

0.1315 g Sbst.: 0.3757 g CO<sub>2</sub>, 0.0464 g H<sub>2</sub>O. — 0.1306 g Sbst.: 22.1 ccm N (23°, 721 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 77.9, H 3.9, N 18.2.

Gef. » 78.0, » 3.9, » 18.2.

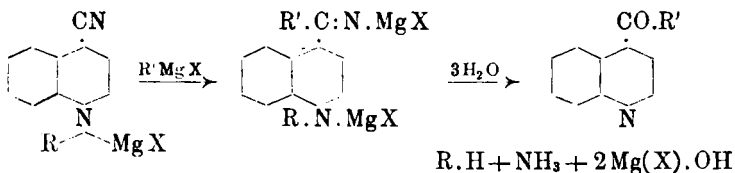
1-Cyan-isochinolin verseift sich beim Erhitzen mit Säuren und Alkalien sehr leicht zur Isochinaldinsäure. Letztere findet sich auch in geringen Mengen in dem Rückstande der Wasserdampfdestillation. Sie wurde in gewohnter Weise als Kupfersalz niedergeschlagen und durch Krystallisation aus Wasser gereinigt. Weiße Nadeln vom Schmp. 161°.

Universität Genf, Laboratorium für organische Chemie.

### 383. Adolf Kaufmann, Paul Dändliker und Hans Burkhardt: Über Chinolyl-Ketone. III.

(Eingegangen am 12. Juli 1913.)

Nach unseren ersten Mitteilungen<sup>1)</sup> bilden sich Ketone der Chinolinreihe durch Einwirkung von Organomagnesium-Verbindungen auf die Nitrile der Chinolin-4-carbonsäuren, und zwar in der Weise, daß sich ein erstes Molekül des »Grignard-Reagens« an dem tertiären Stickstoffatom des Kerns absättigt und darauf ein zweites Molekül der Magnesiumverbindung mit der Cyangruppe in üblicher Weise in Reaktion tritt, also nach dem Schema:

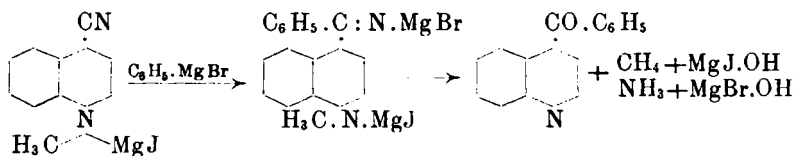


Daß die Reaktion wirklich in diesen zwei getrennten Phasen vor sich geht, lehrt der folgende Versuch.

Läßt man zu einer ätherischen Lösung von 4-Cyan-chinolin genau die äquivalente Menge Methylmagnesiumjodid-Lösung fließen, so entsteht ein körniger Niederschlag, der mit Wasser zersetzt unverändertes Cyan-chinolin zurückgibt, während Methyl-(chinolyl-4)-keton nur in Spuren sich gebildet hat. Gibt man jedoch, statt mit Wasser zu zersetzen, nunmehr ein Molekül Phenyl-magnesium-

<sup>1)</sup> B. 45, 3090 [1912]; 46, 57 [1913].

bromid zu und zersetzt erst dann, so entsteht mit einer Ausbeute von über 80% der Theorie Phenyl-(chinolyl-4)-keton,



Dieser Beobachtung wurde auch in unseren früheren Versuchen stets Rechnung getragen dadurch, daß 1) zwei Moleküle des Magnesiumkörpers oder auch ein kleiner Überschuß davon auf die Cyanverbindung zur Einwirkung gebracht, und 2) die Organomagnesiumverbindung in die Nitrillösung eingetragen wurde. Ferner wurde ein allzu großer Überschuß des Magnesiumkörpers tunlichst vermieden und später auch die Reaktionstemperatur heruntersgesetzt (bis auf  $-10^\circ$ ), um die Bildung sekundärer Nebenprodukte möglichst zu verhindern.

Nach dieser Vorschrift bilden sich die von uns früher beschriebenen Ketone stets mit einer Ausbeute, die jeweils je nach dem Derivat zwischen 60—85% der Theorie wechselt. Nur mit einer Magnesiumverbindung, dem Benzyl-magnesiumchlorid, ging die Reaktion wesentlich anders vonstatten, indem an Stelle des Benzyl-ketons namentlich 4-Benzyl-chinolin entstand.

Dieses Produkt haben unterdessen auch P. Rabe und R. Paster-nack<sup>1)</sup> aufgefunden und beschrieben. Wir fügen deshalb hier nur bei, daß sich das in 6-Stellung methoxylierte bzw. äthoxylierte Derivat dem einfachen Cyan-chinolin analog verhält.

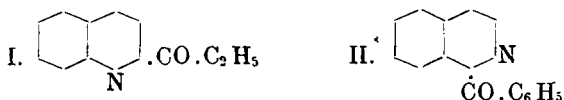
Es schien uns nun von Interesse zu untersuchen, ob die Stellung der Cyangruppe im Chinolinkerne auf den Verlauf der Reaktion und die Bildung der Ketone irgend welchen Einfluß ausübt. Auch die Darstellung von Ketonen aus den Cyanverbindungen anderer stickstoffhaltiger Ringsysteme, namentlich des Isochinolins und Pyridins, war uns für andre Synthesen nützlich.

Aus diesen Gründen haben wir die Einwirkung der Organomagnesium-Körper auf die Nitrile der Chinaldin- und Isochinaldinsäuren und der Chinolin-5-carbonsäure studiert. Während in den ersten beiden Fällen eine wesentliche Beeinflussung der Reaktion durch die verschiedene Stellung der Cyangruppe im Kern nicht zu konstatieren war, blieb auffallender Weise das Nitril der Chinolin-5-carbonsäure bei der gleichen Behandlung unverändert. Es sollen deshalb nunmehr auch Versuche mit den andren

<sup>1)</sup> B. 46, 1026 [1913].

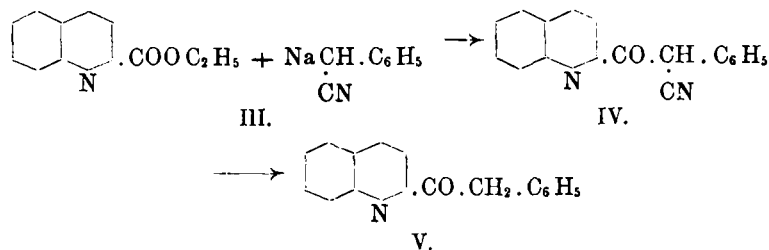
benzolseitig substituierten Nitrilen ausgeführt werden, um zu entscheiden, ob allein die reaktionserleichternde  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Stellung des Pyridinringes der Cyangruppe die Fähigkeit verleiht, mit organischen Magnesiumverbindungen zu reagieren.

Von den neuen Ketonen zeichnen sich das Methyl- und Äthyl-(chinolyl-2)-keton (Formel I) durch angenehmen Geruch aus. Von den Isochinolyl-ketonen kommen denjenigen vom Typus des Phenyl-(isochinolyl-1)-ketons (Formel II) als Muttersubstanz des Papaveraldins und anderer Opium-Alkaloide einiges Interesse zu.



Auch in anderer Beziehung verhalten sich die beiden ersten Nitrile den 4-Cyan-chinolinen analog. Benzyl-magnesiumchlorid gibt nämlich mit ihnen in nur sehr geringer Ausbeute das gesuchte Benzyl-keton, während die Hauptmenge andren Reaktionen zum Opfer fällt. Für die Darstellung dieser Ketone eignet sich dagegen vortrefflich eine andre Methode, die sich auf die Arbeiten von F. Bodroux<sup>1)</sup> in der Fett- und der Benzolreihe stützt.

Das Mononatriumsalz des Benzyl-cyanids reagiert mit dem Chinaldinsäure-äthylester sehr energisch unter Bildung von Cyanobenzyl-(chinolyl-2)-keton. Dieser Körper zerfällt beim Kochen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure glatt in Benzyl-chinolyl-keton und Kohlensäure.



### Experimentelles.

#### Methyl-(chinolyl-2)-keton.

Methyl-magnesiumjodid-Lösung (2 1/4 Mol.) wurden allmählich einer gut gekühlten Lösung von 2-Cyan-chinolin<sup>2)</sup> in Benzol-Äther zugetropft. Die Reaktion ist äußerst energisch. Es setzt sich ein hellgelber körniger Niederschlag ab, der das Reaktionsprodukt darstellt. Er wurde ohne weiteres

<sup>1)</sup> C. r. 151, 234, 1357 [1910].

<sup>2)</sup> Siehe die voranstehende Mitteilung.

Erwärmen von der Flüssigkeit abgetrennt — wobei sofort der charakteristische Geruch des Ketons auftritt —, mit Wasser und Ammoniumchlorid zersetzt und der Wasserdampf-Destillation unterworfen.

Methyl-(chinolyl-2)-keton geht als weißes Öl über und erstarrt in der Vorlage sofort krystallinisch. Die Ausbeute betrug 79%. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, wenig löslich in kaltem Wasser. Bei einem Druck von 13 mm destilliert es bei einer Temperatur von 146—148°. Es schmilzt bei 52°. Aus stark verdünntem Alkohol erscheint es nach einigem Stehen in kleinen Nadelchen.

0.1359 g Sbst.: 0.3860 g  $\text{CO}_2$ , 0.0629 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1227 g Sbst.: 9.1 ccm N (16°, 725 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}$ . Ber. C 77.2, H 5.3, N 8.2.

Gef. » 77.5, » 5.2, » 8.2.

Methyl-(chinolyl-2)-keton hat sehr eigenartigen, jasminartigen Geruch.

Mit Phenylhydrazin reagiert das Keton in verdünnter essigsaurer Lösung leicht. Das Hydrazon fällt sofort aus. Es krystallisiert aus Alkohol in gelben, feinen Nadeln, die bei 154° schmelzen.

0.1328 g Sbst.: 19.0 ccm N (14°, 713 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3$ . Ber. N 16.1. Gef. N 15.8.

#### Äthyl-(chinolyl-2)-keton.

Es bildet sich in derselben Weise wie das niedere Homologe aus 2-Cyan-chinolin und Äthyl-magnesiumbromid. Zur Reinigung wurde es ebenfalls mit Wasserdampf destilliert und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Es bildet weiße Nadeln und schmilzt bei 59—60°. Die Ausbeute betrug 8.2 g Keton aus 10 g Nitril = 68% der Theorie. Die Nebenprodukte wurden nicht näher untersucht.

0.1510 g Sbst.: 0.4321 g  $\text{CO}_2$ , 0.0863 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1308 g Sbst.: 8.8 ccm N (13.5°, 724 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}$ . Ber. C 77.8, H 5.9, N 7.6.

Gef. » 78.0, » 6.3, » 7.4.

Äthyl-(chinolyl-2)-keton ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer Wasser, leicht löslich. Es hat angenehmen Ketongeruch. Das Phenylhydrazon bildet kurze gelbe Nadeln, die bei 106° schmelzen.

#### Phenyl-(chinolyl-2)-keton.

Dieses Keton ist bereits von E. Besthorn<sup>1)</sup> auf andrem Wege aus Chinaldinsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid

<sup>1)</sup> B. 41, 2001 [1908].

nach der Friedel-Craftsschen Reaktion gewonnen worden. Mit sehr guter Ausbeute bildet es sich auch nach unsrer Methode aus dem Chinaldinsäurenitril und Phenyl-magnesiumbromid. Es ist mit Wasserdampf nicht flüchtig und wurde zuerst in Benzol aufgenommen, mit Ätzkali getrocknet und schließlich aus Ligroin-Benzol umkrystallisiert. Farblose Blättchen, die mehrmals umkrystallisiert bei 111° schmelzen.

0.1328 g Sbst.: 7.0 ccm N (17.5°, 713 mm).

$C_{16}H_{11}ON$ . Ber. N 6.0. Gef. N 5.8.

### Benzyl-(chinolyl-2)-keton.

#### Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid auf 2-Cyan-chinolin.

Nach einigen ersten orientierenden Versuchen wurde wie folgt verfahren:

Zu einer auf  $-10^{\circ}$  gekühlten, ätherischen Lösung von 4.3 g 2-Cyan-chinolin wird die gleiche Menge Methyl-magnesiumjodid und dann sofort 4.7 g Benzyl-magnesiumchlorid zugesetzt. Der anfänglich gelbe, körnige Niederschlag färbt sich braungelb. Man trennt vom Äther ab und zersetzt mit Wasser. Dann wird zuerst mit Wasserdampf destilliert, um Spuren von Methyl-(chinolyl-2)-keton zu verjagen,\* schließlich mit Salzsäure stark angesäuert. Die nicht basischen Nebenprodukte (Dibenzyl) wurden mit Äther extrahiert. Nachdem mit Ammoniak übersättigt, wird mit Benzol ausgezogen. Die Benzollösung wurde mit Pottasche getrocknet und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Fraktion von 215–260° (bei ca. 20 mm) erstarrt nach dem Erkalten krytallinisch. Sie wurde wiederholt mit Ligroin ausgekocht.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurden dann flache Nadeln vom Schmp. 78° erhalten. Die Ausbeute betrug 0.4 g an reiner Substanz.

0.1335 g Sbst.: 7.5 ccm N (24°, 715 mm).

$C_{17}H_{13}ON$ . Ber. N 5.6. Gef. N 5.9.

Der Körper erwies sich mit dem nach dem folgenden Verfahren hergestellten Benzyl-(chinolyl-2)-keton identisch.

#### Einwirkung von Benzylcyanid-natrium auf Chinaldinsäure-äthylester.

Feingepulvertes Natriumamid (1.7 g) wird in trockenem Äther aufgeschwemmt und tropfenweise 4.1 g Benzylcyanid zugesetzt. Die Reaktion setzt mit starker Ammoniakentwicklung ein. Es wird solange am Rückfluß gekocht, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Jetzt gibt man zu der rotbraunen Masse allmählich 7 g Chinaldinsäure-äthylester. Die Reaktion ist wiederum sehr energisch. Es wird noch ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht. Die feste

Masse wird dann mit Wasser zersetzt, mit 2 g Essigsäure neutralisiert und abgenütscht.

Durch Krystallisation aus Ligroin erhält man die Substanz leicht rein in langen, hübschen Nadeln. Sie schmilzt bei 120—121°. Ausbeute 7.5 g = 79 % der Theorie.

0.1310 g Sbst.: 0.3790 g CO<sub>2</sub>, 0.0540 g H<sub>2</sub>O. — 0.1322 g Sbst.: 13.0 ccm N (24°, 715 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 79.4, H 4.4, N 10.3.

Gef. » 78.9, » 4.6, » 10.4.

Cyanobenzyl-chinolyl-keton (Formel IV) ist in Ligroin und Äther ziemlich schwer löslich, leicht löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser.

### Verseifung des Nitrils und Abspaltung der Carboxylgruppe.

Das Nitril entwickelt beim Erhitzen mit Schwefelsäure deutlich Kohlensäure. Es wird also die durch Verseifung des Nitrils entstandene Carboxylgruppe sofort eliminiert.

Cyanobenzyl-chinolin-keton (3.4 g) wurde in einem Gemisch von 6 ccm Wasser und 18 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und auf 120—130° erwärmt. Es entsteht Kohlensäure, die in Barytlösung aufgefangen wird. Nach etwa einer Stunde ist die Reaktion beendet. Das gewogene Bariumcarbonat ergibt 1 Mol. Kohlensäure. Das Keton wird nunmehr aus der schwefelsauren Lösung mit Alkali gefällt und der Niederschlag getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert.

Man erhält so die charakteristischen, zu Tafeln vereinigten flachen Nadeln des Benzyl-(chinolyl-2)-ketons, die bei 78° schmelzen. Eine Mischprobe gibt mit der auf andrem Wege gewonnenen Substanz keine Schmelzpunkterniedrigung. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0.1419 g Sbst.: 0.4342 g CO<sub>2</sub>, 0.0664 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. C 82.6, H 5.3.

Gef. » 83.4, » 5.2.

Das Keton ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin und Petroläther leicht löslich, unlöslich in Wasser.

### Methyl-(isochinolyl-1)-keton.

2 g 1-Cyan-isochinolin<sup>1)</sup> wurden in 100 ccm Äther gelöst und bei 0° portionenweise unter Umrühren mit 4.1 g Methylmagnesiumjodid-Lösung versetzt. Es fällt sofort ein schwerer, gelber, körniger Niederschlag aus. Es wird nun mit Eisstücken und Salmiak versetzt und dann mit Wasserdampf destilliert. Nach dem Abblasen des Äthers geht das Keton als hellgelbes Öl über. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Der

<sup>1)</sup> siehe die voranstehende Mitteilung.

Ätherrückstand gab nach der Destillation im Vakuum (bei 12 mm 149–150°) 1.4 g Keton, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte.

Das Keton ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus Petroläther krystallisiert es nach längerem Stehen in farblosen Nadeln und schmilzt bei 48°.

0.1060 g Sbst.: 0.2984 g CO<sub>2</sub>, 0.0489 g H<sub>2</sub>O. — 0.1322 g Sbst.: 10.3 ccm N (22°, 720 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ON. Ber. C 77.2, H 5.3, N 8.2.

Gef. » 76.8, » 5.3, » 8.4.

Methyl-(isochinolyl-1)-keton besitzt schwachen Geruch. Es gibt mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung ein gelbes Hydrazon, das sich bei 160° zersetzt.

#### Phenyl-(isochinolyl-1)-keton.

Es entsteht aus Phenyl-magnesiumbromid und Cyan-isochinolin wie die homologen Körper. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig. Nach dem Abdestillieren des Diphenyls wurde ammoniakalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand destilliert im Vakuum konstant bei 231° unter 12 mm Druck. Nach einigen Tagen ist das Destillat krystallinisch erstarrt.

Aus Ligroin erhält man große, farblose, stark lichtbrechende Tafeln vom Schmp. 76–77°.

0.1170 g Sbst.: 0.3532 g CO<sub>2</sub>, 0.0500 g H<sub>2</sub>O. — 0.1316 g Sbst.: 7.0 ccm N (22°, 716 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 82.4, H 4.7, N 6.0.

Gef. » 82.3, » 4.7, » 5.7.

Phenyl-(isochinolyl-1)-keton ist in Benzol, Alkohol und Äther leicht löslich, schwerer in Ligroin. Mit Jodmethyl unter Druck auf 100° erhitzt, bildet es kein Jodmethylat.

Universität Genf, Laboratorium für organische Chemie.

### 384. K. Brand: Über die elektrochemische Reduktion organischer Halogen-Verbindungen. II.

(Eingegangen am 14. August 1913.)

Die unsymmetrischen Diaryl-trichlor-äthane, Ar<sub>2</sub>CH.CCl<sub>3</sub>, gehen bei der Destillation mit Zinkstaub<sup>1)</sup> oder aber, wie Elbs<sup>2)</sup> fand, bei längerem Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Zinkstaub in Gegenwart von Ammoniak und einer Spur von Kupfer unter Verlust des

<sup>1)</sup> Goldschmidt, B. 6, 990 [1873].

<sup>2)</sup> Elbs und Förster, J. pr. [2] 39, 299 [1899]; s. a. die Literaturangaben bei den betr. Stilben-Derivaten.