

## AVADH B. LAL und NITYANAND SINGH

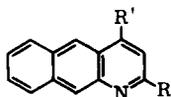
Notiz zur Chemie der Benzochinoline, II<sup>1)</sup>

Aus dem Department of Chemistry, Patna University, Patna-5, Indien

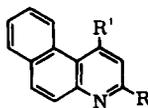
(Eingegangen am 13. Januar 1965)

Die lineare Struktur von 2,4-Dimethyl-benzochinolin (I) (Combes Base) läßt sich durch dessen Entmethylierung zum Benzo[g]chinolin beweisen.

Wie schon früher mitgeteilt<sup>1)</sup>, liefert die durch Oxydation des Monobenzyliden-Derivates von I entstehende Carbonsäure bei der Decarboxylierung das bekannte 2-Methyl-benzo[g]-chinolin. Wir fanden jetzt, daß sich auch die Distyrylverbindungen II und III durch Kondensation von I mit überschüssigem Benzaldehyd bzw. *m*-Nitro-benzaldehyd in geringen Ausbeuten erhalten lassen. Infolge geringer Reaktionsfreudigkeit der Methylgruppe in 2-Stellung sind hierfür lange Reaktionszeiten erforderlich.

I: R = R' = CH<sub>3</sub>II: R = R' = CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>III: R = R' = CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub>(*m*)IV: R = R' = CO<sub>2</sub>HV: R = H; R' = CO<sub>2</sub>HVI: R = CO<sub>2</sub>H; R' = H

VII: R = R' = H

VIII: R = R' = CH<sub>3</sub>

Kaliumpermanganat in Aceton oxydiert III zur Dicarbonsäure IV. Die alkoholische Lösung von IV zeigt die für Benzo[g]chinolin charakteristische grünliche Fluoreszenz und gibt mit Eisen(II)-sulfat eine Farbreaktion, die auf eine zum Ringstickstoff  $\alpha$ -ständige Carboxylgruppe hinweist.

Durch Erhitzen im Vakuum wird IV zu einer Monocarbonsäure decarboxyliert. Da diese mit Eisen(II)-sulfat einen negativen Farbttest gibt, ist die Carboxylgruppe dem Ringstickstoff nicht benachbart und der Verbindung kommt somit die Konstitution V zu. Erhitzt man IV mit wenig Kupferbronze im Vakuum auf 280°, so werden beide Carboxylgruppen eliminiert und man erhält die bekannte Base VII. Verbindung VII wurde von J. v. BRAUN und H. GRÜBER<sup>2)</sup> synthetisiert und in der Struktur eindeutig festgelegt. Damit ist auch der lineare Bau von 2,4-Dimethyl-benzochinolin (I) bewiesen, wie er ursprünglich von W. S. JOHNSON und F. J. MATHEWS<sup>3)</sup> vorgeschlagen und später von uns<sup>1)</sup> bestätigt wurde. Combes Base kommt also Struktur I und nicht Formel VIII zu.

Über die Darstellung von IV berichteten bereits A. STAHELIN<sup>4)</sup> sowie A. ETIENNE und A. STAHELIN<sup>5)</sup>. Während diese Autoren für die Verbindung den Schmelzpunkt 341–342° bzw. 316–317° angeben, fanden wir den Schmelzpunkt 229°. Ferner berichtet die Literatur<sup>4,5)</sup> — übereinstimmend mit uns —, daß IV durch einfaches Erhitzen im Vakuum auf 270° voll-

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: N. SINGH und A. B. LAL, J. Indian chem. Soc. 41, 352 [1964].

<sup>2)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 55, 1715 [1922].

<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 66, 210 [1944].

<sup>4)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 233, 262 [1951].

<sup>5)</sup> Bull. Soc. chim. France 1954, 748.

ständig zu V decarboxyliert wird. Die oben angeführten, weit über dem Zersetzungspunkt von 270° liegenden und überdies beträchtlich voneinander abweichenden Schmelzpunkte erscheinen somit sehr unwahrscheinlich. Auch den Befund von A. ETIENNE und A. STAEHELIN<sup>5)</sup>, daß die Monocarbonsäure V während der Decarboxylierung von IV als Sublimat anfällt, aus Essigsäure kristallisierbar ist und den Schmelzpunkt 321–322° besitzt, können wir nicht bestätigen. Wir isolierten V mit Schmp. 310–311° nach Decarboxylieren von IV aus dem Rückstand durch Extrahieren mit Äthanol.

Die Autoren danken dem VORSTAND DER UNIVERSITÄT PATNA für die großzügige Unterstützung und Ermöglichung der vorliegenden Arbeit.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Alle Schmpp. sind unkorrigiert)

*2.4-Distyryl-benzo[g]chinolin (II)*: 4.14 g *2.4-Dimethyl-benzo[g]chinolin (I)* und 4.24 g (2 Moläquiv.) *Benzaldehyd* werden in 50 ccm Xylol 72 Stdn. gekocht, wobei man das entstehende Wasser azeotrop abdestilliert. Nach Einengen der Reaktionslösung auf etwa 10 ccm, 48stdg. Stehenlassen und Kratzen der Gefäßwand scheidet sich II in gelben Kristallen aus. Ausb. 1.20 g. Aus Toluol Schmp. 199°.

$C_{29}H_{21}N$  (383.5) Ber. N 3.66 Gef. N 3.95

*2.4-Bis-[m-nitro-styryl]-benzo[g]chinolin (III)*: 2.06 g I, 3.02 g (2 Moläquiv.) *m-Nitrobenzaldehyd* und eine Spur Jod werden in 100 ccm Xylol 96 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei man entstehendes Wasser azeotrop abdestilliert. Nach Erkalten der Lösung, Abfiltrieren des Jodkomplexes und Einengen auf 30 ccm scheiden sich über Nacht 1.10 g braune Kristalle aus. Aus Toluol Schmp. 223–224° (Zers.), nach vorhergehendem Erweichen.

$C_{29}H_{19}N_3O_4$  (473.4) Ber. C 73.60 H 4.23 Gef. C 72.83 H 4.28

*Benzo[g]chinolin-dicarbonensäure-(2.4) (IV)*: 0.5 g fein gepulvertes III werden in 500 ccm warmem Aceton gelöst; die Lösung wird unter 0° abgekühlt und im Laufe von 25 Min. mit 1.6 g fein gepulvertem *Kaliumpermanganat* teilweise unter Rühren versetzt. Nach 2stdg. Nachrühren erwärmt man die Lösung rasch auf 50°, kühlt auf Raumtemperatur ab und filtriert. Der Rückstand wird solange mit Aceton gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Die Rückstände aus vier solchen Ansätzen werden vereinigt, 4 mal mit je 60 ccm heißem Wasser extrahiert, die vereinigten Extrakte mit konz. Salzsäure bis zur vollständigen Fällung versetzt und der braune Niederschlag (0.6 g) abfiltriert. Nach Waschen und Umkristallisieren aus Äthanol/Benzol schmilzt IV bei 228–229° (Lit.<sup>4)</sup>: 341–342°; Lit.<sup>5)</sup>: 316–317°. Die alkohol. oder äther. Lösung von IV fluoresziert grünlich und färbt sich mit Eisen(II)-sulfatlösung braun.

$C_{15}H_9NO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  (276.2) Ber. C 65.22 H 3.71 Gef. C 65.57 H 4.52

*Benzo[g]chinolin-carbonsäure-(4) (V)*: 0.24 g IV werden bei 5–6 Torr 5 Min. auf 270° (Badtemperatur) erhitzt, wobei geringe Mengen eines teilweise decarboxylierten Produktes absublimieren. Aus dem Rückstand lassen sich mit 50 ccm heißem Äthanol 0.10 g V extrahieren. Aus Äthanol (Aktivkohle) braune Kristalle vom Schmp. 310–311° (Zers.) (Lit.<sup>5)</sup>: 321–322°).

$C_{14}H_9NO_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  (232.2) Ber. C 72.41 H 4.31 Gef. C 71.93 H 4.35

*Benzo[g]chinolin (VII)*: Ein inniges Gemenge aus 0.15 g IV und einer Spur *Kupferbronze* wird bei 5–6 Torr zunächst etwa 10 Min. auf 260–270° (Badtemperatur) und anschließend auf 280° erhitzt. Das flüssig übergehende VII erstarrt an den kühleren Teilen des Gefäßes zu blaßgelben Flocken. Ausb. 0.05 g, Schmp. 113–114° (Lit.<sup>2)</sup>: 114°).

*Pikrat*: Schmp. 248–250° (Zers.), nach Erweichen bei 225° (Lit.<sup>2)</sup>: Schmp. 258°, Zers., nach vorhergehendem Erweichen bei 229°). [8/65]