

Wir sind dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Förderung unserer Arbeit, Herrn Dr. HARTMANN, Farbwerke Hoechst AG, für die Anfertigung der IR-Spektren und der HERMANN-SCHLOSSER-STIFTUNG für ein gewährtes Stipendium (H. L.) sehr zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Äthinylzahl:* Die Äthinylverbindung wird in 35 ccm Äthanol gelöst und mit 6 Tropfen Indikatorlösung versetzt (0.1 g Methylrot, 0.05 g Methylenblau in 100 ccm Äthanol). Zu dieser Lösung fügt man dann 12.5 ccm einer 10-proz. Silbernitratlösung und titriert die freiwerdende Salpetersäure mit $n/10$ NaOH. Als Endpunkt ist ein blaugrauer Farbton anzustreben. Die Einwaage der Äthinylverbindung soll größtenteils 0.01 bis 0.001 Mol betragen.

2. *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 9-Äthinyl-9-hydroxy-anthrone-(10):* In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit NaOH-Rohr und KPG-Rührer werden 300 ccm fl. Ammoniak vorgelegt. Darin löst man dann 0.04 Grammatome Lithium auf, wobei die Lösung eine tiefblaue Farbe annimmt. Schließlich wird auf -45° abgekühlt und so lange Acetylen eingeleitet, bis alles Lithium als Salz vorliegt und die Lösung farblos geworden ist. Endlich werden 0.02 Mole eines Anthrachinonderivates in kleinen Portionen eingetragen und die erhaltene Suspension 18 Stdn. bei -40° geführt. Dann wird mit 5 g Ammoniumchlorid neutralisiert und das Ammoniak verdampft. Den Rückstand behandelt man mit einem geeigneten Lösungsmittel, filtriert, zieht das Lösungsmittel ab und bestimmt die Ausbeute.

ULRICH HAUG *) und HANS FÜRST

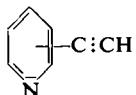
Pyridyl- und Chinolyl-acetylene, I

Darstellung und Eigenschaften der Pyridyl- und Chinolyl-acetylene¹⁾

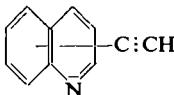
Aus dem Institut für Organisch-Technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden
(Eingegangen am 24. Oktober 1959)

Darstellung und Eigenschaften der noch unbekannten Pyridyl-(2)- und -(4)- und Chinolyl-(3)-, -(4)-, -(5)-, -(6)-, -(7)- und -(8)-acetylene sowie der Chinolyl-(5)- und -(7)-methylketone werden beschrieben.

Die Pyridyl- und Chinolyl-acetylene der allgemeinen Formel R·C:CH (I und II) sind mit Ausnahme von Ib noch unbekannt. Letzteres wurde 1935 von A. A. ALBERTS und G. B. BACHMAN²⁾ hergestellt.



- Ia: Pyridyl-(2)-
b: Pyridyl-(3)-
c: Pyridyl-(4)-



- IIa: Chinolyl-(3)-
b: Chinolyl-(4)-
c: Chinolyl-(5)-

- d: Chinolyl-(6)-
e: Chinolyl-(7)-
f: Chinolyl-(8)-

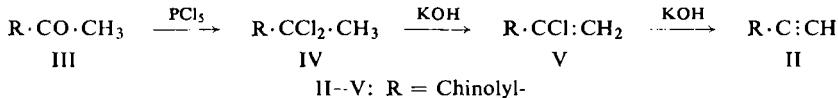
*) Anschrift: Dresden A 41, Karl-Stein-Str. 13.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation. U. HAUG, Techn. Hochschule Dresden 1959.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 57, 1248 [1935].

DARSTELLUNG 3-, 5-, 6-, 7- UND 8-SUBSTITUIERTER CHINOLYLACETYLENE

Die entsprechenden Chinolylmethylketone (III) wurden mit Phosphorpentachlorid umgesetzt und anschließend in Gegenwart von Basen dehydrochloriert.



Nach dieser Reaktionsfolge lassen sich IIa, IIc, IId, IIe und IIIf in mäßigen Ausbeuten herstellen. ALBERTS und BACHMAN wandten die gleiche Reaktion zur Darstellung von Ib an.

Es ist im allgemeinen nicht nötig, die Zwischenstufe IV oder V zu reinigen. Man erhält aus dem isolierten rohen IV oder V ebensogut II, da dessen Isolierung auch bei stärkerer Verunreinigung des Ansatzes bei der Fällung von Silbersalzen keine Schwierigkeiten bereitet und auch kleine Mengen sicher isoliert werden können. Aus dem Silbersalz kann man ziemlich reine Acetylene freimachen, die durch Destillation, Umkristallisieren oder Vakuumsublimation gereinigt werden können. Stellungsisomere sind jedoch nicht oder nur schwer abtrennbar, weswegen die verwendeten Ketone nicht durch Stellungsisomere verunreinigt sein dürfen.

DARSTELLUNG VON PYRIDYL-(2)- UND -(4)- SOWIE CHINOLYL-(4)-ACETYLEN

Diese Verbindungen können wegen starker Harzbildung nicht ohne weiteres nach der oben beschriebenen Reaktion dargestellt werden. Bei den in 2- und 4-Stellung substituierten Pyridin- und Chinolinderivaten spaltet sich aus IV ein Mol. Chlorwasserstoff leicht unter Bildung von V ab. Dieses ist bei den genannten Verbindungen durch Konjugationseffekte in 2- oder 4-Stellung besonders stabil. Deswegen muß man für die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus V schärfere Bedingungen wählen. Andererseits sind der Erhöhung der Reaktionstemperatur und der Verlängerung der Reaktionszeit für die in 2- und 4-Stellung substituierten Derivate durch ihre besonders leichte Oxydierbarkeit und erhöhte Polymerisationsbereitschaft Grenzen gesetzt. Für die Darstellung der oben genannten Verbindungen wurden in Versuchsreihen die in engen Grenzen liegenden Bedingungen ermittelt. Alle Operationen müssen schnell durchgeführt werden, da sich die Acetylene besonders im alkalischen Medium verändern.

Chinolyl-(2)-acetylen kann auf diesem Wege nicht dargestellt werden. V (R = Chinolyl-(2)-) ist selbst gegen NaNH_2 bei erhöhten Temperaturen stabil und reagiert erst unter solchen Bedingungen, bei denen nur noch unerwünschte Produkte entstehen. Bei der Aufarbeitung fällt ein wasserdampfflüchtiges Öl an, das schwerer als Wasser ist, Halogenen enthält und nach der Destillation (Sdp. 15 108–110°) unter Zersetzung eine halbfeste, klebrige Masse ergibt, die sich schwer in organischen Lösungsmitteln löst.

Weitere Versuche zur Darstellung von Pyridyl-(2)- und -(4)- sowie Chinolyl-(2)-

Die Umsetzungen von 2- und 4-Brom-pyridin und 2-Chlor-chinolin mit Natriumacetylid ergaben nicht die gewünschten Acetylene.

Über vergebliche Versuche zur Darstellung von Ic berichten ALBERTS und BACHMAN²⁾. Vergebliche Versuche zur Darstellung von Chinolyl-(2)-acetylen sind bereits von E. CARLIER und A. EINHORN³⁾, ALBERTS und BACHMAN²⁾ sowie O. NEUNHOEFFER und V. GEORG⁴⁾ beschrieben worden.

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 2894 [1890].

⁴⁾ Chem. Ber. 92, 791 [1959].

EIGENSCHAFTEN DER PYRIDYL- UND CHINOLYL-ACETYLENE

IIa-f und besonders Ia, Ic und IIb sind lichtempfindlich. Die Substanzen verfärben sich nach Stunden und sind nach einem Tag schwarz. Ohne Lichteinwirkung tritt die Verfärbung erst nach Wochen auf. Aus den veränderten Substanzen können noch Anteile reiner Acetylene isoliert werden. Zur Aufbewahrung eignen sich die Silbersalze. Sie sind nicht explosiv und verpuffen erst beim Erhitzen.

Bei Zugabe von Pikrinsäure zu einer Lösung von Ia oder Ic tritt Braunfärbung ein.

Die Chinolylacetylene verursachen auf der Haut einen brennenden Schmerz.

Alle Verbindungen I und II sind leicht löslich in Äther, Alkohol, Hexan und verd. Säuren, wenig löslich in Wasser und unlöslich in verd. Laugen. Sie geben flockige Silbersalzfällungen.

Als Vorprodukte wurden die noch unbekannten Verbindungen Chinolyl-(5)-methylketon durch Umsetzung des 5-Cyan-chinolins mit Methylmagnesiumjodid und Chinolyl-(7)-methylketon durch Claisen-Kondensation dargestellt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Pyridyl- und Chinolyl-acetylene (I und II): Zu 25 g (0.12 Mol) PCl_5 in 100 ccm Benzol gibt man unter Rühren und Kühlung langsam die Lösung von 0.1 Mol Keton in 100 ccm Benzol (bei Ia und Ic 20 ccm). Es bildet sich eine feste Masse. Man hält 20 Min. bei Raumtemperatur und erwärmt anschließend 2 Stdn. auf 80° (bei Ic nur 1 Stde.). Nach dem Abkühlen löst man die zähe Masse in 200 g Eiswasser und macht mit 20-proz. NaOH alkalisch, wobei die Temp. +5° nicht übersteigen soll. Es wird mit Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels auf dem Wasserbad bei verminderter Druck bleibt eine scharf riechende, stark hautreizende Substanz zurück; man löst sie in 70 ccm absol. Äthanol und gibt 22 g KOH in 80 ccm absol. Äthanol zu (bei Ia und Ic nur 25 ccm und 6 g KOH in 25 ccm). Nach dem Abklingen der Reaktion lässt man 2 Stdn. sieden (bei Ic 10 Min., Ia 20 Min. und IIb 1 Stde.), wobei sich die Lösung rot färbt und KCl abgeschieden wird. Nach Zugabe von 200 ccm Wasser wird das Acetylen mit Wasserdampf übergetrieben, im Destillat mit AgNO_3 gefällt, abgesaugt und sorgfältig gewaschen. Mit 2n HCl macht man das Acetylen wieder frei, trennt vom AgCl und nimmt es aus der alkalisch gemachten Lösung mit Äther auf. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt das ziemlich reine Acetylen zurück (siehe Tab.).

Ib wurde nach ALBERTS und BACHMAN²⁾ dargestellt und bei 55°/160 Torr sublimiert. Schmp. 36.5° (Lit.²⁾: 38.5°.

Pyridin-carbonsäure-(2)-äthylester³⁾: Im 16-l-Gefäß werden 100 g α -Picolin zur Lösung von 1170 g KMnO_4 in 16 l Wasser gegeben, die Oxydation durch Erwärmen in Gang gebracht und langsam weitere 225 g α -Picolin zugegeben, wobei gut gekühlt werden muß. Unter Zugabe der gleichen Mengen wird dieser Vorgang wiederholt. Nach dem Absaugen des Mangan-dioxyhydrats dampft man auf 1/3 des Vol. ein, macht mit verd. Salzsäure (1:1) kongosauer und dampft zur Trockne ein. Den sirupösen Rückstand kocht man 1 Stde. mit Äthanol, saugt heiß ab und wiederholt das Auskochen. Beim Eindampfen der alkohol. Lösung erhält man 440 g (Ausb. 51% d. Th.) Picolinsäure, die für die Veresterung rein genug ist. 200 g rohe, lufttrockene Säure werden mit 340 ccm absol. Äthanol und 400 ccm konz. Schwefelsäure 4 Stdn. gekocht. Man röhrt in 2 kg Eis ein, fügt sogleich 250 g Kristallsoda zu und macht mit 550 ccm Ammoniak alkalisch. Durch Abtrennen des Öls und Ausäthern erhält man 123 g Ester (Ausb. 51% d. Th.). Sdp.₂₂ 131–132°.

⁵⁾ Ähnlich Org. Syntheses 20, 79. Das hier beschriebene Verfahren ist einfacher und bringt sicherere Ausbeuten.

Übersicht über die dargestellten Pyridyl-(I) und Chinolyl-acetylene (II)

Reakt.- Prod.	Ausb. % d. Th.*)	Eigenschaften	Sdp./Torr	Schmp. °C*)	Summenformel Mol.-Gew.	Analysen		Bemerkungen
						C	H	
Ia	2.1	Farbloses Öl, mit typ. Pyridingeruch n_D^{21} 1.5534	86—88/14		$\text{AgC}_7\text{H}_4\text{N}$ (210.0)	Ber. Gef.	6.67 6.62	
Ic	3.9	Farbl. Krist. mit schwachem Pyridin- geruch. Subl. ab 45°		94.5—95.0 **)	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$ (103.1)	Ber. Gef.	13.58 13.53	2 mal subl. bei 15 Torr u. 70°
IIa	33	Farbl., fast geruchlose Kristalle	80.0	80.5	$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}$ (153.2)	Ber. Gef.	9.15 9.32	2 mal subl. bei 15 Torr u. 75°
IIb	0.1	Farbl. Kristalle, geruchlos		93—96	$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}$ (153.2)	Ber. Gef.	9.15 9.05	
IIc	14.7	Farbl. Kristalle, geruchlos		109.0—110.0	$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}$ (153.2)	Ber. Gef.	9.15 8.96	umkrist. a. Äthanol. 2 mal subl. bei 15 Torr u. 90°
IId	8.8	Farbl. Kristalle, geruchlos		48.5—49.5	$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}$ (153.2)	Ber. Gef.	9.15 9.17	2 mal subl.
IIe	11	Farbl. Kristalle, geruchlos		66.0—67.5	$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}$ (153.2)	Ber. Gef.	9.15 9.36	2 mal subl.
IIIf	14	Farbl. Kristalle, geruchlos		62.5—63.5	$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}$ (153.2)	Ber. Gef.	9.15 9.24	Subl. bei 15 Torr u. 80°, umkrist. aus Äthanol

*) Ia, Ic, IIa—f sind nach Ausweis des UV- oder IR-Spektrums frei von Stellungsisomeren.
**) Kuvette nach FISCHER.

Pyridyl-(2)-methylketon: Aus 93 g Pyridin-carbonsäure-(2)-äthylester erhält man nach H. G. KOLLOFF und J. H. HUNTER⁶⁾ 28 g Keton (31% d. Th.). Sdp.₁₄ 78–79° (Lit.⁷⁾: 78°, n_D^{20} 1.5209. Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazone schmilzt bei 224–228°.

Pyridin-carbonsäure-(4)-äthylester wurde nach G. R. CLEMO und E. HOGGARTH⁸⁾, jedoch bei der Umsetzung mit SOCl_2 unter Zusatz von 25 ccm CCl_4 , erhalten. Ausb. 81% d. Th., Sdp.₁₈ 104–106° (Lit.: Sdp.₃₀ 113°).

Pyridyl-(4)-methylketon: Aus 76 g obigen Esters wurden nach H. G. KOLLOFF und J. H. HUNTER⁶⁾ 37 g Keton erhalten (60% d. Th.), Sdp.₁₀ 92–93° (Lit.⁸⁾: Sdp.₂₅ 106°). Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazone schmilzt bei 261–263°.

Chinolyl-(3)-methylketon wurde in Abänderung bekannter Verfahren⁹⁾ schneller und billiger bei gleicher Ausbeute hergestellt: 10 g 1,1,1-Trichlor-3-[chinolyl-(2)]-propanol-(2)²⁾ löst man unter Rühren in 40 ccm Wasser unter Zugabe von 33 ccm 23-proz. NaOH durch Erwärmen auf dem Wasserbad. Nach 20 Min. gibt man 60 ccm Wasser zu und läßt in der Hitze unter gutem Rühren in 20 Min. 80 ccm 2-proz. KMnO_4 -Lösung zutropfen. Nach weiteren 10 Min. saugt man heiß vom Mangandioxyhydrat ab, wäscht mit 50 ccm heißem Wasser und äthert nach dem Erkalten das Keton aus. Ausb. 1 g Keton (17% d. Th.). Schmp. 99.0–100.5° (aus Äthanol) (Lit.⁹⁾: 97–98°). Das Phenylhydrazone schmilzt bei 190–192°.

4-Cyan-chinolin: Nach A. KAUFMANN¹⁰⁾ erhält man 4-Cyan-1,4-dihydro-chinolin mit 75-proz. Ausb., daraus *N*-Methyl-4-cyan-chinoliniumjodid mit 86-proz. Ausb. und daraus 4-Cyan-chinolin mit 86-proz. Ausb. durch Erhitzen auf 230° bei 15 Torr in CO_2 -Atmosphäre, wobei das Nitril abdestilliert. Schmp. 98–101° (Lit.¹¹⁾: 101°.

Chinolyl-(4)-methylketon: Bei der Umsetzung von 20 g 4-Cyan-chinolin in 80 ccm Benzol mit der Lösung von 6.5 g Mg und 38 g CH_3J in 50 ccm Äther bei guter Kühlung und Weiterverarbeitung nach A. KAUFMANN¹²⁾ erhält man 11.5 g Keton (Ausb. 51% d. Th.). Rötliches Öl. Sdp._{0,2} 111–112°.

5-Cyan-chinolin: Das nach L. B. FIESER und E. B. HERSHBERG¹³⁾ mit 64% Ausb. hergestellte 5-Nitro-chinolin (Schmp. 70°) wurde nach L. KOCHANSKA und B. BOBRANSKI¹⁴⁾ mit 94-proz. Ausb. in 5-Amino-chinolin (Schmp. 107.5–108.5°) übergeführt und daraus nach J. FREYDL¹⁵⁾ 5-Cyan-chinolin mit 28-proz. Ausb. hergestellt. Schmp. 87.5–88.0° (aus Äthanol) (Lit.¹³⁾: 87–88°, n_D^{20} 1.6022.

Chinolyl-(5)-methylketon: Man läßt die Lösung von CH_3MgJ aus 8.1 g Mg und 48 g CH_3J in 70 ccm Äther in 25.5 g 5-Cyan-chinolin, das in 200 ccm Benzol gelöst ist, unter Eiskühlung tropfen. Nach 20 Min. erhitzt man für 30 Min. auf 90°, saugt die festen Bestandteile ab und zersetzt mit Eiswasser und NH_4Cl -Lösung. Das Keton wird in Benzol aufgenommen, daraus mit Salzsäure gefällt, das Hydrochlorid abgesaugt und mit Natriumcarbonat das Keton freigemacht. Man erhält 11.5 g (Ausb. 40.5% d. Th.). Gelbes Öl, Sdp._{0,4} 124–127°, n_D^{20} 1.6280. Das Phenylhydrazone schmilzt bei 168–173°.

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **63**, 490 [1941].

⁷⁾ P. C. TEAGUE, A. R. BALLENTINE und G. L. RUSHTON, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3429 [1953].

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] **1941**, 41.

⁹⁾ A. EINHORN, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 904 [1886]; W. BORSCHE und R. MANTEUFEL, Liebigs Ann. Chem. **526**, 22 [1936]; W. G. DAUBEN und C. W. VAUGHAN, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4651 [1953].

¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 116 [1918].

¹¹⁾ F. M. HAMER, J. chem. Soc. [London] **1939**, 1008.

¹²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 276656, ausgeg. 13. 7. 1914; C. **1914** II, 367.

¹³⁾ J. Amer. chem. Soc. **62**, 1640 [1940]. ¹⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1807 [1936].

¹⁵⁾ Mh. Chem. **8**, 580 [1887].

Chinolin-carbonsäure-(6)-äthylester: Bei der Darstellung der Säure nach G. WALEY¹⁶⁾ kocht man 20 Stdn., verdünnt mit 600 ccm Wasser, löst in 700 ccm 5*n* NaOH und fällt mit 250 ccm Eisessig (Ausb. 85% d. Th.). 97 g rohe Säure werden 4 Stdn. mit 200 g SOCl₂ auf 100° erhitzt, überschüss. SOCl₂ bei verminderterem Druck abdestilliert, unter guter Kühlung 150 ccm absol. Äthanol zugegeben und 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach Entfernen des restlichen Äthanols wird in 1.5 l Eiswasser gelöst, mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und ausgeäthert. Man erhält 63 g Äthylester (Ausb. 56% d. Th.) in hellgelben Kristallen. Schmp. 54° (Lit.: 56°), Sdp.₁₂ 178–180°.

Chinolyl-(6)-methylketon: Aus 35 g obigen Esters entstehen nach JONES und Mitarbb.¹⁷⁾ 16 g Keton (Ausb. 54% d. Th.). Schmp. 73–75° (aus Äthanol) (Lit.: 76°), Sdp.₈ 169–171°. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 157–159°.

Chinolin-carbonsäure-(7)-äthylester: 7-Methyl-chinolin wurde nach BRADFORD und Mitarbb.¹⁸⁾ durch Skraupsche Synthese aus *m*-Toluidin mit 68-proz. Ausb. hergestellt. Sdp.₁₄ 123 bis 128°. Daraus wurde die Säure nach SEIBERT und Mitarbb.¹⁹⁾ und der Ester wie derjenige der Chinolin-carbonsäure-(6) mit einer Ausbeute von insgesamt 24% d. Th. dargestellt. Schmp. 52° (Lit.: 52–53°), Sdp.₁₀ 171–173°.

Chinolyl-(7)-methylketon: 3.2 g (0.14 Mol) Na werden in Natriumäthylat übergeführt und in der Kälte mit 14 g (0.16 Mol) Essigester, 28 g (0.14 Mol) obigen Esters und 80 ccm Benzol verrührt. Nach 24 Stdn. erhitzt man 10 Stdn. auf 100°. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 150 ccm Wasser und 100 ccm Salzsäure, lässt 3 Stdn. kochen und macht nach dem Erkalten sodaalkalisch. Durch Ausäthern erhält man 12 g Keton (Ausb. 51% d. Th.). Schmp. 76.5 bis 77.5° (aus Äthanol).

C₁₁H₉NO (171.2) Ber. C 77.17 H 5.30 N 8.18 Gef. C 77.50 H 5.55 N 8.48

Das Phenylhydrazon schmilzt bei 198–201°.

Chinolyl-(8)-methylketon: Die Chinolin-carbonsäure-(8) wurde durch Skraupsche Synthese nach CAMPBELL und Mitarbb.²⁰⁾ in 33-proz. Ausbeute hergestellt. Schmp. 183–185°. Daraus erhält man den Ester mit SOCl₂ über das Säurechlorid mit 65-proz. Ausbeute. Schmp. 39–41° (Lit.: 43–44°), Sdp.₁₄ 195–198°, und daraus das Keton mit 52-proz. Ausb.; Schmp. 41–42° (Lit.: 42–43.5°), Sdp.₁₂ 176–180°.

¹⁶⁾ J. chem. Soc. [London] **1948**, 2008.

¹⁷⁾ R. G. JONES, Q. F. SOPER, O. K. BEHRENS und J. W. CORSE, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2843 [1948].

¹⁸⁾ L. BRADFORD, T. J. ELLIOT und F. M. ROWE, J. chem. Soc. [London] **1947**, 437.

¹⁹⁾ R. A. SEIBERT, T. R. NORTON, A. A. BENSON und F. W. BERGSTROM, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2721 [1946].

²⁰⁾ K. N. CAMPBELL, J. F. KERWIN, R. A. LAFORGE und B. K. CAMPBELL, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1844 [1946].