

Verlauf der Chinaldinsynthese bei den Tetraalylaminen

Das 7, 8-Tetramethylen-chinaldin

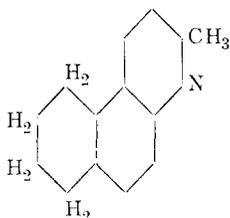
Von

Josef Lindner und Alfred Siegel

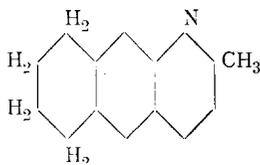
(Aus dem chemischen Institut der Universität Innsbruck)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1925)

In einer vorangegangenen Untersuchung über den Verlauf der Chinaldinsynthese beim β -Aminotetralin war von J. Lindner, M. Djulgerowa und A. Mayr¹ die gleichzeitige Bildung der beiden isomeren Chinaldinderivate (Formel I und II) festgestellt worden.



I
5, 6-Derivat



II
6, 7-Derivat

wie auch die Skraup'sche Chinolinreaktion nach v. Braun und Gruber² gleichzeitig die Base mit angulärer und mit linearer Ringanordnung liefert. Bei der Anwendung der Chinaldinreaktion auf das 6-Aminokairolin konnte in einer früheren Arbeit³ der erstere von uns überhaupt nur zum Derivat mit linearer Ringstellung gelangen. Die in einer theoretischen Studie⁴ aufgestellte Vermutung, daß im Gegensatz zum Naphthalin (und Chinolin) das Naphthalin- (und Chinolin-)tetrahydrid einen weiteren aromatischen Ring in linearer Stellung anlagern würde, hatte sich daher nicht bestätigt und es war auch beim α -Aminotetralin ein mehr oder weniger glatter Verlauf der Chinaldinreaktion unter Bildung der davon ableitbaren angulären Base zu erwarten. Die Synthese

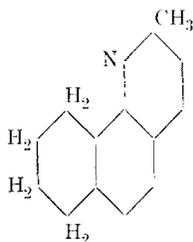
¹ M. 44, 337 (1923).

² B. 55, 1710 (1922).

³ M. 42, 421 (1921).

⁴ J. Lindner, Die Konstitution des Benzols, Berlin, 1913.

wurde ohne Verfolgung theoretischer Zwecke gleichwohl vorgenommen, um durch die Untersuchung der dritten isomeren Chinaldinbase (III), des 7, 8-Tetramethylen-chinaldins, die Kenntnis dieser Verbindungsgruppe zu vervollständigen.



III

7, 8-Derivat

Das Ausgangspräparat, α -Tetralylamin, stand zum Teil von einer früheren Lieferung der Tetralin-Gesellschaft zur Verfügung. Weitere Mengen waren im Handel nicht erhältlich und mußten aus Tetralin hergestellt werden. Hiermit ergab sich als Nebenzweck der Untersuchung die Aufgabe, die von G. Schroeter¹ ausgearbeitete Darstellung der beiden *ar*-Tetrahydronaphthylamine mit den Behelfen eines bescheiden eingerichteten Laboratoriums durchzuführen.

Die Nitrierung des Tetralins zum Mononitrotetralin konnte ganz nach Schroeter vorgenommen werden. Sorgfältige Kühlung erwies sich als sehr wichtig, die Trennung des Reaktionsgemisches in Abfallsäure und Nitroverbindung trat meist ohne Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff² ein.

Zur Gewinnung der beiden Amine standen nach Schroeter mehrere Wege offen. Als zweckmäßigster Vorgang kam in erster Linie die Trennung der beiden Nitrokörper durch fraktionierte Destillation und die nachherige Reduktion der einheitlichen Nitroverbindungen in Betracht. Da ein gewöhnlicher Apparat für Vakuumdestillation nicht gut zum Ziele führte, wurde eine bessere Vorrichtung in der Weise improvisiert, daß ein Fraktionierkolben mit hoch angesetzter Ablaufröhre verwendet und auf die durch den Hals eingeführte Kapillare eine Kolonne von unregelmäßigen konischen Ringen aufmontiert wurde. Das Gemisch der Nitroverbindungen ging beim Vakuum der Wasserstrahlpumpe zwischen 148 und 162° über und wurde in vier Fraktionen aufgefangen. Nach jeder Destillation konnte durch Abkühlung mit Eis-Kochsalzmischung aus der untersten Fraktion ein Teil des angereicherten α -, aus der obersten β -Nitrotetralin krystallinisch ausgeschieden und durch Absaugen gewonnen werden. Zur Reinigung wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert.

¹ A. 426, 17 (1922).

² s. Schroeter l. c., p. 39.

Die Reduktion ging bei Anwendung von Zinn und Salzsäure nicht in befriedigender Weise vonstatten, ließ sich aber leicht in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Calciumchlorid mit Eisen¹ (ferrum reductum) durchführen.

Zum Vergleich mit dem in der ersterwähnten Arbeit angeführten Benzoyl- β -tetralylamin wurde hier auch das Benzoylderivat des α -Tetralylamins nach Schotten-Baumann hergestellt. Es ist dem ersteren ähnlich, läßt sich ebenfalls leicht durch Umkrystallisieren reinigen und wird in Form von kleinen Nadeln erhalten.

Der Schmelzpunkt des Benzoyl- α -tetralylamins liegt bei 154°, um 13° tiefer als der des β -Derivates.

Analyse (massanalytisch²): Substanz 18.795 mg.

CO₂ 25.47 cm³ 0.1 norm. L. — 15.282 mg = 81.31% C.

HCl 12.91 cm³ 0.1 » » — 1.301 mg = 6.93% H.

Ber. für C₁₇H₁₇ON: C 81.23% und H 6.82%.

Die Chinaldinisierung des α -Tetralylamins wurde unter Einhaltung der früher angegebenen Versuchsbedingungen und Mengenverhältnisse³ vorgenommen und in gleicher Weise wurde auch die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durchgeführt. Neben einem dunklen Öl, das die Chinaldinbase enthielt, schieden sich daraus auch reichliche Mengen verharzter Produkte ab, die von kaltem Alkohol schwer aufgenommen wurden und dadurch zum größeren Teil abgetrennt werden konnten. Die Vakuumdestillation lieferte ein lichtes, öliges Destillat hauptsächlich zwischen 175 bis 200°, das in Alkohol gelöst und mit Pikrinsäurelösung gefällt wurde. Die Ausbeute an Pikrat betrug 27% der Theorie. Die Reinigung des Pikrates durch Umkrystallisieren ist durch die außerordentlich geringe Löslichkeit erschwert. Die wirksamste Methode besteht, wie bei den Pikraten der isomeren Basen, im Auflösen in Chloroform und Fällen mit Tetrachlorkohlenstoff.

Zur Gewinnung der freien Base wurde das Pikrat mit starker Natronlauge (in der Wärme) zersetzt. Sie schied sich dabei als Öl ab und bildete in einem Falle nach dem Abkühlen eine krystallinische Kruste an der Oberfläche der Lauge, meist trat aber nicht unmittelbar Krystallisation ein. Durch Aufnehmen mit Petroläther und Filtrieren ließ sich die geringe, durch das Umsetzen in der Wärme hervorgerufene Färbung entfernen und die Base blieb beim Verdunsten des Lösungsmittels als Krystallmasse zurück.

Das 7, 8-Tetramethylen-chinaldin (Formel III) krystallisiert aus Petroläther in farblosen Nadeln, die häufig zu stern- und distelkopffartigen Gebilden angeordnet sind.

¹ Nach Knueppel, A. 310, 75 (1900).

² Z. anal. Ch. 66, 305 (1925).

³ M. 44, 339 (1923).

Der Schmelzpunkt liegt bei 55° , bei Zusatz von 5, 6-Tetramethylen-chinaldin (Formel I) trat eine Depression auf 35 bis 40° ein. Es ist den beiden isomeren Basen im Verhalten sehr ähnlich, in Wasser unlöslich, in organischen Lösungsmitteln äußerst leicht löslich. Zum Reinigen durch Umkrystallisieren scheint auch hier nur Petroläther verwendbar zu sein, der dunkle Umsetzungsprodukte ungelöst läßt. Die sorgfältige Reinigung erfolgt am besten im Wege des Bromides, aus dem sich die Base ohne Erwärmen wieder ab-scheiden läßt.

1. Analyse: Substanz 19.43 mg.

CO_2 27.58 cm^3 0.1 norm. L. — 16.548 mg = 85.17% C.

HCl 14.70 cm^3 0.1 » » — 1.481 mg = 7.63% H.

2. Analyse: Substanz 19.485 mg.

CO_2 27.72 cm^3 0.1 norm. L. — 16.632 mg = 85.36% C.

HCl 14.77 cm^3 0.1 » » — 1.488 mg = 7.64% H.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$: C 85.23% und H 7.67% .

Stickstoffbestimmung:

4.408 mg (709 mm, 24°) 0.305 cm^3 N:

Gef. N 7.42% .

Ber. für N 7.11% .

Das Chlorid $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl}$ ist in Wasser leicht löslich. In krystallisierter Form wurde es erhalten, indem das Salz in wasserfreiem Alkohol gelöst und in einen Behälter neben offenen Äther gestellt wurde. Es zeigte zerschlissene, scheinbar aus Nadeln zusammengesetzte Büschel und Sterne, doch treten unter Umständen auch kompakte Körper von unscharf ausgeprägter Form auf. Beim Erwärmen tritt gegen 230° Dunkelfärbung und bei 236° Schmelzen ein. Der Chlorgehalt ergab sich maÑanalytisch nach Volhard zu 15.17% Cl, ber. 15.18% .

Das Bromid $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HBr}$ ist in Wasser viel schwerer löslich, ungefähr zu $2\frac{1}{2}\%$, und kann daraus umkrystallisiert werden. Gut ausgebildete Krystalle wurden aus der alkoholischen Lösung erhalten und zwar beim Verdunsten lange feine Nadeln, bei der langsamen Fällung durch Aufnahme von Äther dagegen Stäbchen mit einfach oder doppelt abgeschrägten Enden. Bei 300° tritt allmählich Dunkelfärbung ein, der Schmelzpunkt liegt bei 309 bis 310° . Bei der maÑanalytischen Brombestimmung schien die Base eine Störung zu verursachen und wurde daher durch Zusatz von Kalilauge und Ausschütteln mit Äther entfernt.

Gefunden wurden 28.2% Br, der berechnete Gehalt ist 28.76% .

Das Jodid kann aus der Lösung des Chlorides mit einer Lösung von Kaliumjodid unmittelbar ausgefällt werden und ist in kaltem Wasser nur ungefähr zu 1% löslich. Es läßt sich aus Wasser umkrystallisieren, doch wurden besser ausgebildete Krystalle

ebenfalls aus alkoholischer Lösung erhalten, gelbliche Nadeln und Stäbchen mit einfach und doppelt abgeschrägten Enden. Bei ungefähr 190° tritt Dunkelfärbung und Zersetzung ein.

Ferrocyankali fällt selbst aus einer verdünnten Chloridlösung einen schwach gelblichen Niederschlag. Deutlich ausgeprägte Krystalle ließen sich darin nicht erkennen.

Sublimatlösung gibt eine rein weiße, massige Fällung von feinen Nadeln,

Kaliumbichromat einen gelben Niederschlag, der nach einiger Zeit von selbst Braunfärbung annimmt.

Das Pikrat scheidet sich aus der alkoholischen Lösung der Base oder aus der wässerigen Chloridlösung als rein gelb gefärbter Niederschlag aus. Unter dem Mikroskop zeigen sich gut ausgebildete Krystalle, schräg abgeschnittene Prismen vom Schmelzpunkt 199° . Pikrat des 5, 6-Tetramethylen-chinaldins rief eine Erniedrigung auf weniger als 180° hervor. Die Verbindung ist im übrigen wieder den Pikraten der isomeren Basen sehr ähnlich, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol auch in der Hitze nur zu rund 2% löslich. Ein stärkeres Lösungsvermögen besitzt wieder das Chloroform, aus dem sich das Pikrat mit Tetrachlorkohlenstoff niederschlagen läßt.

Vergleicht man die Schmelzpunkte der freien Basen I, II und III und jene der Pikrate, so zeigt sich eine umgekehrte Reihenfolge in der Art, daß das Derivat des α -Tetraalylamins zwischen den beiden Derivaten des β -Tetraalylamins liegt.

	I	III	II
Freie Base	57	55	45
Pikrat	190	199	206
