

Quantitative Versuche über die Darstellung des α -Phenylchinolins

von

Dr. Ernst Murmann in Pilsen.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1904.)

Gelegentlich der Fortsetzung der Arbeit „Über einige Derivate des » α -Phenylchinolins«¹ machte ich nebenbei eine ganze Reihe von Versuchen, die immerhin schlechte Ausbeute an dem Ausgangsprodukt, dem α -Phenylchinolin, zu verbessern. Denn bisher betrug sie nur höchstens 20 % des verwendeten Zimtaldehydes, welcher der teuerste Bestandteil der Reaktionsmischung ist.

Die Darstellung der Base geschah, wie früher, im Ölbade mit eingesenktem Thermometer; in die reagierende Masse tauchte ebenfalls ein Thermometer, als Kühler genügte ein einfaches, etwa 40 cm langes Glasrohr, da die Ausbeute immer nur dann gut ist, wenn die Reaktion sehr langsam vor sich geht. Angewendet wurden zwischen 10 und 50 g Aldehyd, in den folgenden Tabellen aber ist zur leichteren Übersicht alles auf 33 g Aldehyd berechnet.

Die Mischung der einzelnen Bestandteile, nämlich Anilin, Zimtaldehyd, Säure und Oxydationsmittel, erfolgte, wo nichts

¹ Monatshefte für Chemie, 1892, 69.

anderes bemerkt ist, indem zuerst zu dem Anilin und Nitrobenzol die durch das in den meisten Fällen zugesetzte Wasser verdünnte Schwefelsäure von 66° B unter beständigem Umschwenken und Abkühlen zugesetzt wurde. Wenn die Masse zu erstarren begann, wurde mit einem Glasstabe umgerührt und so Brocken erzeugt, auf welche nach dem Erkalten der Zimtaldehyd gegossen wurde. Beim Mischen erwärmte sich die Masse wieder und kam nun in das Ölbad, das langsam erhitzt und durch einen Thermostaten auf konstanter Temperatur erhalten wurde.

Ich machte die Versuche außer mit Schwefelsäure auch mit Salzsäure, ohne oder mit zugesetztem Wasser, und verwendete als Oxydationsmittel außer Nitrobenzol auch Pikrinsäure und nach Knüppel¹ Arsensäure.

Da die Reindarstellung nach dem früheren Verfahren, die Base nach der Destillation aus der salzsauren Lösung durch Kochsalz auszufällen und so von der anhängenden Schmiere zu befreien, für eine öftere Wiederholung, namentlich für kleine Mengen zu zeitraubend und infolge des bedeutenden Verlustes für quantitative Zwecke weniger geeignet war, so schüttelte ich die salzsaure Lösung mit wenig Chloroform aus. Dieses entfernte den größten Teil der Schmiere als gelbbraunes, ziemlich dünnflüssiges Öl von charakteristischem Geruche. Darauf fällte ich die Base durch Natronlauge in Form einer wachsartigen teilweise kristallinen Substanz aus. Hierbei entstand immer ein scharfer durchdringender Geruch. Die Fällung wurde mit Wasser gewaschen und auf eine Tonplatte aufgestrichen und verwandelte sich nach mehreren Tagen in ein Haufwerk von Nadeln, die gelblich bis bräunlich gefärbt waren, sich aber als ziemlich rein erwiesen. Aus allen Partien zusammen wurden zum Schlusse genau 90 % des Rohproduktes als vollkommen reine Base durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gewonnen.

¹ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 1896, 703.

Nummer des Versuches	Art der Mischung	Zeit der Erhitzung in Stunden	Temperatur		Zimt- aldehyd	Anilin	Nitrobenzol	Konzentrierte Schwefel- säure	Wasser	Ausbeute
			außen	innen						
A. Versuche mit Schwefelsäure und Nitrobenzol.										
1	Der Zimtdehyd und das Anilin wurden kon- densiert und im Exsikkator getrocknet, darauf mit dem Nitrobenzol und der konzentrierten Schwefel- säure vermischt.	—	—	—	33	23	15	40	—	20%
2	Anilin und Nitrobenzol wurden vermischt, die konzentrierte Schwefelsäure unter Abkühlen lang- sam dazugefügt, die Masse zerteilt und dem Al- dehyd unter Umrühren zugesetzt.	2	180° zuletzt 200°	—	33	23	15	45	—	17%
3	Anilin und Nitrobenzol wurden vermischt, dann 25 g konzentrierte Schwefelsäure unter Abkühlen dazugefügt, die Masse zerteilt, dann 50 g Schwefel- säuredihydrat (aus 36 g konzentrierter Schwefel- säure und 14 g Wasser) zugesetzt und zuletzt der Aldehyd eingetrührt.	2	180° bis 200°	140° bis 150°	33	23	15	61	14	29%
4	Anilin, Nitrobenzol und Wasser wurden vermischt, die Schwefelsäure dazugegeben und zuletzt der Aldehyd eingetrührt.	1	160° bis 170°	140°	33	23	8	28	7	18%

Nummer des Versuches	Art der Mischung	Zeit der Br- hitzung in Stunden	Temperatur		Zimt- aldehyd	Anilin	Nitrobenzol	konzentrierte Schwefel- säure	Wasser	Ausbeute
			außen	innen						
5	Anilin, Schwefelsäure und Wasser wurden gemischt, erhitzt und in die so entstandene Masse die Mischung des Aldehyds und Nitrobenzols aus einem Tropftrichter einfließen gelassen.	2	190° bis 200°	165° bis 175°	33	23	10	33	2	17%
6	Wie Nr. 5, 20 Minuten eingeflossen.	2	170° bis 180°	145° bis 150°	33	23	15	40	5	25%
7	Anilin, Nitrobenzol und 25 g konzentrierte Schwefelsäure wurden unter Abkühlen vermischt, darauf 50 g Schwefelsäuremonohydrat (42 g konzentrierte Schwefelsäure und 8 g Wasser) dazugemischt und darauf der Aldehyd eingerührt.	1	— bis 180°	155°	33	23	15	67	8	9%
8	Anilin, Nitrobenzol und Wasser vermischt und die konzentrierte Schwefelsäure unter Abkühlen zugegeben, darauf unter Umrühren der Aldehyd zugesetzt.	2	160°	siedet bei 123°	33	23	15	62	30	18%
9	Wie Nr. 8.	—	160°	—	33	23	15	62	60	19%

10	Wie Nr. 8.	3	140° bis 150°	—	33	23	15	63	90	16%
11	Wie Nr. 8.	—	—	—	33	40	7	107	17	25%
12	Wie Nr. 8.	—	135° bis 140°	siedet bei 117°	33	46	15	124	120	14%
13	Anilin, Nitrobenzol und 50 g Schwefelsäure wurden vermischt, dann 100 g Schwefelsäuredihydrat (aus 73 g konzentrierter Schwefelsäure und 27 g Wasser) dazugegeben.	3	170° bis 190°	142° bis 146°	33	46	15	123	27	36%
14	Wie Nr. 8.	5	145° bis 150° zuletzt 155°	130° bis 137° zuletzt 139°	33	46	8	123	35	45%
15	Wie Nr. 8.	5	131° bis 137°	117° bis 127°	33	46	8	215	68	4·3%
16	Wie Nr. 8.	—	145° bis 153°	137° bis 155°	33	46	8	215	68	4·5%

Nummer des Versuches	Art der Mischung	Zeit der Erhitzung in Stunden	Temperatur		Zimtaldehyd	Anilin	Nitrobenzol	konzentrierte Schwefelsäure	Wasser	Ausbeute
			außen	innen						
17	Wie Nr. 8.	—	150° bis 160°	120° bis 129°	33	30	8	50	15	340%
18	Zimtaldehyd, Anilin und Nitrobenzol wurden vermischt und die Mischung von Säure und Wasser dazugegeben und gemischt.	5	145° bis 147°	135° bis 140°	33	30	8	51	9	270%
19	Wie Nr. 8.	5	145° bis 140°	135° bis 142°	33	93	9	120	12	530%
20	Wie Nr. 8.	4	145° bis 156°	135° bis 144°	33	93	12	105	6	370%
21	Wie Nr. 8.	3	145° bis 147°	135° bis 140°	33	93	9	120	15	470%
22	Das Sulfat wurde zerrieben bevor der Aldehyd dazugemischt wurde.	—	137° bis 147°	133° bis 140°	33	93	12	105	12	290%

23	Wie Nr. 8.	3	140° bis 143°	135° bis 150°	33	186	9	219	15	44%
24	Das Anilin wurde als gepulvertes Sulfat mit dem Gemisch der übrigen Schwefelsäure und des Wassers übergossen, dann Nitrobenzol und Zimtaldehyd dazugefügt.	5	125° bis 132°	125° bis 134°	33	93	9	120	12	32%

Nummer des Versuches	Art der Mischung	Zeit der Erhitzung in Stunden	Temperatur		Zimt- aldehyd	Anilin	As ₂ O ₃	konzentrierte Schwefel- säure	Wasser	Ausbeute
			außen	innen						
B. Versuche mit Schwefelsäure und Arsensäure.										
25	Das Anilin wurde als Sulfat mit der gepulverten Arsensäure gemischt und die durch das Wasser verdünnte Schwefelsäure dazugegeben.	2	140° bis 145°	135° bis 138°	33	31	9.6	40	4	22%
26	Wie Nr. 25.	2	142° bis 150°	135° bis 142°	33	31	5	40	4	27%

Nummer des Versuches	Art der Mischung	Zeit der Erhitzung in Stunden	Temperatur		Zimt- aldehyd	Anilin	Pikrinsäure	konzentrierte Schwefel- säure	Wasser	Ausbeute
			außen	innen						
C. Versuch mit Schwefelsäure und Pikrinsäure.										
27	Anilin, Pikrinsäure und Wasser wurden vermischt und die verdünnte Säure dazugegeben.	3	140° bis 150°	140° bis 150°	33	93	6	120	12	25%
Nummer des Versuches	Art der Mischung		Temperatur		Zimt- aldehyd	Anilin	Nitrobenzol	Salzsäure 36%	Wasser	Ausbeute
			außen	innen						
D. Versuche mit Salzsäure und Nitrobenzol.										
28	Anilin, Nitrobenzol und Wasser wurden zusammengemischt und dann die Salzsäure dazugegeben.		180°	115°	33	23	15	200	8	20%
29	Das Anilin wurde in das Chlorhydrat verwandelt, dazu das Nitrobenzol und 10 g konzentrierte Salzsäure gefügt, zuletzt erst der Zimtaldehyd beigemischt.		145° bis 147°	115°	33	23	8	10	—	24%
30	In die Mischung der Substanzen mit Salzsäure wurde während des Erhitzens ein Chlorwasserstoffstrom eingeleitet.		140° bis 155°	100° bis 105°	33	23	9	10	—	8%

Es gelang somit in keinem Falle, die Ausbeute über 53 % des Aldehydes gleich 34 % der nach der Formel $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHO + C_6H_5NH_2$ berechneten Menge zu steigern. Berücksichtigt man außerdem, daß das gewogene Produkt im Durchschnitt 10 % Verunreinigungen enthielt, so ergibt sich nur 48 %, beziehungsweise 31 %. Man vergleiche überdies damit einige vorliegende Angaben über die Ausbeute bei andern Basen und Aldehyden, beziehungsweise Glyzerin. So führt Skraup¹ für die Darstellung des Chinolins zirka 60 % der theoretischen Ausbeute an, für Methylchinolin 45 bis 47 %, für α -Naphthochinolin 25 %. Rechnet man aber die Ausbeute auf den Aldehyd um, so erhält man unter Annahme der 60 % Ausbeute im ersten Falle 23 g Anilin und so von den verwendeten 120 g Glyzerin, beziehungsweise 73 g Acrolein nur 31 % der berechneten Ausbeute, also ebenfalls nicht mehr, als ich bei der Darstellung des α -Phenylchinolins gefunden habe.

Die Unmöglichkeit, auch nur annähernd die Hälfte der erwarteten Menge der neuen Base zu erhalten, legt die Annahme nahe, daß in diesem Falle ebenso, wie es auch bei anderen Chinolinsynthesen angenommen wird, immer zwei Molekel Aldehyd in Wirksamkeit treten, etwa so, daß im ersten Stadium in normaler Weise eine Aldolbildung eintritt und dann erst unter Wasserabspaltung und unter Bildung noch nicht bekannter Körper die Ringschließung vor sich geht. Dies erklärt ungezwungen den Verlust der Hälfte des Aldehydes, wie auch die α -Stellung der Phenylgruppe.

Die Untersuchung der Nebenprodukte bei der Darstellung des α -Phenylchinolins, besonders der substituierten α -Phenylchinoline, dürfte voraussichtlich darüber Aufschluß geben, da jede Aldehydgruppe durch den Phenylrest gekennzeichnet und gezählt ist, also nicht, wie bei der Verwendung von Glyzerin in wenig charakteristischen Verbindungen verloren gehen kann. Doch will ich mir diese Untersuchung nicht vorbehalten.

Die Resultate wurden aber auch nach andern Richtungen hin gesichtet und so folgendes gefunden:

¹ Skraup, Wiener akadem. Ber., 1883, 1089 und Monatshefte für Chemie 2, 140.

1. Die Ausbeute ist dann am besten, wenn die Temperatur der Reaktionsmasse bei 135° bis 145° liegt (siehe Versuche Nr. 14, 19, 21, 23).

2. Die Reaktion darf nur wenig bemerkbar sein, was dann der Fall ist, wenn die vorhandene Säure nicht zu stark ist. Daher ist Wasserzusatz bei der Anwendung von Schwefelsäure zur Erzielung einer besseren Ausbeute geboten. Nimmt man an, daß Anilin mit Schwefelsäure zu Sulfat verbunden ist, so bleibt (und muß bleiben, sonst verläuft die Reaktion in anderer Richtung) eine größere Menge frei, welche, wenn die Ausbeute gut ist, zum vorhandenen, beziehungsweise, wie in nachfolgender Tabelle angenommen ist, zum vorhandenen + maximal gebildeten Wasser in einem gewissen Verhältnis steht, wie folgende Tabelle zeigt.

Nummer des Versuches	Verhältnis des Wassers zur freien Schwefelsäure	Ausbeute in Prozenten
1	$\frac{4.5}{16} = 0.28$	2
2	$\frac{9}{21} = 0.43$	17
3	$\frac{23}{37} = 0.62$	29
4	$\frac{13}{4} = 3.2$	18
5	$\frac{9}{9} = 1.0$	17
6	$\frac{14}{16} = 0.87$	25
7	$\frac{17}{43} = 0.39$	9
8	$\frac{39}{38} = 1.0$	18
9	$\frac{69}{38} = 1.8$	19
10	$\frac{99}{39} = 2.5$	16

Ordnet man diese Daten nach dem Werte des Verhältnisses des Wassers zur freien Schwefelsäure in aufsteigender Reihe und stellt sie zusammen mit den entsprechenden Zahlen der Ausbeute, so ergibt sich folgende Tabelle:

Wasser : freie Schwefelsäure	0·28,	0·39,	0·43,	0·62,	0·87,
Ausbeute	2,	9,	17,	29,	25,
	1·0,	1·0,	1·8,	2·5,	3·2.
	17,	18,	19,	16,	18.

Daraus erhellt ohnweiters die Abhängigkeit der Ausbeute von dem Verhältnis des Wassers zur freien Säure und es ergibt sich ein Maximum bei den Werten von 0·6 bis 0·9.

3. Ob als Oxydationsmittel Nitrobenzol, Arsensäure oder Pikrinsäure verwendet wird, beeinflußt unter sonst gleichen Umständen nicht merklich das Resultat. Auch kann ohne Schaden bloß die Hälfte der nach der bisherigen Rechnung nötigen Menge verwendet werden.

4. Die Vermehrung des Anilinsulfates vermehrt auch, wie erwartet, die Ausbeute unter sonst gleichen Umständen. Auch hier ist das Verhältnis von Säure zu Wasser zu beachten.

5 Ein großer Überschuß von Säure, auch verdünnter, ist schädlich (siehe Versuche Nr. 15 und 16).

Es wird sich somit empfehlen, in Zukunft bei der Darstellung neuer Basen durch die Skraup'sche Reaktion von vornherein ein gewisses Verhältnis des Wassers zur freien Säure einzuhalten, das etwa dem Werte 0·6 bis 0·9 entspricht, bei billigen Ausgangsbasen diese in verhältnismäßig größerer Menge zu verwenden und genau die Temperatur der Reaktionsmasse zu regulieren (bei 135 bis 145° C. zu erhalten).
