

schieden werden, deckt einen solchen Fall auf. Sie ist darum von großer Wichtigkeit; denn sie gibt auf ganz anderem Wege und unter Berücksichtigung der theoretischen Tragweite dieser Entdeckung eine Befestigung meiner Untersuchungen und der daran geknüpften dynamischen Betrachtungen.

Delft, September 1923.

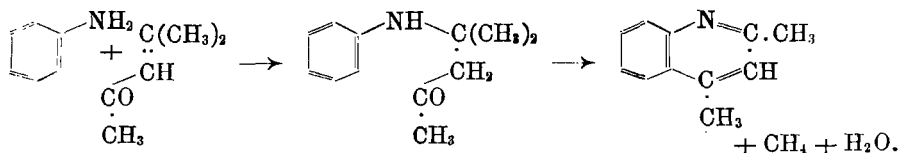
**414. E. Knoevenagel†: Zur Kenntnis der Keton-anile, V. Mitteilung:  
Zur Chinolin-Bildung aus Ketonen und aromatischen Aminen.**

[Bearbeitet von E. Wagner, veröffentlicht von H. Bähr.]

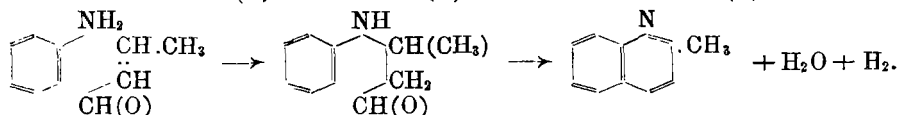
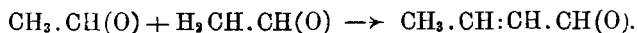
(Eingegangen am 13. Juni 1923.)

Untersuchungen von Knoevenagel und Bähr<sup>1)</sup> über die Keton-anile führten zu der Entdeckung des leichten und quantitativen Überganges der aliphatischen Keton-anile in Chinolin-Derivate bei deren Behandlung mit Salzsäure-Gas oder salzsaurem Anilin bei höherer Temperatur. Die analoge Reaktion in der fett-aromatischen Reihe führte O. Goos<sup>2)</sup> durch.

Schon 1885 gelang es C. Beyer<sup>3)</sup>, aus Anilin und Aceton unter Einwirkung von Salzsäure  $\alpha, \gamma$ -Dimethyl-chinolin darzustellen, und er deutete die Reaktion unter Zugrundelegung der von Pinner<sup>4)</sup> angenommenen Bildung von Äthyliden-aceton aus Mesityloxyd so, daß Anilin mit dem sekundär entstandenen Äthyliden-aceton direkt zu  $\alpha, \gamma$ -Dimethyl-chinolin zusammenzutreten kann. Diese Ansichten über den Reaktionsverlauf bei der Bildung der Chinolin-Derivate aus aromatischen Aminen und Ketonen wurden durch Untersuchungen von Engler und Riehm<sup>5)</sup> widerlegt, welche zeigen konnten, daß die Chinolin-Bildung mit einer Abspaltung von Methan und nicht Chlormethyl verbunden ist. Die beiden Forscher nahmen nach Widerlegung der Beyerschen Ansicht an, daß unter dem Einfluß von Salzsäure primär Mesityloxyd entsteht, das sich dann mit Anilin zu  $\alpha, \gamma$ -Dimethyl-chinolin unter Methan-Abspaltung kondensieren kann:



Die analoge Chinaldin-Bildung aus Anilin und Acetaldehyd wurde durch Döbner und v. Miller<sup>6)</sup> über die intermediäre Aldol-Bildung erklärt:



Die quantitative Überführung eines von v. Miller und Plöchl<sup>7)</sup> isolierten Polymerisationsproduktes aus 2 Mol. Äthyliden-anilin in Chinaldin unter Abspaltung von Anilin und Wasserstoff wurde nicht zur Erklärung

<sup>1)</sup> B. 55, 1912 [1922].

<sup>2)</sup> B. 55, 1929 [1922].

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 33, 396 [1886].

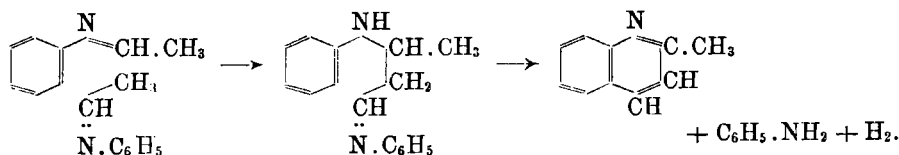
<sup>4)</sup> B. 14, 1073 [1881].

<sup>5)</sup> B. 18, 2245 [1885].

<sup>6)</sup> B. 20, 1912 [1887].

<sup>7)</sup> B. 27, 1298 [1894].

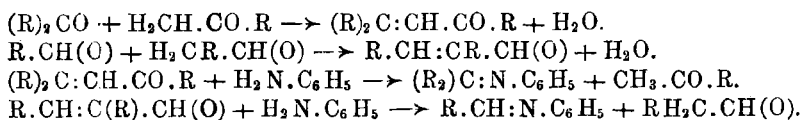
der Chinaldin-Reaktion herangezogen, obwohl der qualitative Reaktionsverlauf eine solche Bildung nahegelegt hätte:



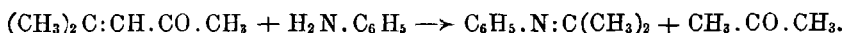
Der quantitative Verlauf der von Bähr aufgefundenen Synthese von Chinolin-Derivaten aus Keton-anilen schließt jedoch jede andere Erklärungsmöglichkeit, als die über ein dimeres Kondensationsprodukt von Keton-anilen erfolgenden Reaktion, aus, was im Folgenden bewiesen werden soll.

Das erwähnte Polymerisationsprodukt konnte zwar nicht von Aceton-anil selbst isoliert werden, da dieses zu leicht verharzte, aber von Methylketon-anil bildete sich unter Einwirkung z. B. von Chlor-essigsäure, Cyaneessigsäure leicht das dimere Produkt  $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N})_2$ . Dieses dem dimeren Äthyliden-anilin von v. Miller und Plöchl analoge Produkt konnte durch Salzsäure-gas bei erhöhter Temperatur quantitativ in  $\alpha, \gamma$ -Dimethyl-chinolin übergeführt werden und zeigte damit ähnliches Verhalten wie das dimere Äthyliden-anilin, welches bei derselben Reaktion Chinaldin und Anilin bildet. Die vollständige Übereinstimmung dieser beiden Reaktionen, die die letzten Stufen zweier mehrphasischen Prozesse darstellen, legen deutlich dar, daß entgegen den früheren Ansichten nicht die Aldol-Bildung als die maßgebenden Zwischenphasen der beiden Reaktionen aufzufassen sind, sondern vielmehr die Alkyliden-amin- resp. Ketyliden-amin-Bildung.

Damit soll aber nicht gesagt werden, daß unter dem kondensierenden Einfluß von Salzsäure aus Aldehyden, Aldehyden + Keton, oder Ketonen nicht Aldol-Bildungen vor sich gehen, vielmehr werden die gebildeten, ungesättigten Ketone oder Aldehyde durch aromatische Amine wieder unter Alkyliden- resp. Ketyliden-amin-Bildung gespalten, wobei natürlich immer eine äquivalente Menge Aldehyd oder Keton zurückgebildet wird:



Dies konnte nachgewiesen werden, indem Anilin und Mesityloxyd, mit einem Zusatz von Jod oder salzsaurem Anilin zum Sieden erhitzt, Aceton-anil bildeten und eine äquivalente Menge Aceton abgespalteten:



Die Beobachtung Englers und Riehms<sup>8)</sup>, daß bei Einwirkung von Mesityloxyd auf Anilin größere Mengen  $\alpha, \gamma$ -Dimethyl-chinolin entstehen als bei der Kondensation von Anilin mit Aceton, bildete den erwähnten Forschern den Beweis, daß das Mesityloxyd das für das Zustandekommen der Reaktion unbedingt erforderliche Zwischenprodukt darstellt. Im Gegensatz hierzu konnte festgestellt werden, daß bei der Siedetemperatur aus Anilin, Mesityloxyd + Jod nur Aceton-anil gewonnen werden kann, welches bei höherer Temperatur leicht und quantitativ in  $\alpha, \gamma$ -Dimethyl-chinolin umge-

<sup>8)</sup> l. c.

lagert wird. Die Deutung der Engler-Riehmschen Beobachtung ist die bessere Ausbeute des das  $\alpha, \gamma$ -Chinolin liefernden Zwischenproduktes an Aceton-anil infolge der höheren Siedetemperatur der Komponenten Anilin + Mesityloxyd, gegenüber Anilin + Aceton.

Damit ist der Beweis erbracht, daß bei Chinaldin- und  $\alpha, \gamma$ -Dimethylchinolin-Synthesen als ausschlaggebendes Zwischenprodukt ein Alkyliden-resp. Ketyliden-amin-Derivat erforderlich ist, welche unter Bildung von dimeren Polymerisationsprodukten in die Chinolin-Derivate übergehen.

### Beschreibung der Versuche.

93 g (1 Mol.) Anilin, 29 g ( $1/2$  Mol.) Aceton und 1 g Jod wurden 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Ein dazwischen geschalteter Soxhlet-Aufsatz enthielt in einer sehr geräumigen Filterhülse Calciumoxyd zum Trocknen des Acetons. Bei 11 mm Druck ging zwischen 129° und 135° Aceton-anil über, und zwar 28 g, was ungefähr 42.1% Ausbeute entspricht. Eine Verbesserung der Ausbeute hat diese Arbeitsweise gegenüber der von Jäger<sup>9)</sup> und Bähr<sup>10)</sup> angewandten Darstellungsweise nicht gebracht.

### Darstellung von Isopropylen-methyl-anilin mit Dimethylsulfat.

Zur Darstellung von Isopropylen-methyl-anilin wurden nach Bähr<sup>10)</sup> 15 g Aceton-anil (1 Mol.) und 14.2 g Dimethylsulfat (1 Mol.), beide in je 5 g Alkohol, im Verlauf von 5 Min. langsam zusammengegeben. Das Gemisch erwärmte sich nach einigen Minuten sehr stark, und es entstand eine zähe, durchsichtige Masse. Eine kleine Probe dieses Produktes schied bei längerem Stehen mit Essigester Krystalle ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 148° haben. Die zähe Masse in alkohol. Lösung wurde dann mit 20-proz. Natronlauge versetzt. Es schied sich ein hellgelbes Öl auf der Oberfläche ab, das mit Äther aufgenommen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet, nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert wurde. Bei 14 mm Druck gingen im Durchschnitt aus mehreren Versuchen 14.8 g Öl konstant bei 140—145° über bis auf einen kleinen verharzten Rest. Die Ausbeute betrug etwa 20 % der Theorie.

### Isopropylen-methyl-anilin und Cyan-essigsäure.

2.8 g Isopropylen-methyl-anilin und 1.6 g Cyan-essigsäure wurden zusammengegeben und zur Lösung und homogenen Mischung auf dem Wasserbad  $1/2$  Stde. auf 700° erwärmt. Nach längerem Stehen fiel ein weißer Körper aus, der als Rohprodukt den Schmp. 138° hatte. Aus Äthylalkohol wurde der Körper umkrystallisiert und schmolz dann bei 148°. Es wurden im ganzen 1.5 g erhalten, was 53.6% vom angewandten Amin-Derivat entspricht. Die Ausbeute zu erhöhen durch Vermehren oder Verringern von Cyan-essigsäure, war erfolglos. Weder durch Säuren noch durch Alkalien ließ sich der Körper aufspalten, immer wieder wurde das Ausgangsmaterial mit dem Schmp. 147—148° zurückerhalten.

0.1025, 0.0981 g Sbst.: 0.3062, 0.2937 g CO<sub>2</sub>, 0.0814, 0.06753 g H<sub>2</sub>O. — 0.1161 g Sbst.: 9.45 ccm N (12°, 752 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 81.63, H 8.84, N 9.52. Gef. C 81.49, 81.67, H 8.88, 8.59, N 9.65.

Die Mol.-Gew.-Bestimmung nach Beckmann wurde auf kryoskopischem Wege in Benzol ausgeführt und ließ auf eine dimolare Verbindung C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub> schließen.

0.1308, 0.2985 g Sbst.: 17.89 g Benzol, Gefrierp.-Erniedrig. 0.12°, 0.27°.

(C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>). Ber. Mol.-Gew. 294. Gef. Mol.-Gew. 300, 304.

<sup>9)</sup> l. c.

<sup>10)</sup> l. c.

Bähr beobachtete denselben Körper als Nebenprodukt bei der Darstellung des Isopropylen-methyl-anilins mit Jodmethyl und nachheriger Spaltung mit Natronlauge. Der Misch-Schmelzpunkt mit Bährs Produkt war 148°, womit die Identität erwiesen ist. Der gefundene Körper ist demnach das dimere Isopropylen-methyl-anilin.

Spaltung des dimeren Isopropylen-methyl-anilins  
im trocknen Salzsäure-Strom bei 180—200°.

1.8 g Substanz wurden im Rundkolben mit ungefähr 5 g Naphthalin versetzt und trocknes Salzsäure-Gas zunächst bei Zimmertemperatur und nach der Sättigung mit Salzsäure noch 3 Stdn. bei 180° durchgeleitet. Der Rückstand im Kolben wurde dann mit Wasserdampf abgetrieben, wobei zuerst das Naphthalin überging. Nach Zusatz von Alkali wurde ein schwach gelblich gefärbtes Öl übergetrieben. Dieses Öl gab mit wäßriger Weinsäure ein weinsaures Salz, das in Wasser schwer löslich ist. Aus Alkohol umkrystallisiert, wurde es in farblosen, dünnen Nadeln erhalten, die den Schmp. 158° hatten. Der Misch-Schmp. mit weinsaurem 2.4-Dimethyl-chinolin (Schmp. 158°), das durch Spaltung von Isopropylen-methyl-anilin im Salzsäure-Strom nach Bähr dargestellt wurde, lag bei 157°; somit ist das Produkt mit diesem identisch. Die Darstellung des dimeren Isopropylen-methyl-anilins gelingt auch, wenn man statt Cyan-essigsäure Monochlor-essigsäure mit Isopropylen-methyl-anilin in Reaktion bringt. Dichlor- und Trichlor-essigsäure wirken dagegen nicht kondensierend.

Kondensation von Mesityloxyd mit Anilin mittels Jods.

10 g reines Mesityloxyd und 10.8 g Anilin wurden mit 1% Jod unter Rückfluß 10 Stdn. gekocht. Bei 56° gingen ungefähr 2 g Aceton über. Nachdem das Aceton abdestiliert war, wurde die Destillation im Vakuum fortgesetzt. Bei 20 mm Druck ging zunächst unverändertes Anilin (bei etwa 95°) über; bei 135—142° siedeten 4 g Aceton-anil, das, in Kältemischung gestellt, fest wurde und den Schmp. 23° hatte. Es wurde als salzsaures Salz nachgewiesen mit dem Schmp. 210°. Der Misch-Schmp. mit dem salzsauren Aceton-anil lag bei 209°. Die Spaltung des aus Mesityloxyd erhaltenen Aceton-anils mit trockenem Salzsäure-Gas bei 180—200° wurde wie bei Aceton-anil nach Bähr durchgeführt und ein weinsaures Salz des 2.4-Dimethyl-chinolins vom Schmp. 158° erhalten.

Kondensation von Mesityloxyd mit salzsaurem Anilin  
nach C. Beyer<sup>11)</sup>.

Molekulare Mengen von Mesityloxyd und salzsaurem Anilin wurden in einer Bombe 20 Stdn. bei einer Temperatur von 180° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe wurde das entwickelte Gas über Wasser in einem Rundkolben aufgefangen. Der Rundkolben wurde mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen, in dessen einer Bohrung sich ein mit Wasser gefüllter Tropftrichter befand, und die andere Bohrung mit einem Gasableitungsrohr und einem Schlauchstück versehen, das mit einem Quetschhahn abgeschlossen war.

Dieses Gas wurde verbrannt. Es wurden 0.0098 g H<sub>2</sub>O, 0.0120 g CO<sub>2</sub> erhalten.

Die Verbrennungsgleichung lautet: 
$$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2.$$

36                      44

Das Verhältnis von Wasser und Kohlensäure stimmt auf Methan: 36:44 = 98:120.

<sup>11)</sup> J. pr. [2] 33, 393 [1886].

Das Gas enthält danach außer Luft nur Methan. Beim Verlauf des Versuches ließ sich kein Chlormethyl nachweisen; das sich entwickelnde Gas brannte mit kaum leuchtender Flamme und zeigte keinerlei Grünfärbung. Die Beobachtung von C. Beyer, die Chinolin-Bildung finde unter Chlormethyl-Abspaltung statt, scheint auf einen Irrtum zu beruhen, was auch schon Engler und Riehm feststellten.

#### Kondensation von Phoron mit Anilin.

62g reines Phoron wurden mit 44g Anilin unter Zusatz von 1% Jod 10 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zuerst destillierten bei 56° 22g Aceton ab, dann wurde im Vakuum weiter destilliert. Bei 20 mm Druck gingen bei 85–100° 23g Anilin über, bei 100–110° 12g Phoron und endlich bei 135–142° 24g Aceton-anil, was ca. 43% entspricht. Das Aceton-anil wurde fest und schmolz bei 23°.

Versuch mit Phoron und Anilin ohne Jod: 5g Phoron und die berechnete Menge Anilin (4g) wurden ohne Jodzusatz 10 Stdn. unter Rückfluß auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und dann im Vakuum destilliert. Bei 14 mm Druck gingen zwischen 80° und 100° Anilin und Phoron über bis auf einen kleinen verharzten Rest. Bei diesem Versuch konnte kein Aceton-anil nachgewiesen werden. Es ist also anzunehmen, daß die Kondensation nur bei Anwesenheit von Jod als Katalysator oder beim Erhitzen auf höhere Temperatur verläuft.

Versuch mit Phoron und Jod unter Wasserzusatz: Es bestand die Möglichkeit, daß der Zusatz von Jod die Aufspaltung von Phoron in Aceton bewirkt. Um dies zu entscheiden, wurde Phoron mit Jod unter Wasserzusatz im Rundkolben erhitzt. Der Rundkolben war mit einem kurzen Steigrohr verbunden. Etwa abgespaltenes Aceton sollte in einer Vorlage aufgefangen werden. Beim Verlauf des Versuches konnte kein Aceton wahrgenommen werden. Beim weiteren Erhitzen ging nur unverändertes Phoron mit den Wasserdämpfen über. Phoron läßt sich nach diesem Versuch bei Anwesenheit von Jod nicht in Aceton aufspalten.

### 416. Franz Fischer und Hans Tropsch:

#### Vergleichende Untersuchungen über Lignin und Cellulose.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 2. August 1923.)

In letzter Zeit sind in diesen »Berichten« und an anderen Stellen mehrere Arbeiten erschienen, die sich mit der vergleichenden Untersuchung von Cellulose und Lignin und mit den genetischen Beziehungen zwischen diesen beiden Substanzen und der Kohle befassen. Zahlreiche Arbeiten aus unserm Institut<sup>1)</sup> sind dabei nicht zur Erwähnung gelangt, weshalb es uns angebracht erscheint, über diese und insbesondere über unsere neuesten Ergebnisse, die wir bei der vergleichenden Vakuum-Destillation von Cellulose und Lignin erhalten haben, eine Übersicht zu geben.

#### 1. Hydrierung von Cellulose und Lignin.

Die ersten Versuche über die Hydrierung von Holz mit Jodwasserstoffsäure unter Druck hat Berthelot<sup>2)</sup> vor mehr als

<sup>1)</sup> Abh. Kohle 5, 106, 200, 211, 221, 332, 553, 559, 6, 1, 22, 27, 257, 271, 279, 289, 293, 301; Brennstoff-Chemie 2, 37, 3, 321; F. Fischer und H. Schrader, Entstehung und chemische Struktur der Kohle, 1. Aufl., 1921, 2. Aufl., 1922. Verlag W. Girardet, Essen.

<sup>2)</sup> Bl. [2] 11, 279 [1869]; A. ch. [4] 20, 527 [1870]. Eine Übersetzung aus »Les carbures d'hydrogène« III, Paris 1901, Gauthier-Villars, S. 274–285, findet sich. Abh. Kohle 1, 156 [1916].