

3. James Kenner und F. Sydney Statham: Zur Darstellung der 4-Alkyl- und -Aryl-chinoline.

(Eingegangen am 11. November 1935.)

Gelegentlich unserer Synthese des Apo-cinchens¹⁾ haben wir zeigen können, daß sich die Blaise-Mairesche Synthese von 4-Alkyl-chinolinen aus Arylaminen und Alkyl- β -chloräthyl-ketonen²⁾ auch bei 4-Arylderivaten anwenden läßt, wenngleich mit geringer Ausbeute. Nun haben wir gefunden, daß dieser Übelstand zum Teil durch Gebrauch der bei der Skraupschen Synthese wirksamen Oxydationsmittel behoben wird. Interessanterweise bestehen aber, wie aus dem Versuchs-Teil ersichtlich, beträchtliche Unterschiede zwischen den verschiedenen dadurch erzielten Ausbeuten. Offenbar beruht dies darauf, daß z. B., das Zinnchlorid nicht nur eine oxydierende, sondern auch eine kondensierende Wirkung ausübt; dieses Reagens und das ungefähr gleich wirkende Eisenchlorid sind ja dafür bekannt, daß sie die Reaktionen von Carbonylverbindungen fördern. Diese Betrachtung trifft wohl auch für die Skraupsche Synthese zu, war aber bis jetzt durch die in diesem Falle, selbst bei Anwendung von Nitro-benzol usw., erzielten günstigen Ausbeuten verdeckt geblieben.

Dieser Erfolg hat uns ermutigt, trotz der in dieser Beziehung negativ verlaufenen Versuche von Blaise und Maire (l. c.), Oxydationsmittel auch für die Synthese von 4-Alkyl-chinolinen zu benutzen, und zwar mit ähnlichem, wenn auch nicht so schlagendem Ergebnis. Erst nach Abschluß unserer Versuche fanden wir, daß der Gebrauch des Nitro-benzols in der neueren Patent-Literatur³⁾ schon empfohlen worden ist. Jedoch haben unsere vergleichenden Versuche erwiesen, daß sich auch in dieser Reihe die Verwendung anderer Mittel vorteilhafter gestaltet.

Die auf diese Weise verhältnismäßig leicht zugänglich gewordenen Körper hoffen wir näher zu studieren.

Beschreibung der Versuche.

α -Chloräthyl-2-naphthyl-keton.

Nach langsamer Zugabe von 13.3 g Aluminiumchlorid zu einer gekühlten Lösung von 12.8 g Naphthalin in 30 ccm Schwefelkohlenstoff wurde eine Lösung von 12.7 g β -Chlor-propionylchlorid in 30 ccm Schwefelkohlenstoff unter Kühlung allmählich zufließen gelassen. Nach fast sofort erfolgtem Gießen auf Eis, ließ man die abgetrennte, gut gewaschene und getrocknete Schwefelkohlenstoff-Lösung bei 15—20° verdampfen. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin (Sdp. 40—60°) schmolz das Keton bei 83°. Ausbeute 5.9 g.

16.80 mg Sbst.: 43.86 mg CO₂, 8.16 mg H₂O. — 28.32 mg Sbst.: 4.573 mg Cl (Vieböck).

C₁₃H₁₁OCl (234.5). Ber. C 71.4, H 5.0, Cl 16.2.

Gef. „ 71.2, „ 5.4, „ 16.1.

Nach 20 Min. langem Erhitzen mit dem 6-fachen Gewicht Kaliumhydroxyd auf 280° konnte aus der Schmelze eine Säure vom Schmp. 180—182° erhalten werden, die den Schmelzpunkt von reiner β -Naphthoesäure nicht

¹⁾ Journ chem. Soc. London 1935, 299.

²⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 3, 658, 667 [1908].

³⁾ Schering-Kahlbaum, Engl. Pat. 283577.

erniedrigte. Somit war das auf analoge Weise von Mayer und Müller⁴⁾ bereitete ölige Keton wahrscheinlich das α -Isomere.

Zur weiteren Charakterisierung stellten wir das 1-Phenyl-3- β -naphthyl-pyrazolin dar, indem wir das Keton in alkohol. Lösung mit Phenylhydrazin erwärmten. Gelbe Blättchen die, im Vergleich mit dem entsprechenden, von Mayer und Müller (l. c.) erhaltenen, bei 167—168° schmelzenden Körper, bei 181—182° schmolzen.

26.30 mg Sbst.: 2.4 ccm N (23°, 749 mm).

$C_{19}H_{18}N_2$ (272). Ber. N 10.3. Gef. N 10.4.

Aryl-chinoline.

Folgende Tabelle gibt die in verschiedenen Fällen erzielten Ausbeuten an 4-Aryl-chinolinen wieder. Die Herstellung erfolgte in der bereits geschilderten Weise unter Zusatz der angegebenen Menge des Oxydationsmittels.

Aryl:	ohne	Oxydationsmittel:			
		$C_6H_5 \cdot NO_2$ (1 Mol.)	As_2O_3 ($\frac{1}{2}$ Mol.)	$SnCl_4 + 8H_2O$ (1 Mol.)	$FeCl_3 + 6H_2O$ (2 Mol.)
Phenyl.....	10	—	—	52.6	—
p-Tolyl.....	7	9	14	36.6	44.6
2-Methoxy-5-methyl-phenyl).....	5	—	—	37.5	—
β -Naphthyl.....	—	—	—	41	—

Alkyl- β -chloräthyl-ketone.

Das Schering-Kahlbaum geschützte Verfahren⁵⁾ zur Darstellung der Alkyl- β -chloräthyl-ketone gestaltete sich bequemer, wenn man Äthylen bei 0—5° unter heftigem Rühren in das vorher bei 0° bereitete Gemisch von Aluminiumchlorid und Säure-chlorid einleitete. Bei Verwendung von Acetyl-, Propionyl-, n-Butyryl- und n-Valerylchlorid waren die betreffenden prozentualen Ausbeuten an reinem Keton 53, 50, 70 und 74%.

4-Alkyl-chinoline.

Die unter verschiedenen Umständen nach dem schon im allgemeinen angedeuteten Verfahren erzielten prozentualen Ausbeuten an den Pikraten der betreffenden Basen sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Alkyl	$C_6H_5 \cdot NO_2$ (1 Mol.) (Sch.-K.)	Oxydationsmittel:		
		$SnCl_4$ (1 Mol.)	$SnCl_4 + 8H_2O$ (1 Mol.)	$FeCl_3 + 6H_2O$ (2 Mol.)
Methyl.....	28	21	40	35—40
Äthyl.....	20	—	40	—
n-Propyl.....	25	—	40	—
n-Butyl.....	28	—	40	—

4-Äthyl-chinolin-Pikrat: Nadeln, Schmp. 200° (unt. Zers.).

22.10 mg Sbst.: 42.98 mg CO_2 , 7.60 mg H_2O . — 19.92 mg Sbst.: 2.51 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{11}H_{11}N, C_4H_5O, N_2$ (386). Ber. C 52.8, H 3.6, N 14.5.

Gef. „ 53.0, „ 3.8, „ 14.5.

⁴⁾ B. 60, 2281 [1927].

⁵⁾ Engl. Pat. 282412.

4-*n*-Propyl-chinolin-Pikrat: Nadeln, Schmp. 205° (unt. Zers.).
26.47 mg Sbst.: 52.31 mg CO₂, 9.24 mg H₂O. — 17.30 mg Sbst.: 2.15 ccm N (21°, 738 mm).

C₁₃H₁₃N, C₆H₅O₇N₃ (400). Ber. C 54.0, H 4.0, N 14.0.
Gef. „ 53.9, „ 3.9, „ 14.0.

4-*n*-Butyl-chinolin-Pikrat: Nadeln, Schmp. 185—189° (unt. Zers.).
24.56 mg Sbst.: 49.37 mg CO₂, 9.74 mg H₂O. — 19.72 mg Sbst.: 2.36 ccm N (21°, 738 mm).

C₁₃H₁₅N, C₆H₅O₇N₃ (414). Ber. C 55.1, H 4.3, N 13.5.
Gef. „ 54.8, „ 4.4, „ 13.5.

College of Technology, Manchester.

4. I. N. Nasarow: Dehydratation von Methyl-di-*tert.*-butyl-carbinol. Spaltung und Isomerisation von Di-*tert.*-butyl-äthylen.

[Aus d. Institut für organ. Chem. d. Akad. d. Wissensch. d. U. d. S. S. R.]
(Eingegangen am 30. Oktober 1935.)

Bei der Dehydratation von Di-*tert.*-alkyl-carbinolen mittels 1-Chlor- oder 1-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(4) findet Spaltung des Carbinol-Moleküls an der Bindungsstelle des tertiären Radikals statt¹⁾. Wenn man aber diese Carbinole unter milderer Bedingungen dehydratisiert, so kann man die Spaltung des Alkohol-Moleküls vermeiden und „normale“ Äthylen-Kohlenwasserstoffe erhalten. Diese letzteren spalten sich bei der Einwirkung von 1-Halogen-naphthalin-sulfonsäure-(4) in dieselben niederen Äthylen-Kohlenwasserstoffe, zu denen auch die Carbinol-Spaltung führt.

Leider war in keinem der bisherigen Fälle die Struktur dieser „normalen“ Äthylen-Kohlenwasserstoffe bekannt, so daß man nicht über ihren Einfluß auf den Spaltungs-Vorgang urteilen konnte. Es war nur anzunehmen, daß die Hauptmasse der „normalen“ Dehydratations-Produkte der Di-*tert.*-alkyl-carbinole, R₃C.CH(OH).CR₂ die Struktur R₃C.CR:CR₂ besitzt. Die vorhandenen Angaben sprechen jedoch mit Bestimmtheit dafür, daß die Reaktion niemals nur in einer Richtung verläuft, sondern daß stets komplizierte Gemische verschiedener Isomeren entstehen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Spaltung von ein tertiäres Radikal enthaltenden Äthylen-Kohlenwasserstoffen bestimmter Struktur zu untersuchen. Als erster solcher Äthylen-Kohlenwasserstoff wurde das *asymm.* Di-*tert.*-butyl-äthylen gewählt, das nach Whitmore und Laughlin²⁾ bei der Dehydratation von Methyl-di-*tert.*-butyl-carbinol mittels β-Naphthalin-sulfonsäure mit ungefähr 90% Ausbeute erhalten wird. Irgend eine Spaltung dieses Kohlenwasserstoffs haben die Verfasser unter ihren Reaktionsbedingungen nicht beobachtet.

Ich dehydratisierte dasselbe Carbinol durch Destillation mit Jod und stellte gleichfalls fest, daß dabei nur die normale Dehydratation stattfindet und Äthylen-Kohlenwasserstoffe mit den von Whitmore und Laughlin gegebenen physikalischen Konstanten entstehen.

¹⁾ Whitmore u. Stahly, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4153 [1933]; I. N. Nasarow, Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. **2**, 82 [1934], **3**, 609 [1934].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3732 [1933].