

Dieses Keton bildet eine bei 218—220° siedende Flüssigkeit, welche auch bei niedriger Temperatur nicht erstarrt und durch Einwirkung von Kaliumferricyanid gleichfalls in eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure übergeführt werden kann, deren Analyse indessen noch aussteht.

Die Versuche, die allgemeine Oxydirbarkeit aller gemischten Ketone zu den entsprechenden Ketonensäuren nachzuweisen, werden weiter fortgesetzt.

Göttingen, den 2. Juni 1887.

378. Carl Beyer: Ueber Chinolinderivate aus β -Diketonen.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 3. Juni.)

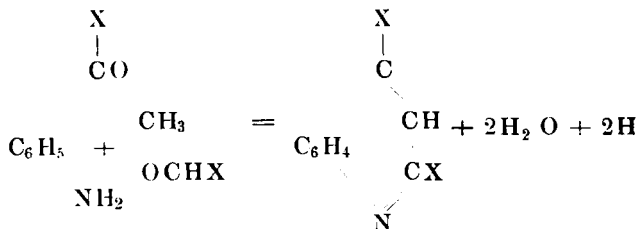
Vor Jahresfrist¹⁾ habe ich eine Methode zur Darstellung von Chinolinderivaten aus aromatischen Aminen und den durch gasförmige Salzsäure erhaltenen Condensationsproducten von fetten Aldehyden mit gewissen Ketonen beschrieben. So erhielt ich aus

Anilin, Formaldehyd und Aceton Cincholepidin,

Anilin, Acetaldehyd und Aceton α - γ -Dimethylchinolin,

Anilin, Acetaldehyd und Acetophenon α -Methyl- γ -Phenylchinolin.

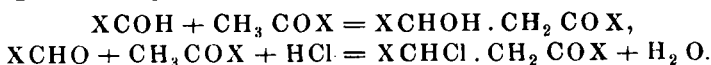
Der Typus der Reaction lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:



Das Endproduct der erwähnten Condensation von Aldehyden mit Ketonen sind die ungesättigten Ketone der Formel $\text{XCH}:\text{CH}.\text{COX}$. Als Zwischenproducte treten vielleicht zunächst aldolartige, jedenfalls

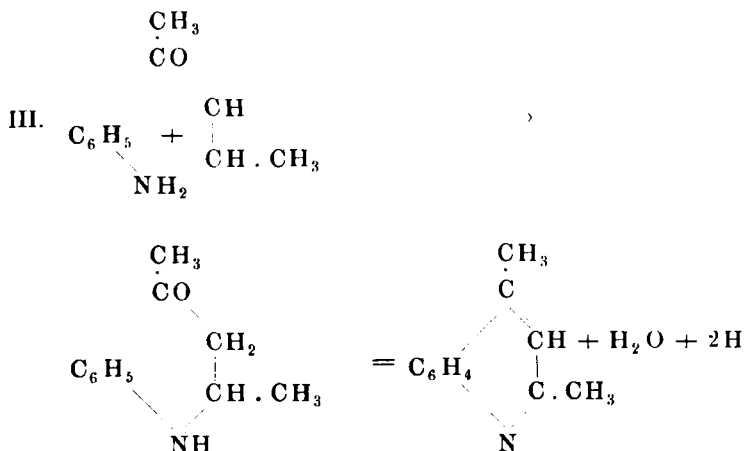
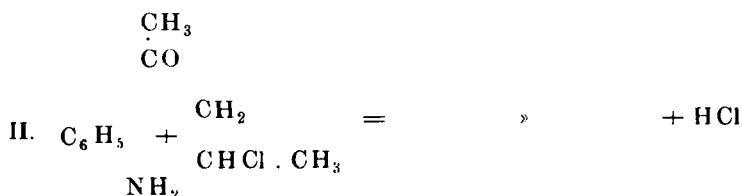
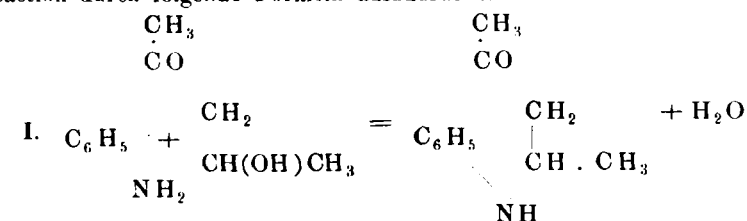
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 33. 393.

aber, wie Claisen nachgewiesen hat, bei der Salzsäuremethode chlorhaltige Zwischenproducte auf:

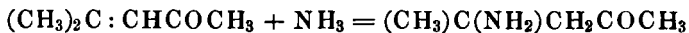


Durch die Constitution der oben erwähnten Chinolinderivate ist erwiesen, dass das Ketonsauerstoffatom des ungesättigten Ketons oder vielmehr der erwähnten Zwischenproducte in die Orthostellung des aromatischen Amins eingreift. Diesem Vorgange geht aber wohl sehr wahrscheinlich die Bildung eines anilidartigen Körpers voraus, der dann im weiteren Verlauf der Reaction in Chinolinderivate übergeht.

Auf die Bildung des Dimethylchinolins exemplificirend würde die Reaction durch folgende Formeln auszudrücken sein:

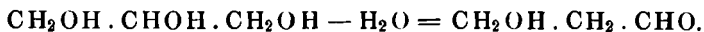


Für die in Gleichung III angenommene etwas auffällig erscheinende Anlagerung von Anilin an eine doppelte Kohlenstoffbindung führte ich als stützenden Belag die analoge Anlagerung von Ammoniak an Mesityloxyd an, die bekanntlich zum Diacetonamin führt:

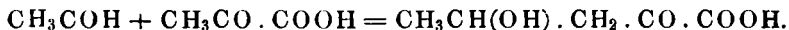
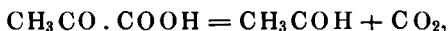


Wahrscheinlich aber verläuft die Reaction unter Voraussetzung der aldolartigen oder chlorhaltigen Zwischenproducte.

Ich habe versucht, die Chinolinsynthesen von Skraup, von Döbner und von Miller und die von Böttiger (Aniluvitoninsäure) nach demselben Princip zu erklären. Was die erstere anbelangt, so möchte ich hier darauf hinweisen, dass das erste Stadium der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Glycerin sehr wohl als nach folgender Gleichung verlaufend angenommen werden kann:



Die Synthese von Döbner und von Miller würde das aus zwei Molekülen Aldehyd entstehende Aldol selbst oder das chlorhaltige Product $\text{CH}_3\text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{CHO}$ voraussetzen, und was die Bildung der Aniluvitoninsäure anbelangt, deren Identität mit γ -Chinaldincarbonsäure ich loc. cit. nachweisen konnte, so habe ich zuerst die richtige Deutung ihrer Bildung aus Anilin und Brenztraubensäure insofern gegeben, als ich eine Spaltung eines Theiles der Brenztraubensäure in Aldehyd und Kohlensäure und eine Condensation des so erhaltenen Aldehyds mit unveränderter Brenztraubensäure annahm.



Das letztere Condensationsproduct würde dann im oben beschriebenen Sinne Condensation zur Chinaldincarbonsäure erfahren.

Die Richtigkeit dieses Gedankenganges ist später von O. Döbner¹⁾ experimentell an einer Reihe analoger Reactionen nachgewiesen worden.

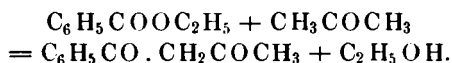
Fasst man die oben angenommenen Aldolketone in's Auge, so kann man sie als Hydropducte von β -Diketonen auffassen, so z. B. das hypothetische $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$ als den Alkohol des Acetylacetons $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCH}_3$, welches kürzlich von Combes²⁾ dargestellt wurde. Man dürfte mit Recht bei den Körpern vom Typus des Letzteren eine um so grössere Befähigung zur Chinolincondensation voraussetzen, als sie die zwei zu eben dieser Synthese überflüssigen Wasserstoffatome weniger enthalten. Ich fühlte mich umso mehr

¹⁾ Diese Berichte XX, 277.

²⁾ Combes, diese Berichte XX, Ref. 12.

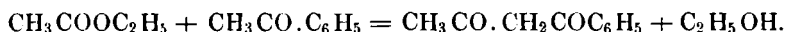
zur Prüfung dieses Gedankens bewogen, als durch die im hiesigen Laboratorium aufgefundene elegante Methode von Dr. Claisen ¹⁾ diese bisher ziemlich schwer zugänglichen β -Diketone zu leicht und rasch darstellbaren Präparaten geworden sind. Ich fasste zunächst zu meinen Zwecken das von E. Fischer ²⁾ und Kuzel zuerst dargestellte Benzoylaceton und das von v. Baeyer und Perkin zuerst dargestellte ³⁾ Dibenzoylmethan in's Auge.

Das Benzoylaceton stellte ich mir zunächst nach der von Claisen, loc. cit., angegebenen Methode: Einwirkung von Benzoësäureäther auf Aceton und Natriumäthylat dar:



Da die Ausbeute nach diesem Verfahren sehr zu wünschen übrig liess, so habe ich mit Dr. Claisen und nach seinen Angaben versucht, auf dem umgekehrten Wege: nämlich durch Einwirkung von Essigäther auf Acetophenon bessere Resultate zu erhalten.

In der That wurden auf diese Weise ausgezeichnete Ausbeuten erzielt. So ergaben z. B. 25 g Acetophenon 20 g reines Benzoylaceton. Die Reaction verläuft demnach ziemlich glatt nach der Gleichung



Anilid des Benzoylaceton.

Erhitzt man 1 Molekül Benzoylaceton mit 1 Molekül Anilin im Oelbad auf 150°, so bemerkt man das Entweichen von Wasserdämpfen. Ist ein solches nicht mehr wahrzunehmen, so lässt man erkalten und krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Alkohol um. Beim Stehen der erkalteten Lösung krystallisiren schön gelbweisse Blättchen vom Schmelzpunkt 110°, welch letzterer auch nach nochmaligem Umkrystallisiren nicht mehr in die Höhe rückt.

Denselben Körper erhält man auch nach folgendem Verfahren:

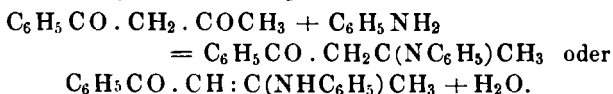
1 Molekül Benzoylaceton und 1 Molekül Anilin werden in Eisessig mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, das Product in Eiswasser gegossen und nach dem Erstarren aus Alkohol wie oben umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt und das Aussehen des so erhaltenen Präparates sind dieselben wie oben. Der Körper verhält sich wie ein Anilid: durch Erhitzen mit verdünnten Säuren und Alkalien wird er zunächst in seine Componenten gespalten. Wie die Analyse zeigt, ist er durch Substitution eines Carbonylsauerstoffatoms durch Phenylimid oder -amid entstanden, und zwar ist es, wie aus der unten

¹⁾ Diese Berichte XX, 655.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2239.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2134.

beschriebenen Umwandlung desselben sicher hervorgeht, der dem Acetyl angehörige Sauerstoff, welcher substituiert wird, so dass die Reaction durch folgende Gleichung auszudrücken ist:



Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.3120 g Substanz lieferten 16.25 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 716 mm Bar. = 0.1816 g Stickstoff.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}$
N 5.90

Gefunden
5.82 pCt.

γ -Phenylchinaldin.

Wird das Anilid in der 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und auf dem Wasserbad erwärmt, so tritt bald — nach einigen Stunden — ein Punkt ein, wo eine in Wasser eingetragene Probe nichts mehr abscheidet. Ist dieser Punkt erreicht, so giesst man das ganze Product langsam in etwa das 20fache Volumen Eiswasser. Nach dem etwa nothwendigen Filtriren von sehr geringen Schmutzflocken erhält man eine klare Lösung von prachtvoll blauer Fluorescenz. Ist die Lösung zu concentrirt, so scheiden sich weisse Nadelchen eines schwefelsauren Salzes ab (s. unten).

Auf Zusatz von Ammoniak zur Lösung fällt eine Base in weissen Flöckchen nieder. Dieselben werden abgesaugt, gewaschen und auf dem Thonteller getrocknet. So erhält man ein weisses Pulver vom Schmelzpunkt 100°. Aus Aether krystallisirt die Base in klaren, anscheinend rhombischen Tafeln. Sie ist indifferent gegen salpetrige Säure und liefert in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumbichromatlösung ein schwer lösliches, gelbes Chromat.

Die Analyse zeigt, dass sie die Zusammensetzung eines Methylphenylchinolins besitzt, und da sie im Aussehen, Schmelzpunkt und allen anderen Eigenschaften mit dem von Königs¹⁾ und mir l. c. erhaltenen γ -Phenylchinaldin übereinstimmt, so ist sie für identisch mit dieser Base zu erklären. Das oben beschriebene schwefelsaure Salz schmolz an demselben Thermometer zugleich mit einem aus Anilin, Paraldehyd und Acetophenon erhaltenen Präparat bei 235—236°. Die beschriebenen Reactionen verlaufen ganz glatt.

Die Verbrennung ergab:

0.2130 g Substanz gaben 0.6815 pCt Kohlensäure und 0.1180 pCt. Wasser.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}$

C 87.67

H 5.94

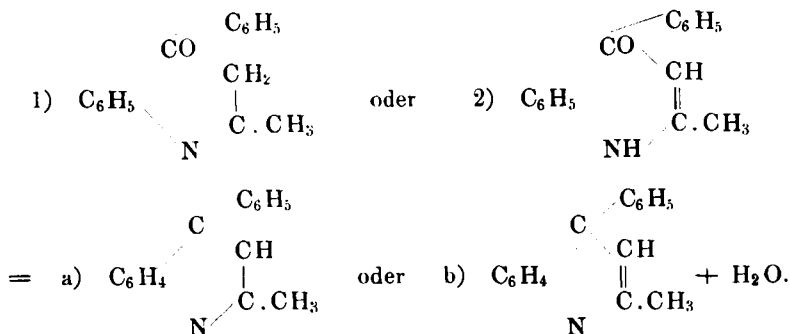
Gefunden

87.27 pCt.

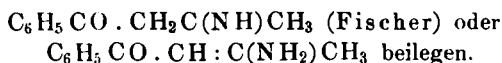
6.15 »

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2406.

Die Bildung der Base aus dem Anilid des Benzoylaceton ergibt sich aus folgender Gleichung:



Aus der Bildung und Constitution der Chinolinbase ergibt sich mit Sicherheit die Constitution des Anilids nach 1) oder 2), da eine Umlagerung bei der Chinolincondensation wohl kaum anzunehmen ist. E. Fischer¹⁾ hat durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Benzoylaceton in der Wärme ein bei 143° schmelzendes Monamin desselben erhalten. Ich habe dasselbe in prachtvollen rhombischen Krystallen²⁾ durch Auflösen und Stehenlassen des Benzoylaceton in alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Aus Analogieschlüssen muss man diesem Körper wohl die Constitution:



Nicht so leicht wie aus dem Benzoylaceton lässt sich nach meinen bisherigen Erfahrungen aus Dibenzoylmethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \text{ CO} \cdot \text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$, ein Anilid erhalten. Zwar konnte ich in den erhaltenen Producten die Anwesenheit eines solchen dadurch nachweisen, dass durch Alkali in der Wärme Anilin abgespalten wurde. Jedoch ist es mir bisher nicht gelungen, dasselbe rein darzustellen.

Ich habe deshalb das nach den beim Benzoylaceton angegebenen Methoden erhaltene Rohproduct direct mit Schwefelsäure digerirt. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich sehr viel unverändertes Dibenzoylmethan aus. Ich extrahirte deshalb mit Aether, und nun schied die klare Lösung, welche ebenfalls blau fluorescirte, kleine

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2134.

²⁾ Hr. Dr. Muthmann hat die Güte gehabt, dieselben zu messen. Die Details sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden. Obgleich die Horizontal-axen fast gleich sind, stellte Dr. Muthmann aus den physikalischen Eigenschaften den rhombischen Charakter fest.

weisse Nadelchen eines schwefelsauren Salzes aus. Dasselbe ist sehr schwer löslich in verdünnter Schwefelsäure, dissociirt leicht mit reinem Wasser und gehört demnach einer schwachen Base an. Die Letztere wird erhalten, wenn das Salz mit Ammoniak übergossen und mit Aether extrahirt wird; auch durch blosses Schütteln mit Aether und Wasser wird eine ätherische Lösung der freien Base erhalten.

Dieselbe erstarrt nach dem Verdunsten des getrockneten Aethers zu einer weissen Krystallmasse, die bei 112° schmilzt.

Die Base liefert ein Chromat und in alkoholischer Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid ein schwer lösliches Platindoppelsalz. Sie ist daher wohl als das erwartete α - γ -Diphenylchinolin anzusprechen, worauf die Analyse des Platindoppelsalzes stimmt:

Berechnet		Gefunden
für $(C_{21}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		
Pt	19.30	19.21 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auch auf die Carboxäthyl-derivate der β -Diketone z. B. Benzoylacetessigester ausgedehnt werden.

379. P. Rischbieth: Zur Darstellung der Lävulinsäure.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Das Verfahren von Tollens zur Darstellung der Lävulinsäure durch Kochen von Rohrzucker mit Schwefelsäure, Abpressen der Huminsubstanz, fortgesetztes Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether und Destilliren des Rückstandes ist zur Herstellung grösserer Mengen der Säure besonders wegen der erforderlichen grossen Quantitäten Aethers, sowie wegen der geringen Ausbeute (5—6 pCt.) kostspielig und lästig. Spätere Modificationen des Verfahrens von Conrad durch Ersatz der Schwefelsäure durch Salzsäure haben zwar die Ausbeute erheblich zu steigern, doch die Aetherextraction nicht zu eliminiren vermocht.

Zu letzterem Zweck schon früher im hiesigen Laboratorium angestellte Versuche sind an der Unmöglichkeit, die gebildete Lävulinsäure durch Destillation von dem Rückstande zu trennen, gescheitert.

Da nämlich die bei der Inversion des Rohrzuckers gebildete Lävulose leicht, die Dextrose dagegen schwerer durch Säuren angegriffen wird, so bleibt bei Anwendung verdünnter Säure die Dextrose fast intact und verhindert die directe Gewinnung der aus der Lävulose gebildeten Lävulinsäure durch Destillation, während bei der Verwendung