

Über die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Benzylidenacetoxim

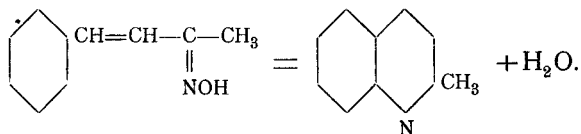
von

Dr. H. Burstin.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juni 1913.)

Der naheliegende Versuch, vom Benzylidenacetoxim durch Wasserabspaltung zum α -Methylchinolin zu gelangen, veranlaßte Zelinsky,¹ die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf dieses Oxim zu studieren.



Als wasserentziehendes Agens verwendete er zuerst Acetylchlorid, erhielt jedoch statt der erwarteten Base das Acetylderivat des Benzylidenacetoxims. Erhitzen des Oxims für sich oder mit konzentrierter Schwefelsäure führte ebenfalls nicht zu dem gewünschten Ziele. Phosphorpentoxyd wirkte auf das Oxim bei 100° sehr energisch ein. Es gelang Zelinsky, aus dem Reaktionsprodukt eine Base abzuscheiden, deren Ausbeute jedoch so gering war, daß auf eine nähere Untersuchung derselben verzichtet werden mußte.

¹ Berl. Ber., 20, 922.

Einige Jahre später nahm Karl Goldschmidt¹ die Versuche Zelinsky's wieder auf. Zum Verständnis der weiteren Ausführungen muß hier hervorgehoben werden, daß dieser Forscher kurze Zeit vorher in Gemeinschaft mit E. Bamberger² durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Zimtaldoxim statt Chinolin Isochinolin erhalten hatte. Das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren wandte nun Karl Goldschmidt auch beim Benzylidenacetoxim an. Das mit Infusorienerde gemengte Oxim wurde mit der doppelten Gewichtsmenge Phosphorpentoxyd erwärmt, das Reaktionsprodukt in Natronlauge gegossen, mit Wasserdampf überdestilliert und das Destillat mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem ätherischen Auszug fällte Goldschmidt nach dem Abdestillieren des Äthers die basischen Bestandteile mit Pikrinsäure und reinigte das Pikrat durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser. Aus der Analyse und dem Schmelzpunkte des Pikrates sowie aus den Eigenschaften der aus dem Pikrat freigemachten Base schloß Karl Goldschmidt, daß der von ihm erhaltene Körper mit dem Isochinolin identisch ist.

Der merkwürdige Verlauf dieser Reaktion — normalerweise hätte das Benzylidenacetoxim α -Methylchinolin oder nach vorhergegangener Beckmann'scher Umlagerung α -Methylisochinolin liefern müssen — veranlaßte mich auf Anregung von Herrn Prof. Pomeranz die Versuche Karl Goldschmidt's zu wiederholen.

Das von mir angewandte Verfahren weicht von dem Goldschmidt's nur insofern ab, als ich das saure Reaktionsprodukt von der Einwirkung des Phosphorpentoxyds auf das Benzylidenacetoxim vor dem Zusatz von Alkali durch Abblasen mit Wasserdampf von den flüchtigen Bestandteilen befreite und die hierauf abgeschiedene Base abdestillierte. Die über Ätzkali getrocknete Flüssigkeit destilliert unzersetzt zwischen 240 und 250°, riecht chinolinähnlich und erstarrt — im Gegensatze zu den Angaben Karl Goldschmidt's — selbst bei -15° nicht. Ein Teil der Substanz wurde mit Platinchlorwasserstoffsäure in das Platin-

¹ Berl. Ber., 28, 818.

² Berl. Ber., 27, 1954.

doppelsalz übergeführt und dieses im Toluolbad getrocknet. Die Platinbestimmung in drei von verschiedenen Darstellungen stammenden Proben des Platindoppelsalzes ergab folgendes Resultat:

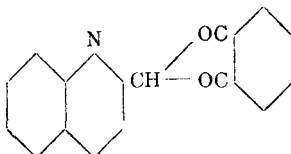
- I. 0·1145 g trockenes Pt-Doppelsalz hinterließen 0·0320 g Pt.
- II. 0·2061 g trockenes Pt-Doppelsalz hinterließen 0·0582 g Pt.
- III. 0·2199 g trockenes Pt-Doppelsalz hinterließen 0·0628 g Pt.

In 100 Teilen:

- I. Platin..... 27·94
- II. Platin..... 28·23
- III. Platin..... 28·55

Da der Platingehalt der drei Doppelsalzproben zwischen dem des Isochinolins -- 29·21% --, dessen Bildung in diesem Falle nach den Angaben Karl Goldschmidt's sehr wahrscheinlich ist, und dem seines Homologen oder des α -Methylchinolins -- 28·04% -- liegt, vermutete ich, daß die von mir erhaltene Base ein Gemisch von Isochinolin mit seinem Homologen oder mit α -Methylchinolin sei. Um die Frage nach der Natur des Gemisches zu entscheiden, verfuhr ich mit Rücksicht auf die geringe Menge der verfügbaren Substanz -- die Ausbeute an Base ist immer eine sehr schlechte -- folgendermaßen.

Nach Jacobsen und Reimer¹ gibt das α -Methylchinolin beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid einen sehr charakteristischen, gut krystallisierenden, gelben Farbstoff, das Chino-phthalon.



Wenn daher das von mir erhaltene Basengemisch mit Phthalsäureanhydrid diese Verbindung lieferte, so war damit der Beweis erbracht, daß in dem Gemische α -Methylchinolin zugegen ist. Zu diesem Behufe erhitzte ich 0·3 g des Basen-

¹ Berl. Ber., 16, 1082, 2602.

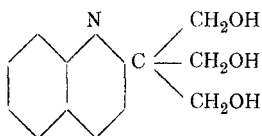
gemisches mit Phthalsäureanhydrid und laugte dann den Inhalt des Kölbchens mit warmem Alkohol aus. Die nach dem Abdunsten des Alkohols zurückbleibende Krystallmasse löste ich in konzentrierter Schwefelsäure und goß die Lösung in Wasser. Der dabei ausfallende gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle schmolzen bei 237° (unkorrigiert).

Jacobsen und Reimer fanden als Schmelzpunkt des Chinophthalons 234 bis 235° . Eibner und Merkel,¹ die durch Befreiung des Chinophthalons von Spuren eines Isomeren ein etwas reineres Präparat erhielten, geben den Schmelzpunkt des Chinophthalons zu 239 bis 240° an.

Die von mir auf die beschriebene Weise erhaltene Verbindung sublimiert, wie dies auch Jacobsen und Reimer angeben, in prachtvollen, goldgelben Nadeln.

Um mir noch auf andere Weise Sicherheit über die Anwesenheit von α -Methylchinolin in dem Gemische zu verschaffen, suchte ich das erstere in die entsprechende Carbonsäure überzuführen. Da das α -Methylchinolin auch bei vorsichtiger Oxydation nur schwer in guter Ausbeute in die α -Chinolincarbonsäure übergeführt werden kann — Kaliumpermanganat zerstört in den α -Alkylchinolinen den Pyridinkern, wobei Säurederivate der *o*-Amidobenzoesäure entstehen, und die Oxydation mittels Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure liefert die Carbonsäure nur in sehr schlechter Ausbeute — schlug ich folgenden Weg ein.

W. Koenigs² erhielt durch Einwirkung von Formaldehyd auf α -Methylchinolin Kondensationsprodukte mit 1, 2 und 3 Molekülen des Aldehyds. Das letztere



liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure in sehr guter Ausbeute die α -Chinolincarbonsäure. Um zu diesem Kondensations-

¹ Berl. Ber., 35, 2297.

² Berl. Ber., 32, 223.

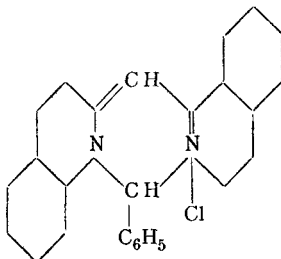
produkte zu gelangen, schloß ich 0·8 g des Basengemisches mit 3 cm³ einer 40prozentigen Formalinlösung und etwas Alkohol in ein Glasrohr ein und erwärmte dieses 45 Stunden am Wasserbade. Nach dem Öffnen des Rohres wurde der Inhalt auf dem Wasserbad eingengt und mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure eingedampft, bis eine herausgenommene Probe mit Ammoniak keine Trübung gab. Der Rückstand wurde mit heißem Wasser aufgenommen, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches erwärmt und hierauf die durch Oxydation entstandene Säure mit Bleiacetat gefällt. Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff in der üblichen Weise freigemachte Säure schmolz, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und vorherigem Trocknen, bei 156° unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Die wässrige Lösung der Säure wurde durch Eisenvitriol rot gefärbt. Der Schmelzpunkt sowie das Verhalten der Säure gegen Ferrosalze charakterisieren dieselbe als α -Chinolin-carbonsäure.

Durch die Bildung von Chinophthalon und α -Chinolin-carbonsäure aus dem von mir erhaltenen Basengemisch ist erwiesen, daß in demselben α -Methylchinolin zugegen ist. Nach diesem Befunde war noch zu entscheiden, ob die Angabe Karl Goldschmidt's, daß aus Benzylidenacetoxim durch Behandlung mit Phosphorpentoxyd Isochinolin entsteht, auf Richtigkeit beruhe.

Wenn die von mir erhaltene Base ein Gemisch von Isochinolin und α -Methylchinolin ist, müßte dieselbe mit Benzotrichlorid in Gegenwart von Zinkchlorid Isochinolinrot¹ liefern.

¹ Berl. Ber., 20, 9. Vgl. auch Berl. Ber. 43, 128, und 45, 3446.

Isochinolinrot



entsteht nur aus Isochinolin und α -Methylchinolin unter Einwirkung von Benzotrichlorid und Zinkchlorid.

Tatsächlich erhielt ich beim Erwärmen eines kleinen Teiles meiner Base mit Zinkchlorid und Benzotrichlorid auf 140° eine schön rot gefärbte Masse. Dieselbe wurde eine Zeitlang mit Kalkmilch gekocht, die Flüssigkeit eingedampft, filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Das Filtrat zeigte, wie dies für Isochinolinrotlösungen angegeben wird, charakteristische Fluoreszenz. Nach einiger Zeit schieden sich rotbraune, grünlichgelb fluoreszierende Krystalle aus.

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen ergibt sich, daß bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Benzylidenacetoxim außer dem bereits von Karl Goldschmidt nachgewiesenen Isochinolin auch das bei normalem Verlauf der Reaktion zu erwartende α -Methylchinolin entsteht.

Zum Schlusse sei mir gestattet, meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Prof. C. Pomeranz, herzlichst dafür zu danken, daß er diese Arbeit durch zahlreiche Anregungen und Ratschläge gefördert hat.
