

Über die Einwirkung von Selen auf Indolen, Chinolin und seine perhydrierten Derivate.

Von Shin-ichiro FUJISE und Kozo TIBA.

(Eingegangen am 16. September 1939.)

Zur Ermittlung der Konstitution hydrierter cyclischer organischer Substanzen sind die katalytische Dehydrierungsmethode und die mit Selen von grosser Bedeutung. M. Ehrenstein und W. Bunge⁽¹⁾ haben schon über die katalytische Dehydrierung von *cis*- bzw. *trans*-Dekahydrochinolin berichtet, wobei sie als Dehydrierungsprodukt Chinolin und Bz-Tetrahydrochinolin erhielten. Sie verläuft also in ihrer Stufenfolge über eine andere Zwischenstufe als die Hydrierung des Chinolins, die letztere führt in jedem Falle über das Py-Tetrahydrochinolin.

Es fehlte noch eine Untersuchung darüber, ob die Selen-Dehydrierung von perhydrierten Chinolinen und Indolen⁽²⁾ ausführbar ist. In dieser Mitteilung möchten wir über die Resultate der Einwirkung von Selen auf Octahydro- α -methylindol, Dekahydro-6-methylchinolin, Indol, α -methylindol, Chinolin und 6-Methylchinolin berichten. Durch die Erhitzung des *trans*-Dekahydro-6-methylchinolin mit Selen erhielten wir 6-Methylchinolin und Bz-Tetrahydro-6-methylchinolin. Zur Trennung der beiden Dehydrierungsprodukte wurden sie zuerst in Gold-doppelsalze umgewandelt. Die Doppelsalze wurden durch mechanisches Auslösen in zwei verschiedene Kristallarten getrennt.

(1) M. Ehrenstein und W. Bunge, *Ber.*, **67** (1934), 1715.

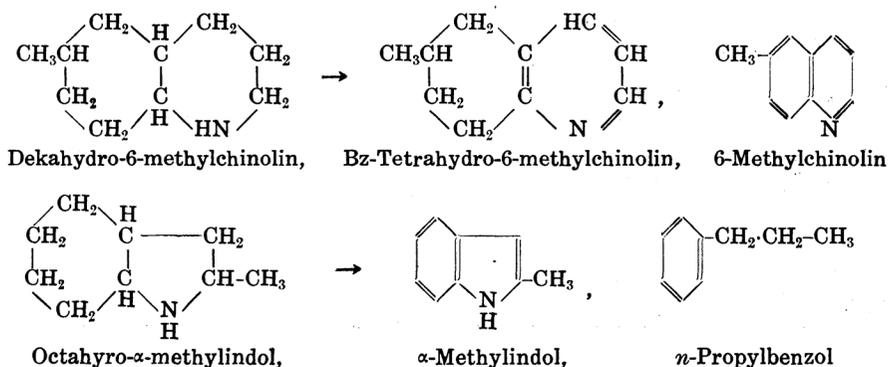
(2) Über die Selen-Dehydrierung von Bz-Tetrahydroindol-derivat, vgl. A. Treibs und D. Dineth, *Ann.*, **517** (1935), 152.

Octahydro- α -methylindol-bromwasserstoffsalze wurden mit Selen erhitzt, dabei entstand als Reaktionsprodukt α -Methylindol, *n*-Propylbenzol und Ammoniak. Die Ausbeute des *n*-Propylbenzols betrug etwa 23% des Ausgangsmaterials, doch die des α -Methylindols war schlecht. In diesem Fall tritt nicht nur Dehydrierung des hydrierten Ringes, sondern auch die Ringsprengung ein. Dies scheint ein interessanter Gegenstand über die Nickel-Hydrierung von α -Methylindol⁽³⁾ bei hoher Temperatur zu sein; nämlich bei 200° trat nur vollständige Hydrierung von α -Methylindol auf, doch bei 240° wurde der Hetero-ring abgespalten und es entstand Hexahydro-*o*-propyl-anilin.

Bei unseren Versuchen war die Ausbeute der Dehydrierungsprodukte (d.h. 6-Methylchinolin und α -Methylindol) nicht günstig, daher vermuteten wir, dass die schlechte Ausbeute durch weitere Zersetzung von 6-Methylchinolin, bzw. α -Methylindol verursacht worden sei, aber dies war nicht der Fall. 6-Methylchinolin, Chinolin und α -Methylindol wurden mit Selen auf 310–330° erhitzt, wobei wir wieder 80–90% der Ausgangsmaterialien zurückgewinnen konnten. Die Stabilität des Indols war ganz anderes als die der oben beschriebenen drei Substanzen. Indol reagiert unter starker Selenwasserstoffentwicklung auf Selen, darauf verharzen die grossen Teile, und aus dem Reaktionsprodukt erhielten wir eine sehr geringe Menge Indols und einige Kristalle vom Schmelzpunkt 192–195°: die Kristalle sind noch nicht weiter untersucht worden; doch stimmt der Schmelzpunkt nicht mit dem des Di- oder Tri-indols⁽⁴⁾ überein. Die Resultate werden tabellarisch wiedergegeben.

Tabelle

Substanz	Temperatur	Stunden	Unveränderte Base (%)
Chinolin	310–320°	12	90
6-Methylchinolin	„	7	81
α -Methylindol	„	1	80
Indol	„	1	50
„	„	12	0.7



(3) R. Willstätter und J. v. Braun, *Ber.*, **58** (1925), 385; J. v. Braun und O. Bayer, *Ber.*, **58** (1925), 387.

(4) O. Schmitz-Dumont und B. Nicolajannis, *Ber.*, **63** (1930), 323; O. Schmitz-Dumont und K. Hamann, *Ber.*, **66** (1933), 71; O. Schmitz-Dumont und J. ter Horst, *Ann.*, **583** (1939), 261.

Zum Schluss möchten wir zusammenfassend sagen, dass die Selen-Dehydrierung von *trans*-Dekahydro-6-methylchinolin normalerweise verläuft; Chinolin und 6-Methylchinolin sind bei hoher Temperatur gegen Selen sehr beständig und wir vermuten, dass bei Selen-dehydrierung, ähnlich wie bei Acetanilid⁽⁵⁾, auch Chinolin als Lösungsmittel verwendet werden kann. Die Selen-dehydrierung von Octahydro-*a*-methylindol verläuft wie die normale Dehydrirung und Ringsprengung; weiter weist die Unbeständigkeit des Indols gegen Selen darauf hin, dass man eine Substanz, deren Moleküle einen perhydrierten Indol-ring besitzen, sehr vorsichtig mit Selen erhitzen müsse.

Beschreibung der Versuche.

Dehydrierungsversuche. (a) 4 g. *trans*-Dekahydro-6-methylchinolin⁽⁶⁾ (Sdp. 212° Schmp. 68–69°), und 6 g. Selen wurden in elektrisch geheiztem Luftbad erhitzt. Wegen des niedrigen Siedepunktes der Base, wurde die Temperatur langsam gesteigert; erst 5 Stdn. auf 205–215°, dann 7 Stdn. auf 280–290° und darauf wurde die Erhitzung unterbrochen. Die unveränderte Base, die oben am Rohr als Kristall geblieben war, wurde mittels Flamme erwärmt und in den Kolben zurückgeflossen. Nochmals wurde die Dehydrierung fortgesetzt; diesmal 10 Stdn. auf 160–190°, weitere 5 Stdn. auf 280–290° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert und der Äther wurde mit verd. Salzsäure geschüttelt. Die ätherische Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedunstet, wobei nur wenig harzige Masse zurückblieb.

Die wässrige Salzsäurelösung wurde mit konz. Kalilauge bis stark alkalisch versetzt, mit Äther gut extrahiert und mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach Abdampfung des Äthers wurde der Rückstand rektifiziert. Das Destillat wurde in drei Fraktionen getrennt. (1) Sdp. bis 240°; 0.07 g. (2) Sdp. 242–256°; 0.77 g. (3) Sdp. 256–262°; 0.48 g.

Die Fraktionen (2) und (3) wurden in verd. Salzsäure gelöst, dann wurden mit Goldchloridlösung versetzt wobei die Ausscheidung des metallischen Goldes erfolgte. (Die Wirkung von Py-Tetrahydro-6-methylchinolin?). Wenn die Lösung keine Reduzierungswirkung mehr zeigte, wurde sie filtriert und das Filtrat mit genügender Menge Goldchlorid versetzt. Das ausgeschiedene Gold-doppelsalz wurde filtriert und aus verd. Salzsäure umkristallisiert. Die Kristalle schmolzen bei 126–156°. Die rohen Kristalle wurden wieder im salzsäurehaltigen Wasser gelöst und die Lösung langsam erkalten lassen; dabei schieden sich hellgelbe Nadeln und tiefgelbe Prismen aus. Nach Filtrieren und Trocknen wurden diese zwei Kristallarten mechanische unter der Lupe auseinander getrennt. Jede Kristallart wurde nochmals aus demselben Lösungsmittel umkristallisiert.

Die hellgelben Nadeln schmolzen bei 181–182° und die Mischprobe mit dem 6-Methylchinolin-golddoppelsalz gab keine Depression.

Gefunden: Au 40.70, 40.73 Berechnet für C₁₀H₉N.HAuCl₄ 40.81

(5) O. Diels, *Ann.*, **527** (1937), 279.

(6) S. Fujise und M. Iwakiri, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **11** (1936), 293.

Der Schmelzpunkt der tief gelben Kristalle zeigte 134–135° und das Analysenresultat stimmte mit Bz-Tetrahydro-6-methylchinolin überein.

Gefunden: Au 40.32, 40.22 Berechnet für $C_{10}H_{13}N.HAuCl_4$ 40.38

(b) 3.6 g. Octahydro- α -methylindol-bromwasserstoffsalz⁽⁷⁾ und 6 g. Selen wurden 15 Stdn. auf 310–335° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde zerkleinert und mit Äther extrahiert. Der Äther wurde nach dem Trocknen mit Kaliumhydroxyd eingedampft; der Rückstand wurde unter gewöhnlichem Druck bis auf den Siedepunkt von 160° abdestilliert, das Destillat wurde über metallischem Natrium rektifiziert. Die Hauptfraktion siedete bei 154° (Ausbeute 0.46 g.) und roch nach *n*-Propylbenzol. Diese Fraktion wurde nach der Vorschrift von Ipatieff und Schmerling⁽⁸⁾ zu Diacetamidderivat über geführt (Schmpt. 208°). Der Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt waren mit dem *n*-Propylbenzoldiacetamid identisch. Der ölige Rückstand, der bis auf 160° nicht abdestilliert war, und das Reaktionsprodukt, das schon mit Äther behandelt war, wurden nach Zusatz von Kalilauge mit Wasserdampf destilliert. Zuerst wurde mit Wasser noch eine kleine Menge *n*-Propylbenzol destilliert, die beseitigt wurde. Aus dem nächsten Destillat schieden sich nach dem Erkalten schöne Kristalle aus; die Mischprobe mit α -Methylindol zeigte keine Depression. Das Filtrat der Kristalle ist stark alkalisch, es wurde mit Salzsäure neutralisiert und abgedampft; aus dem Rückstande gewannen wir Ammoniumchlorid.

Einwirkung von Selen auf Chinolinen und Indolen. (a) *Chinolin*. 4 g. Chinolin und 4 g. Selen wurden 6 Stdn. auf 310–330° erhitzt; dabei entwickelte sich kein Selenwasserstoff. Das Ätherextrakt des Kolbeninhaltes wurde nach Verdampfung des Äthers destilliert. Die Ausbeute des Chinolins betrug 3.2 g. (80% des angewandten Chinolins).

20 g. Chinolin und 20 g. Selen wurden 12 Stdn. auf 310–320° erhitzt. Die Ausbeute des Chinolins betrug 18.3 g.

(b) *6-Methylchinolin*. 1.3 g. 6-Methylchinolin und 1.4 g. Selen wurden 2 Stdn. auf 240–320°, dann 7 Stdn. auf 320–330° erhitzt (kein Selenwasserstoff entwickelt). Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt wie oben beschrieben behandelt.

Wir gewannen 1.05 g. 6-Methylchinolin (Sdp. 256°), das in Alkohol unlöslich und mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt wurde. Das Pikrat war identisch mit dem 6-Methylchinolin-pikrat (Mischprobe).

(c) *α -Methylindol*. α -Methylindol und Selen wurden zu gleichen Teilen 1 Stde. auf 310–320° erhitzt (kein Selenwasserstoff entstanden); in diesem Fall konnten wir etwa 80% α -Methylindol wiedergewinnen.

(d) *Indol*. 20 g. Indol und 20 g. Selen wurden 12 Stdn. auf 310–320° erhitzt, dabei entwickelte sich Selenwasserstoff. Nach Einengen des ätherischen Extraktes des Reaktionsproduktes, wurde der Rückstand im Vakuum rektifiziert; durch Kühlung der ersten Fraktion und anschließendes Umkristallisieren erhielten wir 1.58 g. reines Indol (0.7%).

(7) S. Fujise, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research* (Tokyo), **9** (1928), [157], 91.

(8) V. N. Ipatieff und L. Schmerling, *J. Am. Chem. Soc.*, **59** (1937), 1056.

Die zweite Fraktion (Sdp. $250^{\circ}/2$ mm) wurde zweimal aus Benzol umkristallisiert und schmolz bei 192 – 195° . Ausbeute 0.43 g. Die Kristalle sind noch nicht weiter untersucht worden. 2 g. Indol und 2 g. Selen wurden 1 Stde. auf 310 – 320° erhitzt; dabei wurden 0.98 g. Indol wiedergewonnen (ca. 50%).

*Chemisches Institut, Wissenschaftliche Fakultät,
Tohoku Kaiserliche Universität, Sendai.*
