

138. Paul Baumgarten und Martin Riedel: Über die Umsetzung von Carbazol mit Malonsäureestern zu 1.9-Malonyl-carbazolen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

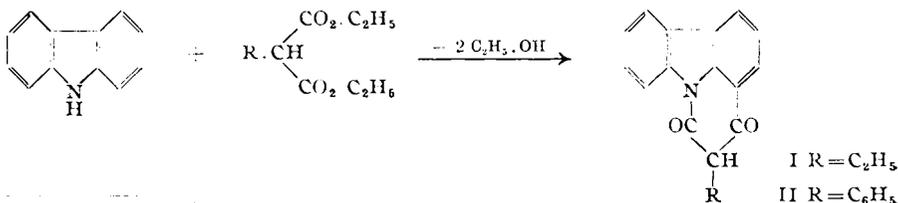
(Eingegangen am 13. Juli 1942.)

In der Hitze-Zersetzung von Malonsäure-aryl-amiden bzw. in der thermischen Kondensation von Arylaminen mit Estern¹⁾ oder dem Amid²⁾ von Malonsäure und ihren Derivaten besitzen wir eine einfache Synthese von 2.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolinen, von Verbindungen, die auch als 2.4-Dioxy-chinoline angesprochen werden können. Allerdings ließ sich das unsubstituierte 2.4-Dioxy-chinolin selbst nach diesen Methoden nicht herstellen, wie im Zuge der vorliegenden Arbeit durchgeführte Versuche erneut bestätigten. Weder die thermische Kondensation von Anilin mit Malonsäureäthylester unter verschiedensten Bedingungen, auch in Gegenwart hochsiedender Lösungsmittel, wie Nitrobenzol, Paraffinöl oder *n*-Dodecylalkohol, oder unter Mitwirkung von Natriumalkoholat, noch die unter entsprechenden Bedingungen vorgenommene Hitze-Zersetzung des Malondianilids³⁾ führte zum Ziel. Sonst aber reagiert Anilin mit den verschiedenen Alkyl- oder Aryl-malonsäureestern unter Bildung von in 3-Stellung substituierten 2.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolinen, ebenso wie der unsubstituierte Malonester mit *N*- oder Kern-Derivaten des Anilins entsprechend substituierte 2.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoline bildet, wofür später auch von anderer Seite⁴⁾ weitere Beispiele geliefert worden sind.

Ausgehend von der verhältnismäßig großen Reaktionsfähigkeit sekundärer aromatischer Amine, wie *N*-Methyl-anilin⁵⁾ und Diphenylamin⁶⁾, mit Malonester, wurden auch sekundäre Amine mit cyclisch gebundener Iminogruppe, Indol und Carbazol, auf ihre Kondensationsfähigkeit mit Malonestern untersucht.

Indol erwies sich als reaktionsunfähig. Eine Umsetzung erfolgte weder mit Malonester noch mit Äthyl-malonester.

Dagegen konnte bei Carbazol innerhalb gewisser Grenzen eine Eignung zur Kondensation festgestellt werden. Zwar reagiert es ähnlich wie Anilin nicht mit dem unsubstituierten Malonester, auch nicht mit Malondiamid oder Malonylchlorid, sondern nur mit den Alkyl- oder Aryl-Derivaten, wie Äthyl-malonester oder Phenyl-malonester:



¹⁾ P. Baumgarten u. W. Kargel, B. **60**, 832 [1927].

²⁾ P. Baumgarten u. I. G. Farbenindustrie A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 512720 (C. **1931** I, 1173).

³⁾ Betreffs Einzelheiten vergl. M. Riedel, Dissertat. Berlin 1940 (D 11).

⁴⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 505798 (C. **1931** I, 2679); Franz. Pat. 672625 (C. **1930** I, 1703); H. Waldmann, Journ. prakt. Chem. [2] **147**, 321 [1937].

⁵⁾ Waldmann, l. c.

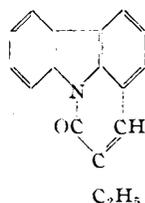
⁶⁾ Gelegentlich der vorliegenden Untersuchungen gefunden und im Versuchs-Teil der Arbeit beschrieben.

Die in dieser Weise leicht zu erhaltenden 1.9-Malonyl-carbazole bieten insofern ein gewisses Interesse, als das in ihnen vorliegende Ringsystem in teilweise hydrierter Form einen Teil der Alkaloide Strychnin und Brucin ausmacht.

Das Unvermögen des Carbazols, sich mit Malonester umzusetzen, im Vergleich zu der leichten Reaktionsfähigkeit des Diphenylamins, das sich vom Carbazol ja nur durch das Fehlen einer *o,o'*-Bindung der beiden Phenylreste unterscheidet, zeigt die Abhängigkeit der fraglichen Malonester-Kondensation von konstitutionellen Einflüssen. Übrigens macht auch die Nitrogruppe im 3-Nitro-carbazol diesen Stoff nicht zur gewünschten Kondensation mit Malonester oder Malonamid geeignet.

Da das unsubstituierte 1.9-Malonyl-carbazol aus Carbazol und Malonester nicht zu erhalten war, so wurde versucht, die Äthylgruppe des 1.9-[Äthyl-malonyl]-carbazols zur Carboxylgruppe zu oxydieren und die so entstandene Carbonsäure zum 1.9-Malonyl-carbazol zu decarboxylieren. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat führte aber nicht zum gewünschten Ziel; unter weitergehendem, oxydativem Abbau des dem Carbazol angegliederten Ringsystems entstand Carbazol-carbonsäure-(1).

Die Reduktion des 1.9-[Äthyl-malonyl]-carbazols nach Clemmensen führte, vermutlich unter Reduktion der enolisierten Ketogruppe, zum 1(β).9-[α-Äthyl-acryloylen]-carbazol (III). Die Oxydation dieser Verbindung lieferte das ursprüngliche [Äthyl-malonyl]-carbazol zurück.



III.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation von Diphenylamin mit Malonester zum 1-Phenyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

Äquimolekulare Mengen von Diphenylamin und Malonsäure-äthylester wurden unter Rückfluß im Metallbad (Temp. etwa 240°) zum lebhaften Sieden erhitzt. Als Rückflußkühler diente ein kurzes Steigrohr, das den Malonester zurückhielt, dem bei der Umsetzung frei werdenden Alkohol aber ein Abdestillieren gestattete. Durch ein eingehängtes Thermometer wurde die Temperatur im oberen Teil des Steigrohrs kontrolliert. War diese unter 78° (Sdp. von Alkohol) abgesunken, so galt die Umsetzung als beendet. Man verteilte das erkaltete Reaktionsprodukt in siedender verd. Natronlauge, filtrierte vom Ungelösten ab und fällte aus dem Filtrat das *N*-Phenyl-4-oxy-α-carbostyryl durch Ansäuern mit der gerade hinreichenden Menge Salzsäure aus. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig wurde die jetzt 1 Mol. Essigsäure enthaltende Verbindung in feinen, farblosen Krystallen vom Schmp. um 300° (Zers.) erhalten⁷⁾. Ausbeute gegen 80% d. Theorie. Löslich in verd. Natronlauge, wäßr. Ammoniak und Soda-Lösung.

$C_{15}H_{11}O_2N$, $C_2H_4O_2$ (297.14). Ber. N 4.72. Gef. N 4.84.

1.9-[Äthyl-malonyl]-carbazol (I).

16.7 g ($1/10$ Mol) Carbazol und 18.8 g ($1/10$ Mol) Äthyl-malonäthylester wurden ähnlich wie im vorstehenden Versuch umgesetzt. Temp. des

⁷⁾ Andere Darstellung: Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Dtsch. Reichs-Pat. 287803 (C. 1915 II, 1034).

Metallbades 270—280°. Man extrahierte das erstarrte Reaktionsprodukt mehrmals mit heißer verd. Natronlauge und fällte aus den vereinigten Filtraten das [Äthyl-malonyl]-carbazol mit verd. Salzsäure als blaßgelbliche, krystalline Masse aus. Ausb. 20 g (76% d. Th.). Nach Umkrystallisieren aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 257—258°.

$C_{17}H_{13}O_2N$ (263.11). Ber. C 77.53, H 4.98, N 5.32. Gef. C 77.50, H 4.93, N 5.74.

1.9-[Phenyl-malonyl]-carbazol (II).

1.7 g ($1/100$ Mol) Carbazol und 2.4 g ($1/100$ Mol) Phenyl-malonäthylester wurden im Metallbad bei 300—320° umgesetzt. Nach Extraktion mit heißer verd. Natronlauge wurde das [Phenyl-malonyl]-carbazol mit verd. Salzsäure ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisiert. Glänzende, farblose Kryställchen vom Schmp. 207—208°.

$C_{21}H_{13}O_2N$ (311.11). Ber. C 81.00, H 4.21, N 4.50. Gef. C 80.90, H 4.20, N 4.87.

Oxydation von 1.9-[Äthyl-malonyl]-carbazol.

1 g 1.9-[Äthyl-malonyl]-carbazol wurde bei Raumtemperatur mehrere Stdn. mit einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure geschüttelt. Überschüssiges Permanganat wurde durch Versetzen mit Schwefliger Säure zerstört, das abgesaugte farblose Reaktionsprodukt in Natronlauge gelöst, aus dem Filtrat mit verd. Salzsäure wieder gefällt und aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhielt so farblose Krystalle vom Schmp. der Carbazol-carbonsäure-(1), 270—271°.

$C_{13}H_9O_2N$. Ber. C 73.90, H 4.30, N 6.64. Gef. C 74.12, H 4.29, N 6.85.

1(β).9-[α-Äthyl-acryloylen]-carbazol (III).

5 g 1.9-[Äthyl-malonyl]-carbazol wurden mit 20 g amalgamierter Zinkwolle in einem Gemisch von 200 ccm Eisessig, 50 ccm Toluol, 35 ccm konz. Salzsäure und 15 ccm Wasser am Rückflußkühler erhitzt. Nach mehrstündigem Kochen wurde das Lösungsgemisch mit Natronlauge alkalisch gemacht, das Toluol abgedampft und das feste graugrüne Reaktionsprodukt abgenutscht. Dieses (3.7 g) wurde mehrmals mit heißer verd. Natronlauge behandelt, darauf mit verd. Salzsäure und Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert. Das 1(β).9-[α-Äthyl-acryloylen]-carbazol bildet glänzende, farblose Nadelchen vom Schmp. 128—129°.

$C_{17}H_{13}ON$ (247.11). Ber. C 82.55, H 5.30, N 5.67. Gef. C 82.44, H 5.29, N 5.70.

1.2 g dieser Verbindung wurden bei Raumtemperatur mehrere Stdn. mit einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 200 ccm Aceton geschüttelt. Die Acetonlösung wurde mit Wasser verdünnt, Schwefeldioxyd bis zur Entfärbung des Permanganats eingeleitet, das feste Reaktionsprodukt abgenutscht (1.2 g), einige Male aus alkalischer Lösung mit verd. Säure ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 257—258°, auch in der Mischprobe mit 1.9-[Äthyl-malonyl]-carbazol oben beschriebener Darstellung.