70, H 5.19. Gef. C 85.27, H 5.35.

Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol wird es gleich den anderen 4-Anilino-chinolininen unter Bildung von Anilin angegriffen; wir konnten aber einstweilen das daneben gebildete dickflüssige, nicht krystallisierende und nicht ohne Zersetzung destillierbare Hydrierungsprodukt nicht analysen-rein fassen.

Hexahydro-*o*-phenylen-diessigsäure-dianilid,
C₆H₅.NH.CO.CH₂.(1)C₆H₁₀(2).CH₂.CO.NH.C₆H₅.

Von der Hexahydro-*o*-phenylen-diessigsäure standen uns dank der Freundlichkeit von Hrn. Prof. W. Schrauth, dem wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten, die beiden raumisomeren Formen, die *cis*-Form (Schmp. 148–151°) und die *trans*-Form (Schmp. 161–163°) zur Verfügung. Beide lassen sich leicht in die Anilide verwandeln, wenn man sie mit Thionylchlorid behandelt, den Überschuß des letzteren im Vakuum absaugt und den Rückstand mit Anilin umsetzt. Beide sind in Alkohol auch in der Wärme kaum löslich und wurden durch Auskochen damit gereinigt: das Anilid der *cis*-Form schmilzt bei 289–290° (C₂₂H₂₆O₂N₂. Ber. N 8.0. Gef. N 8.4), das der *trans*-Form bei 291–295° (Ber. N 8.0. Gef. N 8.06), das Gemisch verflüssigt sich zwischen 282° und 288°. Gegen PCl₅ verhalten sich beide kaum verschieden: wenn man sie mit 2 Mol. davon vermischt, etwas POCl₃ zusetzt, nach eingetretener Verflüssigung $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, mit Äther fällt und die gelbe, schmierige Fällung mit Hilfe von Holzgeist-Äther reinigt, so erhält man in beiden Fällen in fast gleicher Ausbeute von etwa 30% (die auch der beim Adipinsäure-anilid erzielten Ausbeute nahekommt) gelbe Nadelchen eines gleich zusammengesetzten Chlorhydrats, die sich gleichmäßig von 275° ab dunkel färben und bei 291° schmelzen.

Verbindung aus der *cis*-Säure. 0.1538 g Sbst.: 0.0667 g AgCl.

C₂₂H₂₃N₂Cl. Ber. Cl 10.0. Gef. Cl 9.83.

Verbindung aus der *trans*-Säure. 0.1726 g Sbst.: 0.0723 g AgCl.

C₂₂H₂₃N₂Cl. Ber. Cl 10.0. Gef. Cl 10.36.

Aus beiden Chlorhydraten resultiert anscheinend auch die gleiche Base VII (4-Anilino-hexahydro-*o*-phenylen- α -chinolylen-methan); sie läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren und zeigt den Schmp. 204–206°, wenn man von der *cis*-Verbindung ausgeht:

0.1196 g Sbst.: 0.3672 g CO₂, 0.0764 g H₂O.

C₂₂H₂₂N₂. Ber. C 84.08, H 7.01. Gef. C 83.76, H 7.15,

und 203–205°, wenn man von der *trans*-Verbindung ausgeht:

0.1194 g Sbst.: 0.3676 g CO₂, 0.0757 g H₂O.

C₂₂H₂₂N₂. Ber. C 84.08, H 7.01. Gef. C 83.99, H 7.10.

Das Gemisch verflüssigt sich bei 202–203°. Es ist also kaum daran zu zweifeln, daß das Imidchlorid aus der *trans*-Säure beim Ringschluß zur *cis*-Verbindung isomerisiert wird und den einzigen, vom spannungs-theoretischen Standpunkt möglichen Ringkörper liefert.