

Hydrinden-Derivate. III

7, 8-Trimethylen-chinolin und -chinaldin

Von

J. LINDNER, J. SELNER und A. BERGER

Aus dem pharmaz.-chem. Institut der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 25. 2. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 20. 4. 1939)

Die Mitteilungen I und II¹ über Hydrinden-Derivate brachten die Herstellung und Beschreibung von Substitutionsprodukten, die durch die Trennung von α - und β -Nitrohydrinden über das α - und β -Aminohydrinden zugänglich geworden waren. Es handelte sich hierbei um Ergebnisse rein experimenteller Art. Die Anwendung der Chinolin- und Chinaldinsynthese auf das α -Aminohydrinden, die zur Gewinnung des 7, 8-Trimethylen-chinolins und -chinaldins führte, ging dagegen von theoretischen Erwägungen aus, die unter anderem in einer Abhandlung von J. LINDNER und M. STAUFER² auseinandergesetzt wurden.

Nach den Arbeiten von SD. SKRAUP und Mitarbeitern³ sowie von W. MARCKWALD⁴ sind von Aminonaphthalin oder Aminochinolin ausgehend nur trizyklische Basen mit angulärer Ringstellung zugänglich. Ist im Falle einer β -ständigen Aminogruppe die α -Stellung durch die Gegenwart einer Methylgruppe für den Ringschluß verrammelt, so geht die Chinolin- und Chinaldinbildung überhaupt nicht vonstatten, selbst wenn die β' -Stellung für die Anlagerung des dritten Ringes in linearer Anordnung frei wäre. Im Sinne der erwähnten theoretischen Überlegungen ist dies so auszulegen, daß zwei aromatische Ringe nur zwei Kohlenstoffatome mit Doppelbindung gemeinsam haben können. Es können aus diesem Grunde im rein aromatischen Naphthalin oder Chinolin die übrigen Doppelbindungen nur zwischen den α - und β -Atomen liegen und daher ein dritter aromatischer Ring auch nur an diesen Stellen angegliedert werden.

Lagert sich, was den Gegenstand einer folgenden Mitteilung

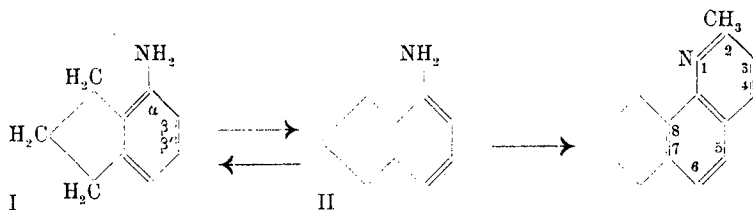
¹ II. Mitteilung von J. LINDNER, FR. SCHMITT und B. ZAUNBAUER s. Mh. Chem. 72 (1939) 216 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 147 (1939) 292.

² Mh. Chem. 46 (1925) 231.

³ Mh. Chem. 3 (1882) 570 und 4 (1883) 435.

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. 23 (1890) 1015; Liebigs Ann. Chem. 274 (1893) 331 und 279 (1894) 1.

bilden soll, bei der Anwendung der Chinolin- oder Chinaldinreaktion auf β -Aminohydrinden der dritte Ring linear, daher bei β und β' an, so ist im Hydrinden die Lage der Doppelbindungen wie im Schema I anzunehmen. Geht man bei der Synthese nun vom α -Aminohydrinden aus, so ist der Ringanschluß von Anfang nur angular bei α und β möglich; dies setzt aber zugleich das Auftreten einer Doppelbindung an dieser Stelle voraus. Im Hydrinden muß demnach, wenn diese Reaktion zustande kommt, die Anordnung I zwar bevorzugt, die Umlagerung in die tautomere Formel II aber möglich sein.



Unabhängig von den theoretischen Überlegungen war es natürlich auch an sich von Interesse, die vom α - und β -Aminohydrinden aus zugänglichen stellungsisomeren trizyklischen Trimethylen-chinolin- und chinaldinbasen kennen zu lernen und mit den homologen Tetramethylenverbindungen zu vergleichen, die von den Tetralylaminen ausgehend gewonnen worden waren.⁵

A. 7, 8-Trimethylen-chinolin (mit A. BERGER).

Bei der Herstellung dieser Base wurde nach den Angaben von J. v. BRAUN und H. GRUBER⁶ über die Chinolinisierung von β -Aminotetralin vorgegangen. Auf 11 g α -Aminohydrinden wurden 24 g Glycerin, 22 g konz. Schwefelsäure und 5 $\frac{1}{2}$ g Nitrobenzol verwendet. Die Reaktion wurde in üblicher Art in einem Rundkolben mit Rückflußkühler zunächst durch vorsichtiges Erwärmen in Gang gebracht, dann ohne Wärmezufuhr ablaufen gelassen, schließlich durch mehrstündiges Erwärmen vervollständigt. Nach Verdünnung mit Wasser wurde mit Wasserdampf das überschüssige Nitrobenzol, nach Zusatz von überschüssiger starker Kalilauge darauf die Base übergetrieben. Letzterer nahm selbst bei Verwendung von überhitztem Dampf lange Zeit in Anspruch. Aus dem Destillat schied sich ein Teil des Chinolins in schönen

⁵ Vgl. J. LINDNER und B. ZAUNBAUER, Mh. Chem. 72 (1939) 213 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 147 (1939) 289.

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. 55 (1922) 1710.

Nadeln mit Seidenglanz ab, im übrigen wurde die angesammelte große Flüssigkeitsmenge nach Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft, alkalisch gemacht, und das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Verflüchtigung des Äthers wurde die Base im Vakuum destilliert. Es ergaben sich beim Vakuum der Wasserstrahlpumpe 1 g Vorlauf und fast 8 g Hauptfraktion im Bereich von 165 bis 168°, einer Ausbeute von nahe 60% der Theorie entsprechend.

Die freie Base $C_{12}H_{11}N$ trat, wie erwähnt, beim Ausscheiden aus dem Wasserdampfdestillat in Form schöner Nadeln auf. Sie ist in Alkohol, Äther, Petroläther, und dgl. leicht, in Wasser sehr schwer löslich, und zeigt nach sorgfältigem Umkristallisieren einen Schmp. von 51—53°.

18'052 mg Sbst.: CO_2 25'65 n/10, H_2O 11'95 n/10.

$C_{12}H_{11}N$. Ber. C 85'16, H 6'56.

Gef. „ 85'25, „ 6'67.

Das Chlorid, $C_{12}H_{11}N \cdot HCl$, ist nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol leicht löslich. Aus absolut alkoholischer Lösung konnte es beim Eindunsten im Exsiccator in Form von Nadeln erhalten werden, die sich gegen 210° schwärzen und keinen scharfen Schmp. erkennen lassen.

Das Bromid, $C_{12}H_{11}N \cdot HBr$, ist schwerer löslich. Es konnte nach Erwärmen der Base mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure beim Erkalten in Form eines weißen Kristallbreies erhalten werden und bildet ebenfalls Kristallnadeln. Beim Schmelzen verhält es sich dem Chlorid ähnlich,

Das Jodid, $C_{12}H_{11}N \cdot HI$, kann aus der salzsauren Lösung der Base mit Jodkalilösung ausgefällt werden und tritt in Form gelber Flocken, die aus feinen Nadelchen bestehen. Auch in Alkohol ist es schwerer löslich als die anderen Halogenide. Beim Erwärmen über 210° tritt Dunkelfärbung ein.

Das Pikrat tritt bei der Fällung, z. B. aus alkoholischer Lösung, als rein gelb gefärbter Niederschlag auf, der unter dem Mikroskop Blättchen erkennen läßt.

Es läßt sich aus Alkohol in der Hitze umkristallisieren und geht nach einer annähernden Löslichkeitsbestimmung in etwa 500 Teilen kalten und etwa 80 Teilen heißen Alkohols, andererseits in etwa 1100 Teilen kalten und 500 Teilen heißen Wassers in Lösung. Im Schmelzpunktbestimmungs-Apparat tritt bei etwa 207° Verfärbung, bei 211—212° Schmelzen ein.

B. 7, 8-Trimethylen-chinaldin (mit J. SELLNER).

Die Synthese wurde in Anlehnung an ältere Arbeiten ähnlicher Art wie folgt durchgeführt: 13 g α -Aminohydrinden wurden durch Eindampfen mit Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt, mit der zweifachen Menge konzentrierter Salzsäure in eine starkwandige Flasche gebracht und mit 12 g Aldehyd versetzt. Nach zweistündigem Einwirken bei Zimmertemperatur wurde 3 Stunden im Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in eine Porzellanschale umgefüllt und zur Vertreibung der größeren Menge des freien Chlorwasserstoffes auf dem Wasserbade eingengt. Nach Abkühlung wurde die zähflüssige Masse mit Alkohol verflüssigt und bis zur annähernden Neutralisation starke Kalilauge, schließlich Soda im Überschuß zugefügt. Die anorganischen Salze wurden durch Filtrieren entfernt, der Alkohol abdestilliert, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und die Lösung mit Atzkali getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde die Base im Vakuum überdestilliert.

Das Übertreiben der Base aus dem alkalisch gemachten Reaktionsgemisch mit Wasserdampf gestaltet sich bei den höhermolekularen Chinaldinen wie auch bei den Chinolinen sehr zeitraubend. Die Wasserdampfdestillation kann nach dem obigen Vorgang vermieden werden.

Die nach Abtrennung eines kleinen Vorlaufes im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 165—169° übergehende Hauptfraktion, das Chinaldin, erstarrte in der Vorlage und zeigte zunächst einen Schmp. von 70°. Es konnte aus Alkohol umkristallisiert werden. Eine auf einen Tonscherben aufgepreßte und samt dem Scherben auf 85° erwärmte Probe⁷ zeigte schließlich einen Schmp. von 89°.

Die freie Base $C_{13}H_{13}N$, kristallisierte aus Alkohol über Schwefelsäure in Nadeln mit zerschlissenen Enden, oft sternförmig gruppiert. Sie ist löslich in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, gut löslich auch in Alkohol, Essigäther, Petroläther, sehr wenig löslich in Wasser. Schmp. 89°.

16·902 mg Sbst.: CO_2 23·99 n/10, H_2O 12·16 n/10.

$C_{13}H_{13}N$. Ber. C 85·19, H 7·16.

Gef. „ 85·16, „ 7·25.

Das Chlorid, $C_{13}H_{13}N \cdot HCl$, konnte durch Einengen der freien Base mit Salzsäure erhalten und aus Wasser umkristallisiert werden. Es trat in langen zerschlissenen⁷ Nadeln und Spießen auf. Die Löslichkeit in kaltem Wasser ist etwa 1:75, in heißem

⁷ Vgl. J. LINDNER, M. DJULGEROWA und A. MAYR, Mh. Chem. 44 (1923) 337.

größer. Der Schmp. ist unscharf, es tritt bei 250° (?) Schwärzung ein.

Das Bromid $C_{13}H_{13}N \cdot HBr$ kann aus der Base mit Bromwasserstoffsäure unmittelbar erhalten und aus Wasser umkristallisiert werden. Es wurde als Kristallfilz, bestehend aus feinen Nadeln, erhalten. Die zerschlissene Form tritt gegenüber dem Chlorid zurück, bei starker Vergrößerung scheinen schräge Abschlußflächen aufzutreten. Die Löslichkeit in Wasser ist geringer als beim Chlorid. Schmp. unsicher, bei etwa 230° (?) Dunkel-färbung.

Das Jodid $C_{13}H_{13}N \cdot HI$ ließ sich aus der Lösung des Chlorides durch Fällung mit Kaliumjodid erhalten. Die aus Wasser sich ausscheidenden Kristallnadeln sind ebenfalls etwas zerschlissen, doch scheinen schräge Abbruchflächen vorhanden zu sein. Die Löslichkeit in Wasser ist geringer als beim Chlorid. Beim Erwärmen tritt wie bei den vorangehenden Verbindungen Dunkel-färbung vor dem Schmelzen, und zwar bei etwa 240—250° ein.

Sämtliche Halogenide sind auch in Alkohol löslich.

Das Pikrat tritt beim Fällen der Base aus alkoholischer Lösung als Niederschlag von schöner gelber Färbung auf und bildet beim Umkristallisieren aus heißem Alkohol lange Nadeln. Der Schmp. liegt bei 190—191°.