

Erwärmt man das Dibromid mit der alkohol. Lösung von 1 Mol. Malonester und 2 At. Natrium bis zur neutralen Reaktion, so erhält man ein ganz wenig Halogen enthaltendes Öl, das beim Destillieren nur eine kleine Menge Malonester liefert. Vom Rest geht unter 12 mm die Hälfte (A) bei 160—170°, die zweite Hälfte bis gegen 300° (B) über. Beide sind ganz schwach Br-haltig. B verdankt seine Entstehung offenbar der extramolekularen Umsetzung des Malonesters mit dem Dibromid. A, dessen Sdp. dem zu erwartenden Sdp. von XXIII entsprach und dessen Menge 30% d. Th. beträgt, wurde durch 10-stdg. Erhitzen mit Diäthylamin auf 100° fast bromfrei gemacht — der Sdp. lag dann bei 155—160°/12 mm — und erwies sich als rein.

0.0321 g Sbst.: 0.0777 g CO₂, 0.0248 g H₂O.

C₁₄H₂₂O₂. Ber. C 66.10, H 8.72. Gef. C 66.01, H 8.64.

Beim Verseifen mit konz. KOH entstand die zugehörige Dicarbonsäure als ein dickes Öl, das sich mit Äther-Petroläther leicht in ein bei 189—190° unter Aufschäumen schmelzendes Pulver verwandeln ließ. Destilliert man die Dicarbonsäure im Vak., so geht sie unter CO₂-Abgabe in die flüssige Monocarbonsäure XXIV über, die sich beim nochmaligen Überdestillieren farblos bei 150—152°/13 mm verflüchtigt.

0.0283 g Sbst.: 0.0728 g CO₂, 0.0234 g H₂O.

C₉H₁₄O₂. Ber. C 70.08, H 9.16. Gef. C 70.16, H 9.25.

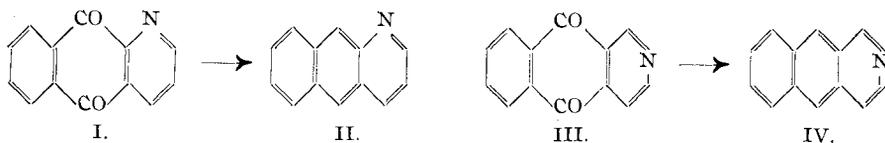
Die Verbindung, deren Dichte (d_4^{20}) 1.0603 beträgt, erstarrt auch bei längerem Verweilen in Eis nicht. Auf ihre Derivate und ihren zur endgültigen Klärung der Konstitution notwendigen Abbau werden wir in einer späteren Mitteilung zurückkommen.

304. Julius v. Braun und Johannes Nelles: Synthese von Anthrapyridinen (Azanthracenen).

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

(Eingeht am 19. Juli 1937.)

Zu dem α - und β -Anthrapyridin-chinon (I und III) und von da zu den zwei Anthrapyridinen (II und IV), für die in letzter Zeit der zweckmäßiger Name „Azanthracene“ vorgeschlagen worden ist, kann man bekanntlich, wie vor Jahren von Philipps¹⁾ gezeigt worden ist, vom Chinolinsäure- bzw. Cinchomeronsäure-anhydrid durch Umsetzung mit Benzol in Gegenwart

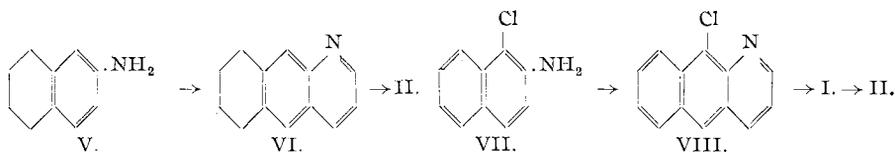


von AlCl₃ und dann mit Schwefelsäure kommen; die Ausbeuten sind aber schlecht, der Weg ist mühsam und II wird dabei überdies nur, wie sich später zeigte²⁾, in ganz unreiner Form gefaßt. Für I bzw. II wurden dann im Laufe

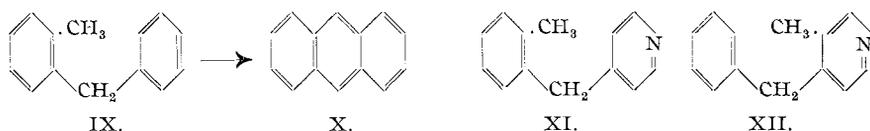
¹⁾ B. **27**, 1923 [1894]; **28**, 1658 [1895].

²⁾ B. **55**, 1710 [1922].

der folgenden Jahre zwei neue Wege erschlossen: J. v. Braun und H. Gruber²⁾ konnten zeigen, daß die Anwendung der Skraupschen Reaktion auf *ar*- β -Tetralylamin (V) teils zum angulären, teils zum linearen Produkt VI führt,



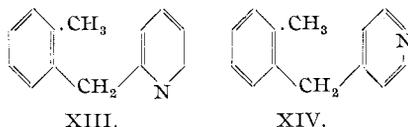
das sich recht glatt aus dem Gemisch isolieren und dann dehydrieren läßt, und im Ludwigshafener Hauptlaboratorium der I.-G. wurde festgestellt³⁾, daß sich aus Chlor-naphthylamin (VII) nach Skraup recht glatt das gechlorte α -Azanthracen VIII bildet, das zu I oxydiert und u. U. weiter zu II reduziert werden kann.



Eine Möglichkeit, auch die Verbindungen der β -Reihe zugänglich zu machen, schien uns durch Übertragung der bekannten thermischen Veränderung des *o*-Tolyl-phenyl-methans (IX) auf die Pyridinreihe gegeben: wie das *o*-methylierte Diphenylmethan unter Wasserstoff-Abgabe sich in Anthracen (X) verwandelt, so war es denkbar, daß der Ersatz des einen oder anderen Benzolkerns in IX durch den Pyridinkern ein tricyclisches, N-haltiges Gebilde erzeugen würde, und dieses mußte dann bei Verwendung von XI oder XII als Ausgangsmaterial β -Azanthracen sein.

α - und γ -Benzyl-pyridin sind bekanntlich aus Pyridinchlorbenzylat unschwer zugänglich⁴⁾, und es ist wahrscheinlich, daß es gelingen wird, XII aus β -Methyl-pyridin zu fassen; sicher wird aber seine Reinisolierung aus dem Gemisch der gleichzeitig entstehenden isomeren Verbindungen nicht einfach sein. Mit Rücksicht darauf und vor allem auf die Schwerzugänglichkeit des β -Methyl-pyridins selber, wählten wir XI als Ausgangsmaterial und stellten folgendes fest.

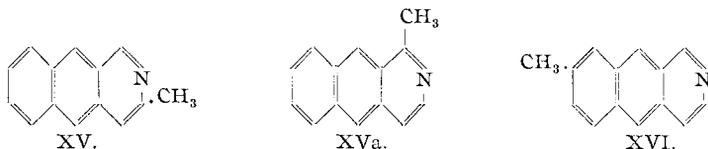
Das Anlagerungsprodukt von *o*-Xyllylchlorid oder -bromid an Pyridin liefert beim Erhitzen mit einer Spur Kupfer ein basisches Produkt, das mit Pikrinsäure in zwei Bestandteile $C_{13}H_{14}N$ zerlegt werden kann. Sie entsprechen zweifellos dem α - und γ -Benzyl-pyridin (XIII und XIV), denn wenn man das Gemisch in geeigneter Weise (vergl. den Versuchsteil) dehydriert, so erhält man ein Gemisch von α - und β -Azanthracen, aus welchem namentlich die von uns gesuchte β -Verbindung (IV), die die schwerer lösliche ist, leicht herausgearbeitet werden kann.



³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 613628.

⁴⁾ Tschitschibabin, C. **1916** II, 146; La Forge, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2484 [1928]; J. v. Braun u. W. Pinkernelle, B. **64**, 1871 [1931].

Wir haben nun weiter festgestellt, daß der von uns gewählte Weg auch für die Gewinnung von Homologen des β -Azanthracens geeignet ist. Verwendet man statt der Kombination *o*-Xylylchlorid + Pyridin die Kombination *o*-Xylylchlorid + α -Picolin, so erhält man ein Basengemisch $C_{14}H_{15}N$, das wiederum in zwei isomere Basen trennbar ist; das durch Dehydrierung daraus entstehende Basengemisch $C_{14}H_{11}N$ (theoretisch ist die Bildung von 3 isomeren Dehydrierungsprodukten möglich) gestattet, das schwerlösliche zu isolieren, dem aus Analogie zur Pyridin-Xylyl-Reihe vermutlich Formel XV oder XVa zukommt.



Und wenn man andererseits die Kombination 1.3-Dimethyl-4-chlor-methyl-benzol + Pyridin wählt und die — nicht ganz einheitliche — Base $C_{14}H_{15}N$ dehydriert, gelangt man zu einem auch nach $C_{14}H_{11}N$ zusammengesetzten Gemisch von Basen, dessen schwerlösliche und dank dieser Eigenschaft in einheitlicher Form isolierbare Komponente vermutlich nach XVI gebaut ist.

Wir haben schließlich — abgesehen von Versuchen mit dem Isochinolin, von denen in der nachfolgenden Abhandlung die Rede ist — noch das kürzlich von uns beschriebene 1.3-Dimethyl-4.6-dichlormethyl-benzol⁵⁾ untersucht und uns vorläufig überzeugt, daß es, wie zu erwarten war, doppelseitig mit Pyridin reagiert. Das Gemisch der erhaltenen Diamine, von denen theoretisch 3 möglich sind, ließ sich allerdings noch nicht in Einzelindividuen auflösen, ebenso wenig war uns das bis jetzt bei dem Produkt der Dehydrierung möglich.

Beschreibung der Versuche.

Pyridin und *o*-Xylylchlorid.

Beim Erwärmen des *o*-Xylylchlorids mit Pyridin, das man in kleinem Überschuß (1.3 Mol) verwendet, auf dem Wasserbade, erfolgt bald eine Trübung und Umwandlung in eine feste Masse des quartären Produktes, das nach dem Umlösen aus Methanol-Äther bei 183° schmilzt. Mit *o*-Xylylbromid ist die Reaktion so energisch, daß man zeitweise mit Eis kühlen muß. Man setzt eine Spur Kupferpulver zu, erhitzt am Steigrohr 5 Stdn. auf 250°, erwärmt die braune Masse, die nach dem Erkalten halbfest ist, mit verd. Salzsäure, schüttelt mit Methylenchlorid gut durch, trennt dieses, in dem sich nicht allzu viel einer dunklen, zähen Masse befindet, ab und fällt die saure Lösung mit Alkali. Das abgeschiedene dunkle, basische Öl liefert beim Destillieren zuerst etwas Pyridin, dann folgt bei 150—160°/16 mm (Hauptmenge um 156°) die Hauptfraktion (A), und es hinterbleibt ein dickes Öl, das fast restlos, rötlich gefärbt bei 190—195°/0.4 mm übergeht, zwei Xylylreste im Pyridinmolekül enthält:

0.0381 g Sbst.: 1.68 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{21}H_{21}N$. Ber. N 4.87. Gef. N 5.06.

⁵⁾ B. 67, 1094 [1934].

uneinheitlich schmelzende Derivate liefert und wie das Dibenzyl-pyridin⁶⁾ höchstwahrscheinlich ein Gemisch der α, α' - und α, γ -Verbindung darstellt. Die Ausbeute beträgt etwa 13 g aus 100 g *o*-Xylylchlorid. Viel größer ist die Ausbeute an A (45—50% d. Th.), das nach nochmaligem Destillieren fast farblos übergeht und die erwartete Zusammensetzung des Monoxylyl-pyridins besitzt.

0.0298 g Sbst.: 1.97 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{13}H_{13}N$. Ber. N 7.65. Gef. N 7.67.

Mit Pikrinsäure in Äther liefert das Produkt ein bei 115—128° schmelzendes Pikrat, das durch mühsames Umkrystallisieren aus Methanol zwei Bestandteile zu isolieren gestattet: ein in geringerer Menge entstehendes, leichter lösliches Salz, dessen Schmp. nach wiederholtem Umlösen aus Methanol sich auf 156—158° einstellt und das in Würfeln krystallisiert

4.924 mg Sbst.: 0.575 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{19}H_{16}O_7N_4$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.65.

und ein schwerer lösliches, das aus Methanol in Nadeln herauskommt, in weit größerer Menge vertreten ist, und dessen Schmp. den Endwert 136—138° erreicht.

0.0305 g Sbst.: 3.48 ccm N (18°, 767 mm).

$C_{19}H_{16}O_7N_4$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.51.

Der Misch-Schmelzpunkt der beiden Pikrate, von denen das tiefer schmelzende aus unten ersichtlichen Gründen dem γ -Xylyl-, das höher schmelzende dem α -Xylyl-pyridin entsprechen dürfte, liegt bei 115—128°.

Das Durchleiten des Basengemisches durch ein auf mittlere Rotglut erhitztes leeres, oder mit Bimsstein oder Bimsstein-Bleioxyd gefülltes Rohr bewirkt zwar eine H-Abspaltung und Umwandlung in das feste Azanthracen-Gemisch, aber der Umfang dieser Umwandlung ist nur sehr gering: die Tendenz zum Ringschluß ist offenbar geringer als beim *o*-Tolyl-phenylmethan. Auch Erhitzen mit Schwefel erweist sich unzweckmäßig, wohl aber kommt man zu einem guten Ergebnis, wenn man das Durchleiten im N_2 -Strom in einem auf einer Strecke von etwa 30 cm mit Cu-Spänen gefüllten und auf 580—590° erhitzten Rohr vornimmt. Wenn man dem halbfesten, braungelben Destillat den festen Bestandteil (A) durch Zerreiben mit wenig Äther entzieht und mit dem flüssigen Teil die Destillation wiederholt, gelingt es bequem, ein Azanthracengemisch zu isolieren, dessen Hauptbestandteil die β -Verbindung ist. A und das halbfeste Produkt der zweiten Destillation werden zu diesem Zweck auf Ton gepreßt und der feste Rückstand, der bei 120—145° schmilzt und etwa 50% des Ausgangsmaterials bildet, 2-mal aus möglichst wenig Methanol umkrystallisiert. Die Hauptmenge (B) wird so in gelblichen Blättchen vom Schmp. 169—171° gewonnen. Die methanolischen Mutterlaugen und der ätherische Auszug des Tons werden vereinigt und der Inhalt destilliert. Dabei geht nach einem Vorlauf bis 170°, von 170° bis über 200°/16 mm), einen schmierigen Rückstand hinterlassend, ein zum größten Teil erstarrendes Öl über. Man preßt auf Ton und bearbeitet wieder mit Methanol, wobei man als schwerer löslichen Teil nochmals in erheblicher Menge B gewinnt. Aus den Methanol-Mutterlaugen isoliert man durch vorsichtiges Eindunsten und langsames Krystallisieren eine tiefer (um 115°) schmelzende Base (C).

⁶⁾ vergl. J. v. Braun u. W. Pinkernelle, B. 64, 1871 [1931].

C, das in weit geringerer Menge als B vertreten zu sein scheint, erweist sich trotz gelber Farbe mit dem α -Azanthracen (Schmp. 114⁰) identisch. Wir charakterisierten es durch das Chlorhydrat (Schmp. 196⁰), Jodmethylat (Schmp. 225⁰) und das leicht aus ihm mit der berechneten Menge Chromsäure zu fassende Chinon (Schmp. 279⁰). Es verdankt seine Entstehung offenbar demjenigen Xylyl-pyridin, das in dem oben beschriebenen Gemisch der Xylyl-pyridine in kleinerer Menge vertreten ist, und das ist dasjenige, dessen Pikrat bei 156—158⁰ schmilzt und dessen Konstitution als α -Verbindung damit festgelegt ist.

Die reichlicher vertretene γ -Xylyl-pyridinbase mit ihrem bei 136—138⁰ schmelzendem Pikrat ist als die Muttersubstanz des β -Azanthracens anzusehen, als welches sich B erweist. Die Base, deren Schmp. mit dem von Philipps (l. c.) angegebenen fast übereinstimmt, ließ sich leicht durch Derivate charakterisieren.

Das Chlorhydrat krystallisiert aus mit etwas Äther versetztem Alkohol in warzenförmigen Krystallen vom Schmp. 235⁰.

8.705 mg Sbst.: 5.89 mg AgCl.

$C_{13}H_{10}NCl$. Ber. Cl 16.45. Gef. Cl 16.75.

Das sich leicht bildende Jodmethylat ist in kaltem Wasser schwer löslich und zeigt den Schmp. 255⁰.

7.698 mg Sbst.: 5.560 mg AgJ.

$C_{14}H_{12}NJ$. Ber. J 39.54. Gef. J 39.04.

Das Pikrat fällt in Äther fest aus und schmilzt nach dem Auskochen mit Alkohol bei 248—250⁰.

4.738 mg Sbst.: 0.557 ccm N.

$C_{19}H_{12}O_7N_4$. Ber. N 13.73. Gef. N 13.65.

Das Chinon wurde durch Oxydation der Base in Eisessig mit CrO_3 , Sublimation der mit Wasser entstehenden hellbraunen Fällung, Verküpen des gelben Sublimats mit Hyposulfit, Behandeln der roten Küpenlösung (nach dem Filtrieren) mit Luft und nochmaliges Sublimieren der graugelben Fällung erhalten. Gelbe Nadeln, die bei 189—190⁰, also höher als Philipps (a. a. O.) angibt (179⁰), schmelzen.

4.490 mg Sbst.: 12.34 mg CO_2 , 1.44 mg H_2O .

$C_{13}H_7O_2N$. Ber. C 74.63, H 3.37. Gef. C 74.96, H 3.59.

Behandelt man das β -Azanthracen mit Zinn und Salzsäure, so nimmt es wie die α -Verbindung im N-Ring 4 H auf. Die Tetrahydrobase verflüchtigt sich nach dem Alkalisichmachen, wenn auch langsam, mit Wasserdampf, ist fest und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wäbr. Methanol bei 147⁰.

4.035 mg Sbst.: 12.57 mg CO_2 , 2.52 mg H_2O .

$C_{13}H_{13}N$. Ber. C 85.20, H 7.15. Gef. C 84.96, H 6.99.

α -Picolin und *o*-Xylylchlorid.

Die Vereinigung der Komponenten verläuft hier viel träger als beim Pyridin und muß bei 100⁰ mehrere Stdn. fortgesetzt werden, bis die Masse fest wird. Das mit Alkohol-Äther gereinigte farblose quartäre Produkt schmilzt bei 154—156⁰. — Das wie vorhin in Gegenwart von ganz wenig Cu durchgeführte Erhitzen und die gleiche weitere Aufarbeitung liefern ein basisches Öl, das beim Destillieren etwas Picolin, dann in 40-proz. Ausbeute bei 157⁰ bis

165° eine farblose, leichtbewegliche Fraktion ergibt (A). Der Rückstand ist minimal, so daß beim α -Picolin die Xylylierung — genau wie die in der folgenden Abhandlung beschriebene Benzylierung — über den einmaligen Eintritt des Aralkylrestes kaum hinausgeht. A, das sehr genau der Zusammensetzung $C_{14}H_{15}N$ entspricht,

0.0343 g Sbst.: 0.1073 g CO_2 , 0.0235 g H_2O .

$C_{14}H_{15}N$. Ber. C 85.24, H 7.66. Gef. C 85.32, H 7.67.

ist nicht homogen und läßt sich über die Pikrate in die erwarteten zwei Bestandteile trennen: das in Äther gefällte Rohpikrat vom Schmp. 118—122° liefert beim Behandeln mit Äthylalkohol einen schwerer löslichen Teil, der aus Alkohol in dicken, derben Nadeln herauskommt und dessen Schmp. bei 2-maligem Umlösen auf 145° steigt, um dann konstant zu bleiben ($C_{20}H_{18}O_7N_4$. Ber. N 13.15. Gef. N 13.01), und einen leichter löslichen Teil, der nach dem Einengen der Lösung in dünnen, verfilzten Nadeln vom konstant bleibenden Schmp. 148—149° herauskommt ($C_{20}H_{18}O_7N_4$. Ber. N 13.15. Gef. N 12.96). Der Misch-Schmp. der beiden Pikrate liegt bei 118—123°, die Mengen sind annähernd gleich. Dehydriert man das Basengemisch in der vorhin beschriebenen Weise bei 580° in Gegenwart von Cu, so erhält man ein halbfestes, braunes Destillat. Es hinterläßt nach dem Aufstreichen auf Ton ein bräunliches Pulver, das unscharf bei 110—160° schmilzt und nach 2-maligem Umkrystallisieren in gelbe Blättchen vom Schmp. 175—183° übergeht, der sich dann nicht mehr ändert.

4.524 mg Sbst.: 14.45 mg CO_2 , 2.31 mg H_2O .

$C_{14}H_{11}N$. Ber. C 87.00, H 5.75. Gef. C 87.09, H 5.71.

Wie schon eingangs erwähnt, läßt die Analogie mit der Pyridinreihe den Schluß zu, daß sich das Dehydrierungsprodukt vom γ -Xylyl-picolin ableitet; der nicht ganz scharfe Schmp. weist darauf hin, daß in ihm die beiden Isomeren XV und XVa vertreten sind.

Pyridin und 1.3-Dimethyl-4-chlormethyl-benzol.

Pyridin und 1.3-Dimethyl-4-chlormethyl-benzol, das sich leicht in reiner Form aus *m*-Xylol gewinnen läßt⁷⁾, setzen sich miteinander schnell zu einer dickölgigen quartären Verbindung um. Das nachfolgende Erhitzen mit Cu liefert ein basisches Produkt, das nach dem Abtreiben des Vorlaufs bei 168—178°/16 mm (Hauptmenge 170—175°) übergeht (Ausb. etwa 40%). Der Rückstand ist bedeutender als im vorstehenden α -Picolinversuch.

Das analytisch reine Reaktionsprodukt

0.0334 g Sbst.: 0.1040 g CO_2 , 0.0222 g H_2O .

$C_{14}H_{15}N$. Ber. C 85.24, H 7.66. Gef. C 84.92, H 7.44.

st, wie in analogen Fällen, ein Isomerengemisch (Schmp. des Pikrats 170—174°, nach Erweichen von 150° ab). Die Destillation über Cu bei 580° ergibt eine halbfeste Masse, aus der wir durch Aufstreichen auf Ton und Umkrystallisieren aus Ligroin eine in gelben Blättchen krystallisierende einheitliche Base vom Schmp. 178—180° isolieren konnten (Misch-Schmp. mit IV 155—162°).

4.181 mg Sbst.: 13.33 mg CO_2 , 2.193 mg H_2O .

$C_{14}H_{11}N$. Ber. C 87.00, H 5.75. Gef. C 86.95, H 5.86.

⁷⁾ J. v. Braun u. J. Nelles, B. **67**, 1094 [1934].

Das gelbe Chlorhydrat erweist sich auch als einheitlich (Schmp. 244—245°, Mischprobe mit dem ähnlich schmelzenden HCl-Salz von IV 210—223°):

8.724 mg Sbst.: 5.40 mg AgCl.

$C_{14}H_{12}NCl$. Ber. Cl 15.45. Gef. Cl 15.31.

Die Konstitution wird vermutlich am besten, wie in der Einleitung bemerkt, durch Formel XVI ausgedrückt.

Pyridin und 1.3-Dimethyl-4.6-dichlormethyl-benzol

reagieren miteinander nach dem Anwärmen sehr stürmisch, so daß zeitweilige Kühlung notwendig ist. Umfällen des glasartigen Reaktionsproduktes mit Alkohol-Äther liefert die quartäre Verbindung in sehr hygroskopischer Form. Erhitzen auf 250° und übliche Aufarbeitung ergeben mit 40% Ausbeute ein rotgelbes, zähes Öl, das unter 0.2 mm nach einem kleinen Vorlauf bei 240—260°, dann bis gegen 280° übergeht und dessen Redestillieren unter 0.1 mm die Hauptmenge (70%) bei 205—220° siedend liefert. Das Produkt stellt ein gelbes, schwach grün fluoreszierendes Öl von der erwarteten Zusammensetzung dar.

0.0331 g Sbst.: 0.1006 g CO₂, 0.0197 g H₂O.

$C_{20}H_{20}N_2$. Ber. C 83.28, H 7.01. Gef. C 82.88, H 6.66.

Es erstarrt beim Stehenlassen vollständig zu einer sehr unscharf schmelzenden festen Masse, die sich weder durch Behandlung mit Benzol, noch mit Methanol, sehr unvollständig mit Hilfe von Petroläther in Einzelindividuen zerlegen ließ. Beim Auskochen mit Petroläther geht neben etwas Öl eine bei 93—115° schmelzende Base in Lösung, während der Rückstand, der etwas über 100° schmilzt, durch 5-maliges Umkrystallisieren aus Ligroin seinen Schmp. allmählich auf 142° erhöht, um dann unverändert zu bleiben (A).

4.186 mg Sbst.: 12.80 mg CO₂, 2.63 mg H₂O.

$C_{26}H_{20}N_2$. Ber. C 83.28, H 7.01. Gef. C 83.40, H 7.03.

Man erhält aber A bei dieser Reinigung in so geringer Ausbeute, daß die Menge zum Studium des Verhaltens bei der Dehydrierung einstweilen nicht ausreichte. Führt man die Dehydrierung mit der Gesamtbasis durch, so gestalten sich die Verhältnisse sehr unübersichtlich, da in dem festen Ausgangsmaterial sicher 3 Isomere enthalten sind, und im Produkt der vollständigen (zweiseitigen) und partiellen (einseitigen) Dehydrierung sich möglicherweise sechs Stoffe vorfinden können. Wir konnten daher einstweilen ein wohlcharakterisiertes einheitliches Umformungsprodukt nicht fassen, hoffen aber, daß es uns im Laufe der Zeit gelingen wird, diese nicht leichte, aber reizvolle Aufgabe zu lösen.