

199. Julius v. Braun und Heinrich Gruber: Über Benzo-polymethylen-Verbindungen, V.: Synthese des α -Anthrapyridins aus Tetralin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 11. April 1922.)

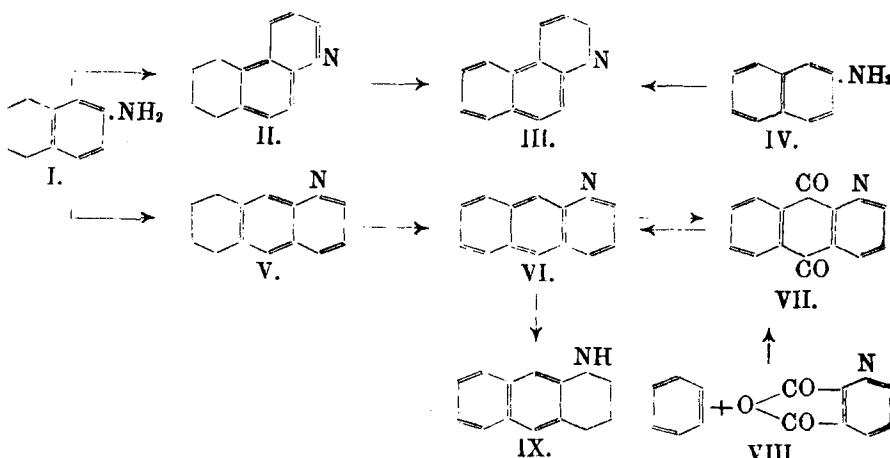
β -Naphthylamin (IV.) gliedert bekanntlich, wenn man es der Skraupschen Reaktion unterwirft, den dritten Ring ausschließlich in angulärer Weise an, so daß völlig reines β -Naphthochinolin (III.) entsteht. Strukturverhältnisse des Naphthalinkerns, über die wir aber immer noch zu wenig wissen, um ihre Auswirkung klar zu formulieren, sind natürlich hier ebenso, wie bei der ausschließlichen Bildung des angulären Naphthindols aus β -Naphthylamin, an dem Verlauf der Reaktion Schuld¹⁾). Wie sich die Verhältnisse gestalten würden, wenn die nichtsubstituierte Hälfte des β -Naphthylamin-Moleküls durch Hydrierung ihres aromatischen Charakters beraubt werden würde, war im voraus mit völliger Sicherheit nicht zu sagen: Die Tetramethylenkette des Tetralins ist zwar vielfach in ihrer Einwirkung auf die aromatische Hälfte des Moleküls zwei *ortho*-ständigen Alkylresten äquivalent, und das β -Amino-tetralin (I.) kann daher von vornherein als Analogon des 1.2.4-Xylidins betrachtet werden; wie dieses sich aber bei der Skraupschen Reaktion verhält, weiß man nicht genau. Zwar hat Berendt²⁾ darüber vor fast 40 Jahren eine kleine Untersuchung veröffentlicht; welche Konstitution aber seinem Dimethyl-chinolin zukommt, und ob es überhaupt eine einheitliche Base ist, ist nicht entschieden worden.

Es schien uns von vornherein wahrscheinlich, daß das β -Amino-tetralin (und wohl auch das 1.2.4-Xylidin) nach beiden möglichen Richtungen den Pyridinkern angliedern würden, wobei eine allerdings bevorzugt werden könnte.

Wenn es dann gelingen sollte, die beiden zu erwartenden Ringbasen (II. und V.) voneinander sauber zu trennen, so war damit die Synthese des α -Anthrapyridins gelöst: denn es war kaum daran zu zweifeln, daß beide Amine durch einen passenden Dehydrierungsprozeß sich in die isomeren wasserstoffärmeren Basen III. und VI. würden überführen lassen.

¹⁾ Der Widerstand gegen die lineare Angliederung des Pyridin-Ringes ist so groß, daß bekanntlich sogar α -Brom- und α -Nitro- β -naphthylamin unter Abspaltung von Bromwasserstoff resp. salpetriger Säure β -Naphthochinolin bilden (Lellmann und Schmidt, B. 20, 3154 [1887]).

) B. 17, 1489 [1884].



Unsere Hoffnung erwies sich als ganz berechtigt. Das bei Anwendung der Skraupschen Reaktion auf β -Amino-tetralin entstehende Gemenge von zwei Basen läßt eine verhältnismäßig einfache Trennung durch die Pikrate zu: die eine, in geringerer Menge entstehende Base geht dann bei der Entziehung von Wasserstoff recht glatt in das wohlbekannte β -Naphthochinolin über, die andre, die in einer größeren Menge entsteht, ebenso glatt in eine neue isomere Verbindung, die das lang gesuchte α -Anthrapyridin darstellt¹⁾. Daß ihr tatsächlich die lineare Formel des 6,7-Benzochinolins zukommt, konnten wir dadurch beweisen, daß wir sie durch Oxydation, ähnlich wie das beim Anthracen gelingt, in das Chinon VII. überführen konnten und diese Verbindung bereits bekannt war. Philips²⁾ hat sie vor längerer Zeit in einer hübschen Untersuchung aus Chinolinsäure-anhydrid (VIII.) mit Benzol und Aluminiumchlorid ganz entsprechend der Anthrachinon-Synthese aus Phthalsäure-anhydrid gewonnen und kurze Zeit darauf³⁾ auch über ihre Reduktion zu α -Anthrapyridin, die ihm mit einer ganz kleinen Substanzmenge angeblich gelungen war, berichtet. So korrekt nun die Angaben von Philips über das Chinon sind, so unrichtig sind sie über das Anthrapyridin. Es besitzt ganz andere Eigenschaften, als

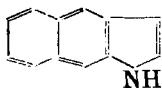
¹⁾ Wir möchten den schon in der Literatur (vergl. z. B. Meyer-Jacobson, Bd. 2, Tl. 3, S. 1109) eingebürgerten Namen Anthrapyridin beibehalten, wenn wir uns auch darüber klar sind, daß die Bezeichnung 6,7-Benzochinolin korrekter ist.

²⁾ B. 27, 1923 [1894].

³⁾ B. 28, 1658 [1895].

Philips sie anführt, und ist insbesondere in bezug auf Farblosigkeit und Schmelzpunkt dem Naphthochinolin analog.

Unterscheiden tut es sich vom Naphthochinolin nur in charakteristischer Weise durch die lebhafte Gelbfärbung seiner Salze, worin eine sehr bemerkenswerte Analogie zum isomeren linear gebauten Acridin zutage tritt. Im Gegensatz aber zum Acridin und zum Anthracen nimmt es bei der Reduktion den Wasserstoff nicht im mittleren, sondern im seitlichen, stickstoff-haltigen Kern auf unter Bildung des Tetrahydro- α -anthrapyridins (IX.), das mit der Ausgangssubstanz V. isomer ist. Diese Anklänge des Anthrapyridins an das Naphthochinolin auf der einen, an das Acridin auf der anderen Seite machen es zu einem interessanten, zum weiteren Studium einladenden Körper. Und ebenso laden die durch Anwendung der Skraup'schen Synthese auf das β -Amino-



1

tetraIn gewonnenen Resultate dazu ein, auf ähnlichem Wege das noch unbekannte lineare Benzoindol (X.) zu gewinnen, bei dem wiederum vielleicht Anklänge sowohl an das anguläre bekannte Benzoindol (β -Naphthindol), als rbazol auftreten werden.

Beschreibung der Versuche.

Das für unsere Versuche nötige β -Amino-tetralin stellten wir uns teils aus Tetralin durch Nitrierung, Trennung des Gemisches der Nitroverbindungen und Reduktion des β -Nitrokörpers nach der von G. Schroeter¹⁾ gegebenen Vorschrift her, teils wurde es uns in dankenswerter Weise von der Rodlebener Tetralinfabrik überlassen. In beiden Fällen war das Präparat absolut rein und zeigte den Schmp. 38°.

5,6-Tetramethylen-chinolin (II.).

Die Skraupsche Synthese läßt sich auf das β -Tetralylamin entweder in der Form anwenden, daß man als Oxydationsmittel Nitro-benzol, oder daß man β -Nitro-tetralin verwendet. Die Umsetzungen verlaufen in beiden Fällen ganz gleichartig, überraschenderweise zeigt sich aber, daß die Ausbeute bei Anwendung von Nitro-tetralin stets eine schlechtere als bei Anwendung von Nitro-benzol ist. Auch die Verwendung von Arsen-säure als Oxydationsmittel erwies sich nicht als vorteilhaft.

¹⁾ A. 426, 1 [1922].

Zu einer Ausbeute von 65% der Theorie an dem Gemisch der tricyclischen Basen II. und V. kommt man regelmäßig, wenn man 10 Tle. β -Aminotetralin, 20 Tle. Glycerin, 18 Tle. konz. Schwefelsäure und 5 Tle. frisch destilliertes Nitro-benzol zusammengibt, auf dem Sandbad vorsichtig bis zum Beginn der Reaktion anwärmst, sobald Dampfblasen aus der Flüssigkeit aufzusteigen beginnen, die Flamme entfernt, die Reaktion sich der Hauptsache nach ohne Wärmezufuhr vollziehen lässt und dann etwa 3 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Die weitere Aufarbeitung ist die übliche.

Das Reaktionsprodukt stellt ein schwach gelb gefärbtes, schweres Öl dar, das ziemlich einheitlich siedet (206—208° unter 25 mm), die genaue Zusammensetzung $C_{13}H_{13}N$ besitzt:

0.0899 g Sbst.: 0.2801 g CO_2 , 0.0602 H_2O ,
 $C_{13}H_{13}N$. Ber. C 85.20, H 7.15,
Gef. » 85.00, » 7.48,

aber beim Erkalten zu einer sehr unscharf (von 40—67°) schmelzenden Krystallmasse erstarrt und ebenso unscharf schmelzende Salze liefert.

Nach einer Reihe von Vorversuchen stellten wir fest, daß die zwei im Rohprodukt enthaltenen Basen II. und V., mit deren Gegenwart wir von vornherein rechneten, sich verhältnismäßig leicht auf dem Weg über die Pikrate voneinander trennen lassen. Wenn man nämlich die in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure erzeugte Fällung, die nach dem Trocknen von 229—233° zu schmelzen pflegt, mit der 25-fachen Menge Alkohol $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade digeriert, heiß absaugt und noch 3-mal dieselbe Operation mit immer kleineren Mengen Alkohol wiederholt, so bekommt man ein Pikrat, dessen Schmp. von 233° über 236°, 261° und 265° auf 269.5° steigt, um von da ab konstant zu bleiben (A_1). Die Menge dieses Salzes ist gleich 60% des Ausgangs-Pikrats. Die heißen alkoholischen Auszüge scheiden beim Erkalten ein recht scharf bei 206—207° schmelzendes Pikrat ab (A_2), dessen Menge rd. 27% des Ausgangs-Pikrats beträgt, und beim Eindampfen der alkoholischen Lauge auf ein kleines Volum und Zusatz von Äther erhält man in einer Ausbeute von etwa 9% eine Fällung (A_3), die um 200° schmilzt. A_1 stellt das ganz reine Pikrat des 6.7-Tetramethylen-chinolins, A_2 das ebenso reine Pikrat des 5.6-Tetramethylen-chinolins, A_3 dieselbe Verbindung in nur spurenweise verunreinigter Form dar. Für die weitere Verarbeitung können A_2 und A_3 vereinigt werden.

Wenn man das Gemisch von A_2 und A_3 mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbade zerlegt, ausäthert und fraktioniert, so verflüchtigt sich das neue Amin II. unter 12 mm ohne Vor- und Nachlauf bei 183—185° und erstarrt nach dem Abkühlen zu einer farblosen, bei 158° schmelzenden Krystallmasse, die unter Luft-Ab schluss völlig haltbar ist, an der Luft sich rötlich färbt. Die Ausbeute beträgt 90% in bezug auf das Pikrat, oder 30% in bezug auf das Ausgangs-Basengemisch.

0.1232 g Sbst.: 0.3828 g CO_2 , 0.0784 g H_2O ,
 $C_{13}H_{13}N$. Ber. C 85.2, H 7.15,
Gef. » 84.8, » 7.12.

Die Salze sind völlig einheitlich und zeigen scharfe Schmelzpunkte.

Das Chlorhydrat ist in Alkohol leicht löslich, farblos, wird von 226° ab dunkel und schmilzt bei 236°.

0.1016 g Sbst.: 0.0664 g AgCl.

$C_{13}H_{14}NCl$. Ber. Cl 16.14. Gef. Cl 16.17.

Das Pikrat kann, wie aus dem schon Gesagten hervorgeht, aus absolutem Alkohol umkristallisiert werden und schmilzt dann bei 207°.

0.1072 g Sbst.: 13.1 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{19}H_{16}O_7N_4$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.83.

Das Jodmethylat bildet sich leicht beim Erwärmen der Komponenten, kristallisiert gut aus Alkohol und schmilzt bei 203°.

0.0992 g Sbst.: 0.0715 g AgJ.

$C_{14}H_{16}NJ$. Ber. J 39.04. Gef. J 39.12.

β -Naphthochinolin (III.).

Ganz ähnlich, wie das kürzlich¹⁾ beschriebene 2- β -Tetralyl-chinolin, lässt sich das 5.6-Tetramethylen-chinolin dehydrieren, wenn man es bei 700° im Kohlendioxyd-Strom durch ein mit Bleioxid-Bimstein gefülltes Rohr destilliert. Das Destillat wird in Salzsäure gelöst, von Verunreinigungen abfiltriert, mit Alkali versetzt, die in Flocken ausfallende Base ausgeäthert, getrocknet und im Vakuum destilliert. Sie verflüchtigt sich unter 22 mm bei 210—215°, erstarrt sofort in der Vorlage und zeigt nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol den Schmp. 91—92° des wohlbekannten β -Naphthochinolins (Mischprobe).

0.1134 g Sbst.: 0.3614 g CO_2 , 0.0530 g H_2O .

$C_{13}H_9N$. Ber. C 87.12, H 5.06.

Gef. » 86.94, » 5.23.

Die Identität der Base mit β -Naphthochinolin wurde überdies noch durch die Untersuchung des aus Alkohol gut kristallisierenden Pikrats vom Schmp. 259° (Mischprobe) und durch die Feststellung der charakteristischen Fluoreszenz in verdünnter salzsaurer Lösung bekräftigt.

6.7-Tetramethylen-chinolin (V.).

Die lineare, mit II. isomere Base V. wird in ähnlicher Weise, wie jene aus dem Pikrat A₁ vom Schmp. 269.5° freigemacht und zeigt beim Überdestillieren den völlig konstanten Sdp.₁₁ 187°. In der Vorlage erstarrt sie sofort zu einer farblosen, sich an der Luft rötlich färbenden Krystallmasse von schwachem, chinolin-ähnlichen Geruch und dem Schmp. 71—72°. Die Ausbeute beträgt 92% in bezug auf das Pikrat, oder fast 55% in bezug auf das Gemisch der

¹⁾ B. 55, 1687 [1922].

Ausgangsbasen, wenn mit Mengen von 15—25 g gearbeitet wird; bei Anwendung größerer Quantitäten werden sich die kleinen unvermeidlichen Verluste wohl noch sehr vermindern lassen.

0.1515 g Sbst.: 0.4730 g CO₂, 0.0984 g H₂O.
 C₁₃H₁₃N. Ber. C 85.20, H 7.15.
 Gef. » 85.01, » 7.25.

Auch hier erwiesen sich die Salze als völlig einheitlich.

Das Chlorhydrat ist in Alkohol sehr leicht löslich; durch Zusatz von Äther und Stehenlassen erhält man es in zu Bündeln vereinigten Nadeln von gelblicher Farbe und dem Schmp. 177°.

0.1155 g Sbst.: 0.0762 g AgCl.
 C₁₃H₁₄NCI. Ber. Cl 16.14. Gef. Cl 16.32.

Das Pikrat, das wie schon erwähnt in Alkohol ganz unlöslich ist, zeigt den früher angegebenen Schmp. 269.5°.

Das Jodmethyatl ist wie das der isomeren Base II. in Alkohol in der Wärme leicht, in der Kälte viel weniger löslich. Schmp. 187°.

0.0894 g Sbst.: 0.0610 g AgJ.
 C₁₄H₁₆NJ. Ber. J 39.04. Gef. J 38.70.

Mit den entsprechenden Derivaten des 5.6-Tetramethylen-chinolins geben die drei Verbindungen sehr erhebliche Schmelzpunkts-Depressionen.

α-Anthrapyridin (VI.).

Die Dehydrierung des 6.7-Tetramethylen-chinolins, für die nach einigen Tastversuchen die Temperatur 720° des elektrischen Ofens als die beste gewählt wurde, und die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah ganz so, wie beim β-Naphthochinolin. Das rohe α-Anthrapyridin destilliert unter 14 mm ohne Rückstand bei 200—205° als ein farbloses Öl, das sehr schnell und vollständig zu einer ebenso farblosen Krystallmasse erstarrt. Ihr Schmp. liegt bei 114°, also wie bei allen linear gebauten polynuclearen Verbindungen höher als der des angulären Naphthochinolins; sie ist leicht löslich in Äther und Alkohol, und die Lösungen der freien Base in diesen Lösungsmitteln fluorescieren sehr schön: in stärkerer Konzentration grün, in großer Verdünnung blau-violett.

Zum Unterschied vom β-Naphthochinolin fluorescieren aber die Lösungen der Base in Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure — die charakteristisch gelb gefärbt sind — auch beim Verdünnen nicht. Der Geruch der Base ist chinolin-ähnlich, die Ausbeute eine sehr gute, denn sie beträgt, wenn die richtige Dehydrierungs-Temperatur innegehalten wird, fast 70%.

0.1181 g Sbst.: 0.3775 g CO₂, 0.0566 g H₂O.
 C₁₃H₉N. Ber. C 87.12, H 5.06.
 Gef. » 87.20, » 5.36.

Das Chlorhydrat wird aus der ätherischen Lösung mit ätherischer Salzsäure als intensiv gelber Niederschlag gefällt, dessen Farbe auch bei wiederholtem Umlösen aus Alkohol-Äther nicht verblaßt. In Alkohol ist es leicht löslich, sintert bei 191° und schmilzt bei 196—197°.

0.1302 g Sbst.: 0.0864 g AgCl.

$C_{13}H_{10}NCl$. Ber. Cl 16.45. Gef. Cl 16.42.

Das Pikrat löst sich in heißem Alkohol sehr schwer, in kaltem so gut wie gar nicht. Es färbt sich von 229° an dunkel und schmilzt bei 258°.

0.0628 g Sbst.: 7.6 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{19}H_{13}O_7N_4$. Ber. N 13.73. Gef. N 13.86.

Das Jodmethylyat bildet sich sehr leicht, ist in Alkohol leicht löslich und krystallisiert aus wenig Wasser in prachtvollen, gelblichbraunen Spießen vom Schmp. 225—226°.

0.0808 g Sbst.: 0.0588 g AgJ.

$C_{14}H_{12}NJ$. Ber. J 39.53. Gef. J 39.34.

α -Anthrapyridinchinon (VII.).

Beim Erwärmen der Eisessig-Lösung des Anthrapyridins mit der berechneten Menge Chromsäure auf dem Wasserbade tritt sehr bald Farbenumschlag ein. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Chinon in schönen, gelbbraunen, mikroskopischen Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den bereits von Philips angegebenen Schmp. 280° zeigten. Beim Sublimieren konnte es — ohne daß sich der Schmelzpunkt änderte — in langen gelben Nadeln erhalten werden.

0.1536 g Sbst.: 0.4188 g CO_2 , 0.0504 g H_2O .

$C_{13}H_7O_2N$. Ber. C 74.63, H 3.37.

Gef. » 74.38, » 3.67.

Das Chinon zeigt schwach basischen Charakter und löst sich in verd. Mineralsäuren, nicht aber in Essigsäure. Wie schon Philips (I. c.) beobachtet hat, geht es beim Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge unter prachtvoller Blaufärbung in Lösung und wird beim Durchleiten von Luft unverändert wieder abgeschieden. Die genauere Untersuchung der Reduktionsprodukte des α -Anthrapyridinchinons, die bei der strukturellen Analogie der Verbindung mit dem Anthrachinon von erheblichem Interesse erscheint, haben wir in Angriff genommen.

Tetrahydro- α -anthrapyridin (IX.).

Beim Erwärmen mit Zinn (3½ Tl.) und konz. Salzsäure (30 Tl.) wird das Anthrapyridin unter Entfärbung der Lösung schnell reduziert, und es scheidet sich beim Erkalten das Zinn-doppelsalz der Tetrahydrobase ab; man verreibt mit Natronlauge

und leitet Wasserdampf ein, wobei sich das Amin schon im Kühler in schillernden Blättchen abscheidet; nach dem Abpressen auf Ton schmilzt die Verbindung bei 149° und ist analysenrein.

0.0963 g Sbst.: 0.3008 g CO₂, 0.0629 g H₂O.

C₁₃H₁₅N. Ber. C 85.20, H 7.15.

Gef. » 85.22, » 7.31.

In organischen Lösungsmitteln ist die Base, die mit dem Ausgangsprodukt y. isomer ist, spielend leicht löslich, von kaltem Wasser wird sie kaum, von heißem nicht unbeträchtlich aufgenommen.

Das Chlorhydrat ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und im Gegensatz zum salzauren Anthrapyridin farblos. Es schmilzt bei 229°.

Daß die Reduktion den Pyridinkern angegriffen hat, folgt aus der sekundären Natur der Base: sie bildet mit Leichtigkeit eine Nitrosoverbindung, die sich in Wasser sofort fest abscheidet, leicht in Alkohol, weniger leicht in Ligroin löst und aus letzterem Lösungsmittel in prachtvollen, goldgelben Blättchen vom Schmp. 129° krystallisiert.

0.1268 g Sbst.: 16.2 ccm N (20°, 746 mm).

C₁₃H₁₂ON₂. Ber. N 13.21. Gef. N 13.23.

200. F. Haber: Über amorphe Niederschläge und krystallisierte Sole.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie.]

(Vorgetragen in d. Sitzung d. Preuß. Akademie am 30. März 1922; eingegangen am 10. April 1922.)

Überlegungen, die den krystallisierten und amorphen Zustand betreffen, brauchen als Grundlage ein Unterscheidungsmerkmal. Die Unterscheidungsmerkmale haben mit dem Stande der wissenschaftlichen Entwicklung gewechselt. Dem heutigen Stande entspricht es, daß die Fähigkeit, Röntgen-Strahlen-Interferenzen zu geben, als Unterscheidungsmerkmal benutzt wird. Auch versagen die länger bekannten optischen Merkmale bei den kleinsten Krystallen, um die es sich bei dieser Mitteilung handelt. Die Beobachtung der Röntgen-Strahlen-Interferenzen erfolgt zweckmäßig nach der für kleine wesensgleiche und völlig ungeordnete Krystalle von Debye und Scherrer¹⁾ ent-

¹⁾ Physik. Ztschr. 17, 277 [1916]; 18, 293 [1917]. Man vergl. Scherrers Aufsatz: Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen in Zsigmondys Lehrbuch der Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 387 ff. Leipzig 1920.