

war nach dem Auswaschen mit Äther und etwa 100 stdg. Trocknen über P_2O_5 im Vak. bei 56° bröckelig, verfärbte sich ab 130° , schäumte bei 150° und verkohlte bei 200° .

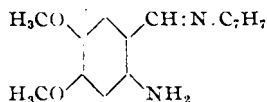
$(C_6H_8O_2)_x$ (98.05). Ber. C 61.19, H 6.2, Äquiv.-Gew. 98.
Gef. „ 60.83, „ 6.59, „ „ 98.9.

Ein Polymerisationsprodukt der Butadiencarbonsäure, das in Lauge nicht löslich war, wurde auf folgende Weise erhalten: Zu 0.15 g Äthylendiamin wurden 0.49 g monomere Butadiencarbonsäure gerührt, wobei das Gemisch nach wenigen Minuten unter Erwärmen zähelastische Beschaffenheit annahm. Es quoll in *n*-NaOH sehr stark auf — ohne darin eine echte Lösung zu geben — und konnte nach dem Ansäuern mit HCl in Form einer farblosen, hochelastischen Gallerte leicht abgetrennt werden. Nach dem Trocknen im Vak. über P_2O_5 bei Zimmertemp. zeigte die Masse einen faserigen Bruch, nach weiterem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 56° im Vak. über P_2O_5 (etwa 100 Stdu.) war sie spröde. Sie enthielt noch 0.85% Stickstoff und war kohlenstoffärmer als das Ausgangsmaterial.

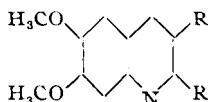
159. Walther Borsche und Walter Ried: Über 2-Amino-veratrumaldehyd und 7.8-Dioxy-chinaldin.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 30. August 1943.)

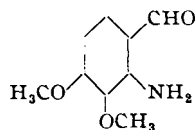
Vor einigen Monaten haben wir ein einfaches Verfahren zur Darstellung der lange gesuchten 6.7-Dioxy-chinoline veröffentlicht¹⁾. Es besteht in der Entmethylierung der 6.7-Dimethoxy-chinoline (II), die ihrerseits sehr bequem durch Kondensation von 6-Amino-veratraldehyd (I) mit α -Methylenketonen $R.CO.CH_2.R$ zu erhalten sind²⁾, durch Erhitzen mit Pyridiniumchlorid nach V. Prey³⁾.



I.

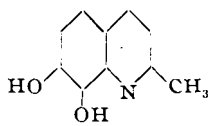


II.

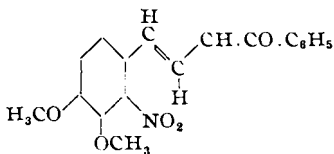


III.

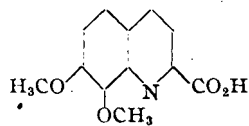
Wir haben versucht, auf ähnliche Weise vom 2-Amino-veratrumaldehyd (III) aus 7.8-Dioxy-chinoline zu synthetisieren, sind aber dabei auf Hindernisse gestoßen, die wir vorläufig nur für den Fall des 7.8-Dioxy-chinaldins (IV) überwinden konnten.



IV.



V.



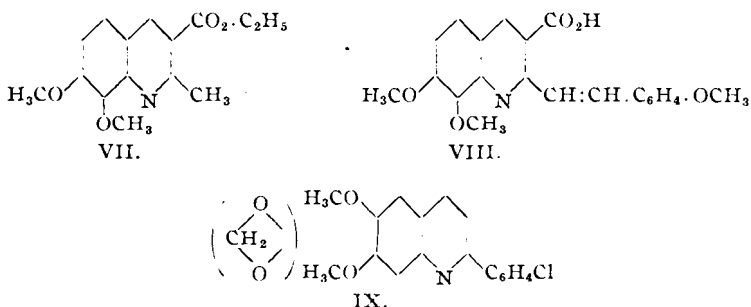
VI.

¹⁾ A. 554, 269 [1943].

²⁾ W. Borsche u. J. Barthenheier, A. 548, 50 [1941].

³⁾ B. 74, 1219 [1941].

Als Ausgangsmaterial diente uns dabei 2-Nitro-veratrumaldehyd, den Pschorr und Sumuleanu durch Nitrieren von Acetovanillin, Entacetylieren und Methylieren des 2-Nitro-vanillins gewonnen haben⁴⁾. Er vereinigt sich auffallend leicht — schon auf dem Wasserbad bei Gegenwart von etwas Piperidin — mit Acetophenon zu [2-Nitro-3.4-dimethoxybenzal]-acetophenon (V), das sich aber durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig nicht in 2-Phenyl-7.8-dimethoxy-chinolin verwandeln läßt⁵⁾. Da das Amin daraus durch katalytische Reduktion zugänglich und als solches beständig ist, nehmen wir an, daß in ihm ebenso wie in der Nitroverbindung die zum Ringschluß nicht fähige *trans*-Form des ungesättigten Ketons vorliegt. Im Anschluß an die Reduktion des [2-Nitro-veratral]-acetophenons zum zugehörigen Amin haben wir festgestellt, daß auch die Azomethine aus 2-Nitro-veratrumaldehyd und primären Aminen bei der katalytischen Reduktion mit 3H_2 in Azomethine des 2-Amino-veratrumaldehyds übergehen, ohne daß die C—N-Doppelbindung dabei in Mitleidenschaft gezogen wird, und sind schließlich auf dem gleichen Wege überraschend glatt vom 2-Nitro- zum 2-Amino-veratrumaldehyd (III) gekommen. Leider ist letzterer nach unseren bisherigen Erfahrungen — wohl infolge der gedrängten Stellung der Substituenten — viel reaktionsträger als das in 6 aminierte Isomere. Es ist uns noch nicht gelungen, ihn mit Brenztraubensäure zu 7.8-Dimethoxy-chinaldinsäure (VI), der ersten Haltestelle auf dem Wege zum 7.8-Dioxy-chinolin, zu kondensieren. Dagegen liefert er mit Acetessigester unter den üblichen Bedingungen in guter Ausbeute den Äthylester der 7.8-Dimethoxy-chinaldin-carbonsäure-(3) (VII), dessen Abbau zum 7.8-Dioxy-chinaldin keine Schwierigkeiten bietet. Es



krystallisiert mit 2 Mol. Wasser und ähnelt auch in seinen sonstigen Eigenschaften weitgehend dem Isomeren mit 6.7-ständigen Hydroxylen. Unsere Bemühungen, den Ester VII über 7.8-Dimethoxy-chinolin-dicarbonsäure-(2.3) hinweg in 7.8-Dimethoxy-chinolin überzuführen, haben wir vorläufig abbrechen müssen. Bei der Oxydation der in diesem Zusammenhang dargestellten 2-[4'-Methoxy-styryl]-7.8-dimethoxy-chinolin-carbonsäure-(3) (VIII) mit Permanganat erhielten wir nur Anissäure.

Wir haben schließlich noch einige Versuche angesetzt, die uns über das Verhalten anderer *o*-nitrierter aromatischer Aldehyde bei der katalytischen Reduktion unterrichten sollten. Soweit sie sich auf

⁴⁾ B. **32**, 3405 [1900].

⁵⁾ Vergl. dazu W. Borsche u. R. Quast, B. **52**, 432 [1918].

o-Nitro-benzaldehyd selbst bezogen, war die Ausbeute an Aminoaldehyd nur mäßig — weshalb, bleibt noch aufzuklären —, dagegen überraschend gut bei 6-Nitro-veratrumaldehyd und 6-Nitro-piperonal. In diesen Fällen verzichteten wir zunächst auf die Isolierung der Aminoaldehyde, kochten vielmehr die Lösungen der Reduktionsprodukte nach Verbrauch von 3H_2 , der sich durch einen deutlichen Knick in der Reduktionskurve zu erkennen gibt, sogleich mit *p*-Chlor-acetophenon und Natronlauge. Sie lieferten dabei die erwarteten, bereits von W. Borsche und J. Barthenheier beschriebenen Chinolinbasen IX in einer Ausbeute von über 70% d. Theorie⁶).

Beschreibung der Versuche.

[2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon (V): 1.2 g Acetophenon (0.01 Mol) und 1.05 g 2-Nitro-veratrumaldehyd (0.005 Mol)⁷ werden mit 3 Tropfen Piperidin 5 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten der Schmelze krystallisiert das Kondensationsprodukt z. Tl. aus. Es wird durch Dampfdestillation von flüchtigen Beimengungen befreit und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbliche, stark glänzende Platten vom Schmp. 150—151°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$. Ber. N 4.47. Gef. N 4.46.

6-Nitro-veratrumaldehyd oder 2-Nitro-benzaldehyd unter den gleichen Bedingungen mit Acetophenon zu kondensieren, ist uns nicht gelungen.

[2-Amino-3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon: 0.6 g von V (0.002 Mol) werden in 100 ccm Methanol gelöst und mit Pd-Tierkohle und Wasserstoff geschüttelt, bis etwa 3 Mol. (140 ccm) von letzterem verbraucht sind. Beim Abdampfen der filtrierten Lösung hinterbleibt das Amin als farbloses Öl, das bei längerem Aufbewahren erstarrt. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 95—96°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 4.94. Gef. N 5.14.

Sein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon krystallisiert aus Pyridin + Alkohol in orangefarbenen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 219—220°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_5$. Ber. N 15.13. Gef. N 15.28.

[2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzal]-4-brom-acetophenon: Erhitzt man *p*-Brom-acetophenon wie vorher einige Stdn. mit 2-Nitro-veratrumaldehyd und Piperidin, so erstarrt die Schmelze allmählich zu einem Krystallkuchen, aus dem man das ungesättigte Keton durch Auskochen mit Alkohol schon in beinahe reiner Form gewinnt. Aus heißem Eisessig kommt es in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 208° heraus.

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NBr}$. Ber. N 3.57. Gef. N 3.71.

N-[2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzal]-*p*-toluidin: 4.2 g 2-Nitro-veratrumaldehyd werden mit 2.2 g *p*-Toluidin in möglichst wenig heißem Methanol gelöst und $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Beim Erkalten krystallisiert das Azomethin in derben, hellgelben Nadeln aus, die sich am Licht dunkelbraun färben und nach dem Umlösen aus Methanol bei 125—126° schmelzen.

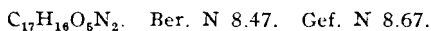
$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.37.

⁶) A. 548, 54, 57 [1941].

⁷) Dargestellt nach der Vorschrift von Ilie J. Pisovschi, B. 43, 2137 [1910]. Schmp. 65°. 2.4-Dinitrophenylhydrazon: Gelbe, glitzernde Blättchen vom Schmp. 246—247° (aus Pyridin).

Bei dem mehrfach wiederholten Versuch, die Verbindung mit Schwefelnatrium zum Amin zu reduzieren, haben wir sie unverändert zurückgewonnen.

N-[2-Nitro-acetvanilla]-*p*-toluidin: Aus 2.4 g 2-Nitro-acetvanillin (0.01 Mol) und 1.2 g *p*-Toluidin in 20 ccm siedendem Alkohol. Es krystallisiert aus letzterem in farblosen, am Licht sich bräunenden Blättchen vom Schmp. 99—100°.

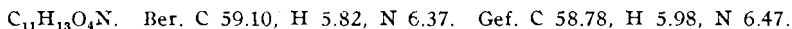


Bei der Reduktion mit $3H_2 +$ Palladium-Tierkohle (0.1 g Palladiumchlorür auf 3.28 g der Nitroverbindung in 50 ccm Methanol) liefert es

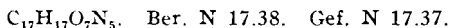
N-[2-Amino-acetvanilla]-*p*-toluidin, das beim Abdestillieren des Lösungsmittels als bräunliches Öl zurückbleibt, aber schnell fest wird und danach aus Methanol in farblosen, stark glänzenden Blättchen vom Schmp. 141—142° herauskommt.



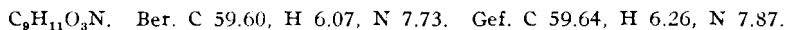
2-Amino-veratrumaldehyd (III): 2.1 g 2-Nitro-veratrumaldehyd (0.01 Mol) gelöst in 50 ccm reinstem Methanol absorbieren beim Schütteln mit Palladium-Tierkohle (aus 0.2 g Palladiumchlorür) und Wasserstoff die erforderliche Menge von letzterem in etwa 30 Minuten. Danach wird filtriert, eingedampft und der ölige Rückstand mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid verrührt in einer Schale freiwilligem Eindunsten überlassen. Dabei scheidet sich 2-Acetamino-veratrumaldehyd in derben, farblosen Prismen ab. Sie schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 158—159°.



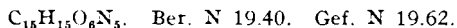
Sein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon krystallisiert aus Eisessig in hellroten, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 284—285°.



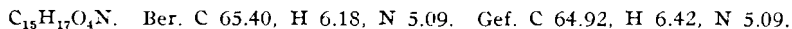
Zur Rückgewinnung des Aminoaldehyds werden 2.2 g der Acetylverbindung (0.01 Mol) in 40 ccm Alkohol 2 Stdn. mit 20 ccm 1-*n*. Natronlauge gekocht. Beim Einengen der Mischung fällt der Aldehyd als hellgelbes, auch bei längerem Aufbewahren nicht erstarrendes Öl aus, das nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat ohne weitere Reinigung analysiert wurde.



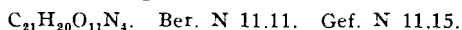
Sein Semicarbazon krystallisiert aus Alkohol in gelben, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 248°, sein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon aus Pyridin in dunkelroten Stäbchen vom Schmp. 264—265°.



2-Methyl-7.8-dimethoxy-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester (VII): Wenn man 1.8 g des Aminoaldehyds (0.01 Mol) mit 1.6 g Acetessigester und einigen Tropfen Piperidin 6 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, erstarrt das Gemisch beim Erkalten fast völlig zu farblosen Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 112° schmelzen. Ausb. etwa 90% d. Theorie.



Das Pikrat des Esters setzt sich aus Alkohol in gelben, körnigen Krystallaggregaten vom Schmp. 196—197° ab.



Beim Erwärmen mit wäßr.-alkohol. Natronlauge wird der Ester sehr glatt zu 7.8-Dimethoxy-chinaldin-carbonsäure-(3) verseift, die aus der eingengten Lösung durch Essigsäure gefällt und aus heißem Wasser in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 191—193° erhalten wird.

7.8-Dimethoxy-chinaldin: Dimethoxychinaldincarbonensäure wird im Vak. bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf 200° erhitzt, dann überdestilliert. Das Destillat, ein gelbes Öl, erstarrt im Eisschrank und kristallisiert danach aus wenig Methanol in gelben Nadeln vom Schmp. 39—40°.

$C_{12}H_{13}O_2N$. Ber. C 70.93, H 6.40, N 6.89. Gef. C 71.00, H 6.62, N 6.98.

Sein Pikrat, derbe, gelbe Krystalle (aus Alkohol) schmilzt bei 163—164°.

$C_{18}H_{16}O_9N_4$. Ber. N 12.96. Gef. N 12.79.

7.8-Dioxy-chinaldin (IV): 2.1 g der Dimethoxybase (0.01 Mol) wurden durch mehrstündiges Erhitzen mit der doppelten Menge Pyridiniumchlorid entmethyliert und weiter verarbeitet wie früher angegeben⁸⁾. Dabei erhielten wir das 7.8-Dioxy-chinaldin als zähes, braunes Harz, das im Eisschrank z. Tl. kristallisierte. Es wurde durch Sublimation im Hochvak. und danach durch mehrfaches Umlösen aus Methanol (Tierkohle!) gereinigt und bildete danach gelbe Kryställchen, die sich ab 230° dunkel färbten, bei 253—254° schmolzen und exsiccator trocken noch 2H₂O enthielten.

$C_{10}H_{13}O_4N$. Ber. N 6.63. Gef. N 6.89.

Ihre alkohol. Lösung wurde durch Eisen(III)-chlorid tiefgrün gefärbt. Unter den üblichen Bedingungen ließ sich aus 7.8-Dioxy-chinaldin kein Pikrat gewinnen.

2-[4'-Methoxy-styryl]-7.8-dimethoxy-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester (VIII): 1.4 g 7.8-Dimethoxy-chinaldin-carbonsäure-(3)-ester (0.005 Mol) werden mit 0.9 g Anisaldehyd und 3 Tropfen Piperidin 3 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten verreibt man die Schmelze mit etwas Alkohol. Der Rückstand (1.1 g) kristallisiert daraus in gelben scherenartig verwachsenen dünnen Prismen vom Schmp. 115—116°.

$C_{23}H_{23}O_5N$. Ber. N 3.56. Gef. N 3.78.

Die zugehörige Säure (aus 2 g des Esters in 60 ccm Alkohol durch 1/2-tägiges Kochen mit 5 ccm 4-n. Kalilauge) setzt sich aus Methanol + Wasser in mattgelben Nadeln ab. Sie schmilzt bei 168°.

Katalytische Reduktion.

a) 2-Nitro-benzaldehyd: 3 g des frisch destillierten Aldehyds (0.02 Mol) wurden in 50 ccm Methanol mit Palladium-Tierkohle (aus 15 ccm 2-proz. PdCl₂-Lösung) und Wasserstoff geschüttelt, von dem innerhalb 30 Min. 1350 ccm verbraucht wurden. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde mit Dampf destilliert und im Destillat 2-Amino-benzaldehyd als Semicarbazon (aus Eisessig gelbe Blättchen, Schmp. 247°) nachgewiesen.

$C_8H_{10}ON_4$. Ber. N 31.45. Gef. N 31.38.

Bei einem zweiten Ansatz mit 1.5 g 2-Nitro-benzaldehyd wurde das Filtrat vom Katalysator mit der berechneten Menge Phloroglucin und 5 Tropfen Piperidin einige Stunden gekocht. Dabei fiel ein feinpulvriger

⁸⁾ W. Borsche u. W. Ried, A. 554, 286 [1943].

braunroter Niederschlag aus, der sich aber nicht als das gesuchte leicht zu identifizierende β -Chinacridon von St. v. Niementowski erwies⁹⁾.

b) 6-Nitro-veratrumaldehyd: Die Lösung von 2.1 g des Aldehyds (0.01 Mol) in 42 ccm Methanol + Palladium-Tierkohle aus 10 ccm 2-proz. PdCl_2 -Lösung wurde nach Aufnahme von 3H_2 filtriert und nach Zugabe von 1.55 g 4-Chlor-acetophenon und 10 Tropfen Piperidin 1 Tag auf dem Wasserbad gekocht. Bei der Destillation des Gemischs mit Wasserdampf blieb ein braunes Harz zurück. Es lieferte beim Umkrystallisieren aus Methanol 1.8 g 2-[4'-Chlor-phenyl]-6.7-dimethoxy-chinolin (IX) vom richtigen Schmp. 144⁰).

c) 6-Nitro-piperonal: 2 g des Aldehyds in 50 ccm Methanol ergaben bei derselben Arbeitsweise (nur wurde in diesem Fall statt mit Piperidin mit 16 ccm 2-n. Natronlauge kondensiert!) 2 g 2-[4'-Chlor-phenyl]-6.7-methylendioxy-chinolin (IX)²⁾, dessen Abscheidung bereits nach 20 Min. begann. Bei einem Parallelversuch mit 2 g 4-Methoxy-acetophenon erhielten wir 2.2 g (statt der ber. 2.8 g) 2-[4'-Methoxy-phenyl]-6.7-methylendioxy-chinolin vom Schmp. 181⁰).

160. Gerhard Meier: Die Herstellung von 1.1.3-Trimethoxy-butan aus Crotonaldehyd und Methylalkohol.

[Aus d. Hauptlaborat. der Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H., Leuna-Werke, Krs. Merseburg.]

(Eingegangen am 11. Mai 1943.)

Aus bestimmten Gründen wurde das Dimethylacetal des Crotonaldehyds benötigt, in welchem im Gegensatz zum Crotonaldehyd selbst das konjugierte System von Doppelbindungen beseitigt und nur eine einfache Doppelbindung übriggeblieben ist.

Das Crotonaldehyddimethylacetal ist zuerst von Helferich und Hausen¹⁾ aus Crotonaldehyd und Orthokieselsäuremethylester hergestellt und als Flüssigkeit vom Sdp. 124—128⁰ und d_4^{20} 0.8829 beschrieben worden.

Zur Darstellung des Dimethylacetals wurde zunächst das von Wohl und Franke²⁾ für das entsprechende Diäthylacetal benutzte einfachere Verfahren der Destillation von β -Chlor-butyraldehyd-dimethylacetal mit gepulvertem, trockenem Kali angewendet, wobei das β -Chlor-butyraldehyd-dimethylacetal analog dem Diäthylacetal aus Crotonaldehyd und konzentriert salzsaurem Methylalkohol hergestellt wurde³⁾ (Sdp.₁₆ 58⁰, d_{20} 1.066). Dieses Verfahren wurde aber wegen schlechter Ausbeuten wieder verlassen. Bei der direkten Acetalisierung von Crotonaldehyd mit Methylalkohol in Gegenwart von geringen Mengen Schwefelsäure oder Salzsäure wurde infolge von Anlagerung eines Moleküls Methylalkohol an die Doppelbindung des Aldehyds überraschenderweise das bisher noch nicht dargestellte β -Methoxy-butyraldehyd-dimethylacetal oder 1.1.3-Trimethoxy-butan $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ erhalten.

⁹⁾ B. **39**, 385 [1906]. Vergl. auch W. Borsche, M. Wagner-Roemmich u. J. Barthenheier, A. **550**, 160 [1942].

¹⁾ B. **57**, 799 [1924].

²⁾ B. **35**, 1906 [1902].

³⁾ B. **35**, 1905 [1902].