

Verlauf der Chinaldinsynthese bei β -Aminotetralin

II. Teil

Von

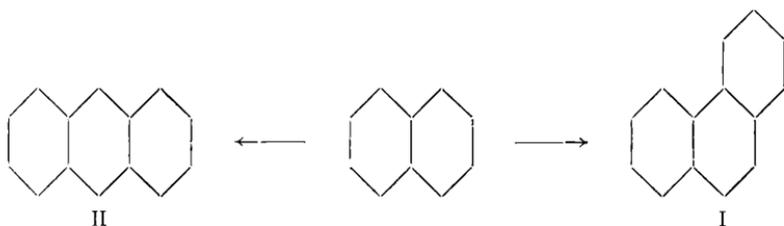
Josef Lindner und Max Staufer

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1925)

Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung und den Abschluß einer Untersuchung, über die im Vorjahre unter dem gleichen Titel von J. Lindner, M. Djulgerowa und A. Mayr¹ berichtet worden ist. Zur Erlangung der gesuchten theoretischen Anhaltspunkte war für die beiden Chinaldinderivate, die sich vom β -Aminotetralin ableiten, eine geeignete Trennungsmethode aufzufinden und deren Mengenverhältnis festzustellen, außerdem sollte aus der einen von den beiden Basen noch das unbekanntes α -Methyl- α -anthrapyridin hergestellt werden.

Die Trennung hat sich im Wege der Jodide annähernd quantitativ durchführen lassen und die experimentellen Ergebnisse über den Verlauf der Chinaldinreaktion bei den Tetrahydroderivaten des Aminonaphthalins und Aminochinolins können an der Hand des beistehenden Schemas, wie folgt, zusammengefaßt werden:



β -Aminokairolin² gab nur das anguläre Chinaldinderivat I.

β -Aminotetralin gab 65% vom angulären (I) und 35% vom linearen (II) Chinaldinderivat, es gibt jedoch bei der Chinolinreaktion nach v. Braun und Gruber³ rund 36% von I und 64% von II.⁴

¹ M. 44, 337 (1923).

M. 42, 421 (1921).

B. 55, 1710 (1922).

⁴ Die Originalangaben sind zum Vergleich mit den

Zahlen auf die

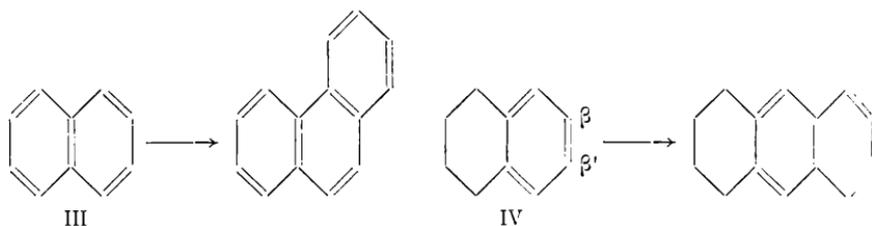
Gesamtmenge der Basen umgerechnet.

α -Aminotetralin gab mit etwas verminderter Ausbeute das (hier allein ableitbare) Chinaldinderivat I.¹

Im Tetrahydronaphthalin scheint daher der aliphatische Ring keine bestimmte dirigierende Wirkung auf die Anlagerung eines weiteren aromatischen Ringes auszuüben; beim Kairolin tritt der Aufbau zu einem angulären Ringsystem zum mindesten stark in den Vordergrund.

Die theoretischen Voraussetzungen für die vier (bisher abgeschlossenen) Arbeiten beruhten hauptsächlich auf folgenden zwei Annahmen einer vorangegangenen theoretischen Abhandlung²:

1. Die ausschließliche Bildung von angulären trizyklischen Basen aus den Aminen des Naphthalins und Chinolins ist gemäß der Erklärung von Marckwald³ in der Konstitution des Benzols begründet, die der Formel von Kekulé entspricht und die eine Kombination zweier aromatischer Ringe nur im Sinne der Naphthalin-formel von Graebe und Liebermann (III) ermöglicht.



2. Im Tetrahydronaphthalin liegt eine Kombination (IV) von einem Benzolring mit einem Zylohexanring vor. Die beiden quaternären Kohlenstoffatome sind hier im Gegensatz zum Naphthalin einfach, daher die Atome β und β' doppelt gebunden und bei der Angliederung eines aromatischen Ringes muß ein lineares Gebilde entstehen.

Da die experimentellen Ergebnisse dieser Folgerung nicht entsprechen, kann entweder die Auffassung Marckwald's oder nur die zweite Teilannahme als widerlegt erscheinen und es besteht die Frage, ob sich für die eine oder für die andere Möglichkeit ein Anhaltspunkt findet.

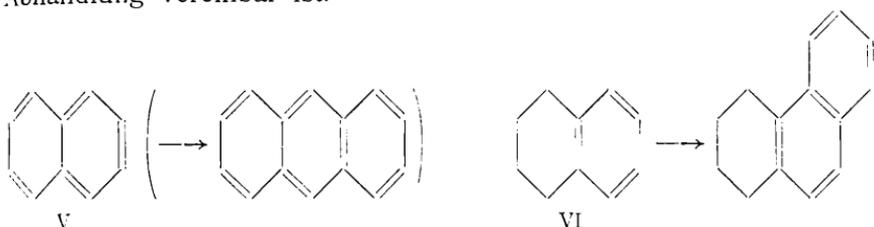
In der Benzolfrage haben die letzten Jahre wohl mehrere neue Auffassungen aber sicherlich keine endgültige Lösung gebracht. Für die besondere Grundannahme der vorerwähnten theoretischen Studie, den größeren Abstand der Kohlenstoffatome bei Doppelbindung und daher auch abwechselnd größeren und geringeren Abstand der Ringglieder im Benzol, könnte man eine

¹ Siehe vorstehende Arbeit von J. Lindner und A. Siegel.

² J. Lindner, Die Konstitution des Benzols, Berlin 1913.

³ B. 23, 1015 (1890).

bündige Bestätigung oder Widerlegung durch die moderne Röntgenkrystallanalyse erwarten. Die bisherigen Untersuchungen¹ dieser Art scheinen aber eine Entscheidung noch nicht zuzulassen. Die Folgerung eines dreiwertigen Kohlenstoffatoms in aromatischen Verbindungen, zu der Steiger² auf Grund der Graphituntersuchung von Debye und Scherrer³ gelangt, hat bei organischen Chemikern Widerspruch gefunden. Gleiches ist in nicht geringerem Maße vom jüngsten Versuch Erich Müller's⁴ zu erwarten, der vom Standpunkt der modernen Atomforschung, von Annahmen über Atombau und Elektronenanordnung ausgehend, bezüglich der Konstitution des Benzols zu einer Auffassung kommt, die im wesentlichen jener von Tiele entspricht. Im ganzen dürften gewichtige neue Momente gegen die Kekulé'sche Benzolformel (und gegen Annahme 1), die über die alten und viel diskutierten Einwände hinausgehen, nicht vorliegen. Es scheint daher nicht unberechtigt, zu erwägen, ob sich für die vorliegenden Versuchsergebnisse eine Erklärung geben läßt, die mit der Kekulé'schen Formel und auch mit den wichtigsten Annahmen der theoretischen Abhandlung vereinbar ist.



Die gestellte Aufgabe deckt sich im Grunde mit der Beantwortung der Frage, ob das Ringsystem IV oder VI das stabilere ist, d. h. im Sinne der Spannungstheorie die geringere Spannung besitzt. Infolge der Doppelbindung wird der Zyklhexenring in VI insgesamt mehr Spannung als der Zyklhexanring in IV aufweisen², im ganzen System ist jedoch eine neue Doppelbindung nicht aufgetreten. Die Frage ist also die, ob sich abgesehen von der Spannung der vorhandenen Doppelbindung die Gruppe $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ oder $\text{HC}=\text{CH}$ leichter mit der Tetramethylengruppe zu einem Ring vereinigen läßt. Rein stereochemische Betrachtungen stoßen hier auf Schwierigkeiten, unter anderem auch deshalb, weil die Summe der Winkel, die von den für den Ringschluß in Betracht kommenden Valenzen gebildet

¹ W. H. Bragg, Journ. chem. Soc. London 121, 2766 (1922);

B. Broomé, Phys. Zeitschrift 24, 124 (1923);

H. Mark, B. 57, 1820 (1924).

B. 53, 666 und 1766 (1920) u. St.

Phys. Zeitschr. 18, 291 (1917).

⁴ Zeitschr. Elektroch. 31, 46 und 143 (1925).

werden, die Summe der Peripheriewinkel des Sechsecks überschreitet und die Anordnung der Ringglieder in einer Ebene daher nicht die stabilste ist. Der Widerspruch der Versuchsergebnisse mit den theoretisch aufgestellten Vermutungen kann zunächst damit in Zusammenhang gebracht werden, daß die Kombination des Benzolringes mit einem Zykhlohexanring (IV) unter Zugrundelegung einer ebenen Anordnung gefolgert wurde, bei der sich diese Ringe zwanglos (d. h. ohne merkliche Erhöhung der Spannungen) vereinigen lassen.

Verwendet man nach dem Vorschlag der theoretischen Vorarbeit, um einen größeren Atomabstand bei der Doppelbindung zum Ausdruck zu bringen, die Tetraedermodelle so, daß man bei einfacher Bindung Flächenberührung und bei zweifacher Kantenberührung annimmt, so ergeben sich bei den unteren Zyklparaffinen und bei ebener Anordnung überhaupt bezüglich der Spannung dieselben Folgerungen wie bei der gewöhnlichen Betrachtungsweise. Nimmt man die Ringglieder bei höheren Ringen nicht mehr in einer Ebene an, so decken sich die Folgerungen nicht mehr vollständig und es kann ohne weitgehende Hilfshypothesen keine Annahme über die stabile Anordnung der Ringglieder aufgestellt werden. Ohne eine weitere Annahme läßt sich jedoch erkennen, daß die Herstellung eines vollständig spannungsfreien Zykhlohexanringes wie bei der gewöhnlichen ausschließlichen Berücksichtigung der Valenzrichtungen nicht möglich ist.¹ Dieser vollständig spannungsfreie Ring im Zykhlohexan wird von H. Sachse,² E. Mohr³ und in letzter Zeit von W. Hückel⁴ angenommen und das Zutreffen der Annahme würde der hier gesuchten Erklärung Schwierigkeiten bereiten. Die Zahlenangaben, die Hückel an anderer Stelle⁵ zusammenstellt, zeigen nun zwar, daß voraussetzungsgemäß die Energie einer Ringbindung im Zykhlohexan (137·5) größer ist als im Zykhlopentan (136·4), ein sicherer Schluß kann jedoch in Anbetracht der noch höheren Werte beim Methylzykhlopentan, Zykhloheptan und Dekalin wohl nicht gezogen werden.

Kann eine bestimmte Antwort auf diesem Wege nicht gefunden werden, so scheint dagegen ein Vergleich der unmittelbar einschlägigen thermischen Daten eine hinreichend sichere Entscheidung in der gestellten Frage zu ermöglichen.

Nach den nächstliegenden Angaben F. Henrich's⁶ wäre die Hydrierung einer Doppelbindung mit einer Wärmetönung von rund

¹ Es läge nahe, hierin ein Kriterium zu suchen, ob die vorgeschlagene Verwendung der Tetraedermodelle zutreffend ist, diese Frage soll jedoch hier nicht weiter erörtert werden.

² B. 23, 1365 (1890).

³ J. pr. Ch. (2), 98, 315 (1918).

⁴ A. 441, 1 (1925).

⁵ B. 53, 1281 (1920).

⁶ Theorien der org. Chemie, 4. Aufl., p. 30

Kal. verbunden, während die Überführung von Zylohexen in Zylohexan nur 27·8 Kal. liefert. Die Differenz wäre so zu deuten, daß der Ringschluß zum Zylohexan eine etwas größere Spannung als offener zum Zylohexen erfordert und die Differenz dieser Spannungen einem Energieunterschied von 4 bis 5 Kal. entspricht. Um diesen Betrag muß offenbar die Hydrierungswärme vermindert erscheinen. Das System IV müßte dann unter Wärmeentwicklung in das System VI übergehen, das im Gegensatz zur hypothetischen Voraussetzung eine etwas geringere aber nur wenig abweichende Gesamtspannung enthielte.

Die Schlußfolgerung findet sich bestätigt, wenn zur Überprüfung die weiteren verfügbaren Daten herangezogen werden.

Die Zunahme der Verbrennungswärme durch Anlagerung von Wasserstoff beträgt nach den Tabellen von Landolt-Börnstein

(Aufl.) bei Äthylen und Äthan 24·5 bis 26·5 Kal., bei Propylen und Propan nach Thomsen 36·5, nach Berthelot 29·1 Kal., bei Butylen und Butan nach Thomsen 36·6 Kal. und beim nächst vergleichbaren (flüssigen) Hexylen und Hexan nach Zubow 37·3 Kal. Die von Nernst¹ angegebenen kombinierten Werte für die additive Berechnung der Verbrennungswärme ergeben als Mittelwert für den Unterschied zwischen einem Äthylen- und Äthanderivat $B - C = 37·07$ Kal. Demgegenüber beträgt nach Landolt-Börnstein der Unterschied der Verbrennungswärmen vom Zylohexen und Zylohexan nach Zubow 45·1 und nach Roth und v. Auwers 44·8 Kal. Die Differenz ist zweifellos höher als bei den offenen Ketten, im Mittel um rund 8 Kal. und dieser Mehrbetrag muß im früheren Sinn auf eine größere Spannung im Zylohexanring zurückgeführt werden.

Die ähnlich hohen Differenzen beim Styrol und Äthylbenzol, beim Stilben und Dibenzyl zeigen zwar, daß auch Einflüsse zur Geltung kommen können, die mit der Stereochemie nicht leicht in Zusammenhang zu bringen sind. Eine Unsicherheit der angestellten Überlegung dürfte aber daraus nicht hervorgehen, weil es sich hier um den unmittelbaren Vergleich offener mit sonst gleich beschaffenen, nur zu einem Sechsring geschlossenen Ketten handelt und weil das Ergebnis dieses Vergleiches in übereinstimmender Weise auf die beiden Systeme IV und VI übertragen wird, in denen ein Energieunterschied nur durch die verschiedene Anordnung der Doppelbindungen bewirkt sein kann.

Ähnlich hohe Differenzen machen sich ferner auch in den Verbrennungswärmen von Methylzylohexan und den zugehörigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen geltend. Die Verbrennungswärme des Methylzylohexans ist aber nach Roth (und v. Auwers) um 3·2 Kal., nach Zubow um 3·1 Kal. größer als jene des Methylzylohexens-1 und nach Zubow um 0·5 Kal. größer als jene des Methylzylohexens-3, ferner ist die Verbrennungswärme des

Produkte nicht schlechtweg auf den Gleichgewichtszustand zwischen zugehörigen tautomeren Formen des Ausgangskörpers geschlossen werden. Es dürfte aber doch mit einiger Sicherheit gesagt sein, daß die Versuchsergebnisse mit der Kekulé'schen Benzolformel und mit der früher versuchten Interpretierung dieser Formel vereinbar sind, obgleich die erwartete Bildung eines stabilen Zyklonanrings im Tetralinmolekül nicht nachgewiesen werden konnte.

Experimenteller Teil.

Das Ausgangsmaterial für die Fortsetzung der Untersuchung, das β -Tetralylamin, wurde aus dem bei der vorangehenden Arbeit von Lindner und Siegel als Nebenprodukt gewonnenen β -Nitrotetralin durch Reduktion nach Kneueppel hergestellt. Die Reinigung wurde zunächst nach dem eigenen Vorschlag im ersten Teil dieser Arbeit¹ im Wege des Benzoylderivates versucht, die Rückgewinnung der freien Base war jedoch etwas umständlich, da zur vollständigen Verseifung mehrere Stunden mit starker Salzsäure auf 120 bis 130° erhitzt werden mußte. Bei der Chinaldinsynthese wurde nach den früheren Angaben vorgegangen und bei der Destillation des Basengemisches gingen die beiden Chinaldin-derivate (beim Vakuum der Wasserstrahlpumpe) hauptsächlich im Bereich von 185 bis 200° über. Aus dem Destillat schied sich ein kleiner Teil in kristallisierter Form aus und ergab nach der Trennung von der öligen Flüssigkeit unmittelbar das bei 190° schmelzende Pikrat des 5, 6-Tetramethylenchinaldins. Der Hauptteil der Destillate wurde zur Entfernung von Nebenprodukten ebenfalls aus alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure gefällt. Übereinstimmend mit den früheren Angaben zeigten die Fällungen verschiedener Fraktionen wieder auffallend ähnliche Schmelzpunkte, 165° nach der ersten Fällung, 170 bis 172° nach einmaligem Umkristallisieren.

Der Versuch, aus den Mutterlaugen eine höherhydrierte Base zu isolieren, die an früherer Stelle vermutungsweise angenommen worden war, verlief negativ.

Der erste Hauptzweck der Arbeit, die Trennung der angulären und linearen Chinaldinbase und ihre Mengenbestimmung, hat sich durch Verwertung der bereits gewonnenen Anhaltspunkte nicht so leicht erreichen lassen. Aus dem Verhalten der Chloride und Bromide konnte auf eine sehr geringe Löslichkeit des Jodides der angulären Base geschlossen werden und mit Hilfe der vorhandenen Reineprodukte ließ sich eine sehr verschiedene Löslichkeit beider Jodide im erwarteten Sinne feststellen.

Die vereinigten Pikrate wurden mit Ammoniak zersetzt. Das Basengemisch schied sich wieder als Öl ab und wurde aus verdünnt salzsaurer Lösung mit Kaliumjodid gefällt. Der Zusatz der Jodidlösung führt unter Umständen und zwar anscheinend eher in

der Kälte zur Abscheidung eines schweren Öles, das sich langsam in einen krystallinischen Niederschlag verwandelt. Zur Vermeidung der Ölabscheidung scheint ein geringer Überschuß an Salzsäure zweckmäßig zu sein. Die Fällung wurde demnach so vorgenommen, daß 22·4 g des Basengemisches in 200 cm³ Salzsäure 1¼ Äquivalenten (4·2 g) Chlorwasserstoff gelöst und in Wärme unter Rühren allmählich mit einem geringen Überschuß von Kaliumjodidlösung (23·5 anstatt 18·8 g in 50 cm³ Wasser versetzt wurden. Das Jodid schied sich als gelber krystallinischer Niederschlag aus und enthielt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser nur noch die anguläre Base, während die Mutterlauge hauptsächlich nur die lineare Verbindung enthielten.

Die vollständige Reinigung und die Bestimmung der Menge erfolgte im Wege der Pikrate, deren Schmelzpunkte zugleich ein Urteil über die Vollständigkeit der Trennung ermöglichten. Insgesamt betrug die Ausbeute an Chinaldinbasen rund 35% der Theorie und hievon entfielen wieder rund 35% auf das 6, 7-Tetramethylenchinaldin (linear) und 65% auf das 5, 6-Tetramethylenchinaldin (angulär).

Über die Eigenschaften der freien Basen sind gegenüber den ersten Berichten keine neuen Beobachtungen mitzuteilen.

Das Jodid der angulären Base löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser nur zu einem halben Prozent. In Alkohol ist es leicht löslich und kann daraus mit Äther in Form kurzer gelber Nadelchen gefällt werden. Bei 200° färbt es sich dunkel und beginnt einige Grade höher zu sintern.

Die Pikrate wurden in bezug auf ihre Löslichkeit in Alkohol näher untersucht, weil v. Braun und Gruber¹ die homologen Chinolinderivate vermöge der verschiedenen Löslichkeit ihrer Pikrate in Alkohol trennen konnten und weil sich hier beim gleichen Trennungsversuche keine klaren Verhältnisse ergeben hatten. Die Löslichkeit ergab sich

für die angul. Base in heißem Alk. zu 2·1%, in kaltem zu 0·15%
für die lin. Base in heißem Alk. zu 1·2%, in kaltem zu 0·2%

Die beobachtete Gleichheit der Schmelzpunkte von Pikraten gemischer verschiedener Herkunft veranlaßte, die Aufnahme einer Schmelzpunktkurve zu versuchen. Die beim Schmelzen stets eintretende Dunkelfärbung verhinderte die Erlangung gut übereinstimmender Werte, doch konnte festgestellt werden, daß die Kurve im weiten Bereich von 87 bis 25% des angulären Derivates einen fast flachen Verlauf zwischen 175 und 167° zeigt.

Um die Dehydrierung des verfügbaren 6, 7-Tetramethylenchinaldins zum Methylanthyridin mit bester Ausbeute durchzuführen, wurde auf die Einrichtung des elektrischen Ofens besonderes Gewicht gelegt. Die von v. Braun und Gruber¹

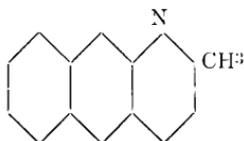
¹ l. c. 1713.

l. c. 1715.

empfohlene Temperatur von 720° wurde durch Anwendung eines längeren Heizkörpers in einem größeren Bereiche hergestellt und mit Hilfe eines Widerstandsthermometers an allen Stellen der Röhre überprüft. Die längere Berührung der Base mit dem erhitzten Bleioxyd machte sich jedoch in einer weitergehenden Zersetzung geltend und die Destillation durch das heiße Rohr mußte, um dem zu entgegen, in einem sehr lebhaften Kohlendioxydstrom vorgenommen werden.

Das Destillat, das sich im vorderen Teil der Röhre absetzte, konnte durch Lösen in Petroläther von den dunklen Verunreinigungen und durch Fällung des Pikrates aus Chloroform von anderen Begleitkörpern befreit werden. Die aus dem Pikrat wieder freigemachte Base wurde darauf aus Petroläther krystallisiert erhalten. Der Schmelzpunkt war unscharf und lag bei 113 bis 115° . Die weitere Reinigung konnte wieder in sehr wirksamer Weise auf dem beim Naphthochinaldin¹ angegebenen Wege erreicht werden.

Die dehydrierte Base, das



1-Methyl- α -anthrapyridin (Benzolo-6,7-chinaldin) hatte nach der angegebenen Reinigung einen Schmelzpunkt von 129° . Beim Reinigungsvorgang machte sich unter gewöhnlichem Druck bei 120° eine schwache Sublimation bemerkbar, indem sich geringe Mengen der Substanz in feinen Flimmern im oberen Teil des Behälters absetzten. Die Vakuumdestillation erfolgte bei einer Ölbadtemperatur von rund 210° , das Destillat erstarrte zu einer gelblichen Krystallmasse. Aus Petroläther wurde die Verbindung in Form von kleinen Blättchen erhalten, die eine ausgezeichnete Spaltbarkeit nach Art des Glimmers zu besitzen schienen, aber auch unter dem Mikroskop keine bestimmten Umrisse erkennen ließen. Diese Blättchen waren häufig in radialer Anordnung zu Drusen vereinigt, die von oben gesehen als Sterne erschienen. An den Lösungen wurde starke, grünliche oder violette Fluoreszenz beobachtet. Die Löslichkeit in Petroläther ist beträchtlich geringer als in Äther, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, in denen es leicht löslich ist.

Analyse (maßanalytisch):

Substanz 17.85 mg.

O_2 25.84 cm^3 $n/10\text{-L.}$ — 15.504 mg = $86.860/0$ C.

HCl 10.11 cm^3 $n/10\text{-L.}$ — 1.019 mg = $5.710/0$ H.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$: $87.050/0$ C und $5.740/0$ H.

¹ M. 44, 346 (1923).

Das Chlorid bildete sich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die ätherische Lösung in Form feiner Nadeln, in Büscheln und eisblumenartigen Gebilden. Es zeigt wie das α -Anthrapyridinchlorid nach v. Braun und Gruber starke Gelbfärbung. Bei 14 tritt Dunkelfärbung und gegen 200° Schmelzen ein.

Das Pikrat fällt bei der Fällung mit Pikrinsäure als gelber Niederschlag aus und bildet je nach den Krystallisationsbedingungen lange Nadeln oder auch gekrümmte, wetzsteinförmige Krystalle. Im Gegensatz zu den hydrierten Basen und in Übereinstimmung mit dem Dehydrierungsprodukt der angulären Verbindung, dem β -Naphthylchinaldin, ist dieses Pikrat in Chloroform schwer löslich und kann zur Reinigung mit Chloroform ausgekocht werden. Der Schmelzpunkt wurde zu 216° gefunden.

Der Versuch, zum Methyl-anthrapyridin-chinon zu gelangen, führte nicht zum Ziele. Die Oxydation wurde nach v. Braun und Gruber in Eisessiglösung mit der genau bemessenen Menge von Chromsäurelösung vorgenommen. Eine zuerst aufgetretene Trübung verschwand beim Erwärmen auf dem Wasserbade und beim Verdünnen mit Wasser blieb die erwartete Fällung aus. Der größte Teil der Base konnte der Lösung erst nach Abstumpfen mit Kalilauge durch Ausschütteln mit Benzol entzogen werden und die Vakuumdestillation lieferte zwei verschiedene Destillate. Das eine konnte als unverändertes Methyl-anthrapyridin erkannt werden; das andere stimmte im Aussehen, Eigenschaften und Analysenwerte mit dem von Braun und Gruber beschriebenen Anthrapyridinchinon überein. Die Oxydation hatte vermutlich unmittelbar zu Chinoncarbonsäure geführt, die bei der Destillation das Chinon lieferte. Damit findet auch der Nachweis von unverändertem Methyl-anthrapyridin eine Erklärung.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1925

Band/Volume: [134_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Lindner Josef, Staufer Max

Artikel/Article: [Verlauf der Chinaldinsynthese bei \$\beta\$ -Aminotetralin. II. Teil. 231-240](#)