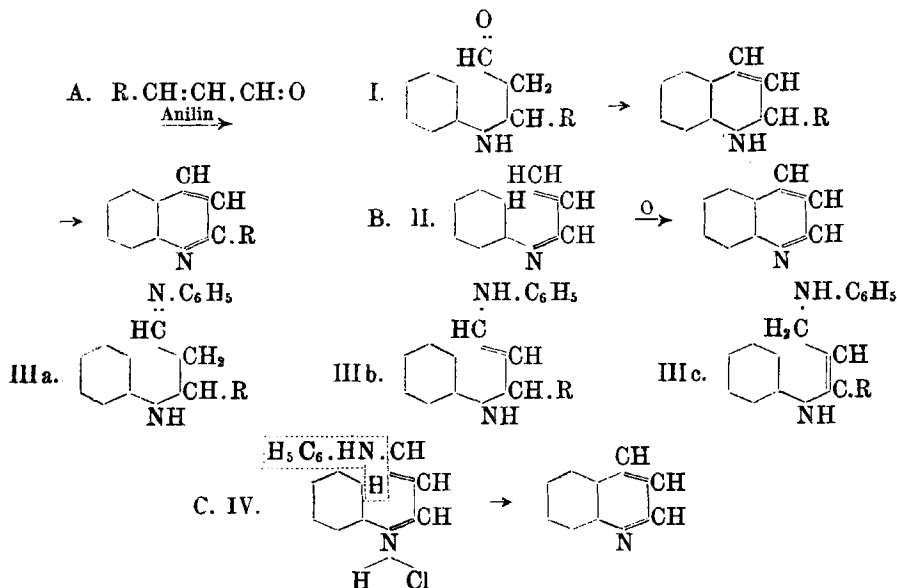


**298. W. König: Über eine neue durchsichtige Chinolin-Synthese.**

[Aus d. Laborat. f. Farbenchemie und Färbereitechnik d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 18. Juni 1923.)

Schon vor nahezu vier Jahrzehnten hat als erster C. Beyer<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß der Mechanismus der Skraupschen und der mit ihr verwandten Doebner-v.-Millerschen Synthese des Chinolins und seiner Derivate durch das Schema A wiederzugeben sei:



Die Skraupsche Reaktion nimmt hiernach nicht den Verlauf B, der leider immer noch in den Neuauflagen mancher Bücher<sup>2)</sup> angeführt ist. Sonst würde ja beispielsweise aus Crotonaldehyd (bzw. Acetaldehyd) und Anilin Lepidin entstehen müssen, während sich bekanntlich ausschließlich Chinaldin bildet; zum mindesten wäre man genötigt, die Doebner-v.-Millersche Synthese als wesensverschieden von der Skraupschen aufzufassen. Auf den letztgenannten, bereits von Beyer hervorgehobenen Punkt haben im Jahre 1908 — ohne allerdings diesen Autor gebührend zu erwähnen — Blaise und Maire<sup>3)</sup> nochmals aufmerksam gemacht. Sie haben ferner darauf hingewiesen, daß das Schema A möglicherweise durch Einsetzung der Formel IIIa an Stelle von I abzuändern sei. Die Ringschließung zum Chinolin-Derivat käme dann durch Abspaltung von Arylamin, und nicht von Wasser, aus dem Vorprodukt zustande.

Eine kritische Betrachtung hat die französischen Forscher indessen dazu geführt, das ursprüngliche Schema A doch als das bessere Abbild der Reaktion zu erklären.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 33, 424 [1886].

<sup>2)</sup> vergl. z. B.: Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 17. Aufl. [1922], S. 351.

<sup>3)</sup> Bl. [4] 3, 671 [1908].

Im Gegensatz zu ihnen bin ich nun der Meinung, daß tatsächlich jene zweisäurigen Basen der tautomeren Formeln IIIa bis IIIc, als deren Prototyp die sogenannte »Ecksteinsche Base«<sup>4)</sup> anzusehen ist — Verbindungen, deren Entstehung am zwanglosesten auf 1,4-Addition von Arylamin an primär gebildete Schiffsche Basen von der Art II oder, bei der Doebner-v.-Millerschen Synthese, vielleicht auch auf Polymerisation der einfachen Alkyliden-aniline in Analogie zur Aldolbildung<sup>5)</sup> zurückgeführt werden kann —, ganz allgemein als die unmittelbaren Vorstufen der entsprechenden Dihydro-chinoline zu gelten haben. Diese bereits von Bischler<sup>6)</sup>, sowie von v. Miller und Plöchl<sup>7)</sup> bei der Deutung der Chinaldin-Synthese vertretene Ansicht findet nämlich eine starke Stütze darin, daß man das Chinolin selbst recht glatt im Sinne des Schemas C synthetisieren kann, welches besagt, daß sich die von Claisen<sup>8)</sup> zuerst dargestellten, aus Propargylacetal leicht gewinnbaren gelben Salze der Dianilide des  $\beta$ -Oxy-acroleins (IV) unter Abspaltung von Anilin direkt in die genannte heterocyclische Base überführen lassen.

Am besten verläuft die Umsetzung bei Gegenwart von Chlorzink als Kondensationsmittel; doch bildet sich Chinolin auch bei der bloßen trocknen Destillation des Chlorhydrats IV, während konz. Schwefelsäure nur Spuren der Base liefert. Die günstige Wirkung des Chlorzinks und der Temperatursteigerung beruht möglicherweise darauf, daß beide Faktoren die Umlagerung der zum Ringschluß weniger befähigten hypothetischen Antiform des Dianils in die reaktionsfähige Synform<sup>9)</sup> befördern.

### Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet von K. Seifert<sup>10)</sup>.)

#### Chinolin aus $\beta$ -Oxy-acrolein-dianilid.

2,7 g des Dianilid-Chlorhydrats wurden in ca. 5 Portionen in 10 g im Nickeltiegel geschmolzenes Chlorzink eingetragen. Die jedesmalige Aufgabe des neuen Anteils mußte sehr vorsichtig geschehen, weil andernfalls merkliche Mengen des Dianilids in Form gelber Dämpfe entwichen. Diese Verluste ließen sich vollkommen dadurch vermeiden, daß man die Reaktionsmasse jedesmal erst dann unrührte, wenn das Dianilid zu einer braunen Flüssigkeit auf der Oberfläche des Tiegelinhalts zusammengeschmolzen war. Nachdem die Schmelze bei ca. 300° 10 Min. in Fluß gehalten worden war, wurde sie in Wasser gelöst und, mit überschüssiger Natronlauge versetzt, der Dampfdestillation unterworfen. Aus dem übergegangenen Basen-Gemenge wurde das Anilin durch Diazotieren entfernt. Das dann in üblicher Weise durch Ausäthern usw. gewonnene Roh-Chinolin wurde durch Kochen mit Bichromat und verd. Schwefelsäure weiter gereinigt und schließlich auf dem Wege über das saure Sulfat in reinstem, den charakteristischen Geruch und den richtigen Siedepunkt (237°) aufweisendem Zustande isoliert. Die Ausbeute daran betrug 0,7 g = ca. 50%.

Zur weiteren Identifizierung wurde die Base in das Chromat, das Pikrat und das Platin-Doppelsalz übergeführt, deren Schmelzpunkte mit den in der Literatur ange-

4) vergl. Miller und Plöchl, B. 25, 2029 [1892], 27, 1298 ff. [1894].

5) vergl. B. 27, 1298 [1894]. 6) B. 25, 2864 [1892].

7) B. 29, 59 [1896]. 8) B. 36, 3667 [1903].

9) Über Diastereomerie bei der verwandten Ecksteinschen Base vergl. B. 27, 1299 [1894].

10) Diplomarbeit, Dresden 1923.

gebenen vollkommen übereinstimmten. Die Mischprobe des so gewonnenen Chloroplatinats mit dem Chloroplatinat aus anderweitig dargestelltem reinen Chinolin ergab den unveränderten Schnmp. 217–218°.

0.0327 g Chloroplatinat: 0.0009 g H<sub>2</sub>O, 0.0093 g Pt.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 2.63, Pt 28.43, Gef. H<sub>2</sub>O 2.75, Pt 28.44.

Nach verschiedenen Richtungen hin variierte Versuche, die Kondensation anstatt mit Chlorzink mit Schwefelsäure zu bewirken, zeigten, daß beim Alkalisieren des Reaktionsgemisches zwar der Geruch nach Chinolin sehr rein auftrat; die Menge der gebildeten Base war aber stets so gering, daß die Isolierung nicht gelang.

Dagegen erhält man das Chinolin in einer Ausbeute von etwa 10%, wenn man das Dianilid-Chlorhydrat aus einer kleinen Retorte schnell der Destillation unterwirft und die entstandene fäkalartig riechende Flüssigkeit durch Diazotieren etc. weiter reinigt. Das aus einer so dargestellten Rohbase gewonnene Platin-Doppelsalz zeigte den richtigen Schmelzpunkt (218°).

Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiete sind im Gange.

## 299. Hans Schmalfuß: Über einen einfachen, empfindlichen Nachweis des Sauerstoffes auf biochemischem Wege.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Chem. Staatsinstitut der Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 11. Juni 1923.)

Hasebroek<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß mit Raupenblut getränkte Filtrierpapierstreifen durch *l*-β-[3.4-Dioxy-phenyl]-α-alanin an der Luft infolge Melanin-Bildung geschwärzt werden. Ich beobachtete nun, daß schon sehr geringe Sauerstoff-Konzentrationen zur Melanin-Bildung genügen, und gründete hierauf einen empfindlichen Sauerstoff-Nachweis.

### Herstellung der Raupenblut-Teststreifen:

Ein 1 mm weites Glasrohr wird an einem Ende zu einer feinen Spitze ausgezogen und durch Eintauchen in Wasser auf seine Fähigkeit, Flüssigkeit schnell aufzusaugen, geprüft. Dann sticht man die Capillare fast parallel zur Oberfläche der schwach gekrümmt gehaltenen Raupe zwischen zwei Leibesringen, möglichst wenig tief, in das Rückengefäß ein. Sehr schnell füllt sich nun die Kanüle mit Raupenblut. Dann streicht man mit der herausgezogenen Capillarenspitze über Filtrierpapierstreifen von etwa 30 cm Länge und 3 cm Breite hin. Zweckmäßig wird die Spitze 3 mm vom Rande entfernt, ihm parallel, über das Filtrierpapier so geschwind hinweggezogen, daß nur eine 5 mm breite Zone des Streifens mit Raupenblut getränkt wird. So lieferte z. B. eine Raupe (*Gastropacha quercifolia* ab. *alnifolia*) einen Streifen von etwa 1 m Länge. Die Filtrierpapierstücke werden dann senkrecht zur Blutzonen in etwa 1 mm breite Teststreifen zerschnitten und in einem geschlossenen Gefäß verwahrt. Erst nach 13 Monaten verloren auf Haltbarkeit geprüfte *Arctia-caja*-Streifen ihre Wirksamkeit.

Es wurde festgestellt, daß Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd das Eintreten der Sauerstoff-Reaktion nicht verhindern. Hingegen stören Brom, Chlor, Schwefelwasserstoff, Blausäure und Schwefeldioxyd, die also vor der Prüfung auf Sauerstoff zu entfernen sind.

### Prüfung eines Gasgemisches auf Sauerstoff:

In ein kleines, schräg festgeklemmtes Pulverglas werden 1–3 cm einer 2‰ (=  $\frac{2}{100}$ ) wäßrigen Lösung von *l*-[3.4-Dioxy-phenyl]-alanin<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Untersuchungen zum Problem des neuzeitlichen Melanismus der Schmetterlinge III, Fermentforschung 7, 1 ff.

<sup>2)</sup> Bezogen von den Chemischen Werken Grenzach A.-G., Grenzach in Baden.