

bekannten Merkmalen der Spektren aromatischer Kohlenwasserstoffe einer nichtebenen CH-Schwingung zuordnen darf, für die je nach der Anzahl benachbarter Wasserstoffatome gewisse Banden auftreten. So z. B. für fünf freie Wasserstoffatome bei $770\text{--}730\text{ cm}^{-1}$, was auch beim Azulen zutrifft.

4.2.4. Die UV.-Spektren der beiden isotopen Azulene unterscheiden sich unter unseren Beobachtungsbedingungen bei Direktmessung nur sehr wenig. Untersucht man jedoch das Differenzspektrum der beiden, so enthüllen die Bandengruppen bei $3400\text{ \AA}$ und $2750\text{ \AA}$ merkliche Unterschiede in der feineren Struktur der Elektronenbanden (Fig. 4). Man darf diese Unterschiede wohl vornehmlich auf die Verschiedenheit der Schwingungsübergänge zurückführen.

SUMMARY.

Azulene was deuterated by treatment in concentrated heavy phosphoric acid. The exchange reaction is shown to produce an azulene- d_2 of definite structure. From the spectra of this isotope it is concluded that its structure is very probably azulene- d_2 -(1,3).

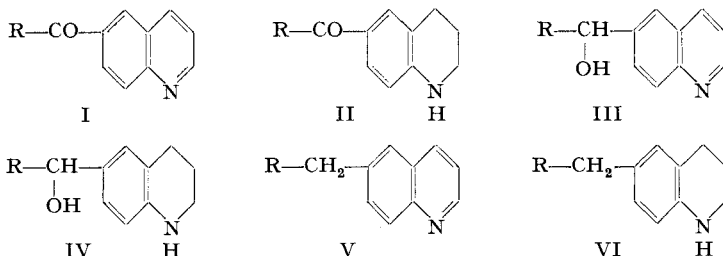
Organ.-chemisches Laboratorium der
Eidgen. Technischen Hochschule, Zürich.

105. Zur Kenntnis der Chinolylketone und ihrer Reduktionsprodukte

von H. Kühnis und H. de Diesbach.

(17. III. 58.)

In einer ersten Mitteilung¹⁾ wurden die Synthesen und das Verhalten einiger Chinolylketone gegenüber *Raney*-Nickel und gegenüber Aluminiumisopropylat beschrieben. Es sind dabei die Reduktionsprodukte II–VI ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) zu erwarten; die bisherigen Resultate sind in der Tab. zusammengestellt.



Wie wir daraus ersehen, wird die *Meerwein-Ponndorf*'sche Reduktion weder durch Substituenten, noch durch die Stellung der Carbonylgruppe am Chinolinring beeinflusst, und die Reduktion zu den entsprechenden Carbinolen verläuft leicht und in guter Ausbeute.

¹⁾ H. de Diesbach, A. Pugin, F. Morard, W. Nowaczinski & J. Dessibourg, *Helv.* **35**, 2322 (1952).

Reduktionsprodukte von Chinolylketonen.

Reduktionsmittel Keton	Meerwein- Ponndorf	Raney-Nickel 20–60° 1 Atm.	Raney-Nickel 70–100° 50–70 Atm.
2-Benzoylchinolin	Carbinol	Carbinol	Tetrahydro-carbinol
4-Benzoylchinolin	Carbinol	–	Tetrahydro-carbinol
6-Benzoylchinolin	Carbinol	Tetrahydro-keton	
8-Benzoylchinolin	Carbinol	Tetrahydro-carbinol	
6-Benzoyl-8-methyl- chinolin	Carbinol	Tetrahydro-keton	
2-Methyl-4-benzoyl- chinolin	Carbinol	–	Tetrahydro-carbinol
6-(4'-Chlorbenzoyl)- chinolin	Carbinol	Tetrahydro-keton	
6-(2', 4'-Dichlorbenzoyl)- chinolin	Carbinol	Tetrahydro-keton	
6-(2', 5'-Dichlorbenzoyl)- chinolin	Carbinol	Tetrahydro-keton	
6-(3', 4'-Dichlorbenzoyl)- chinolin	Carbinol	Tetrahydro-keton	
6-(4'-Methylbenzoyl)- chinolin ²⁾	Carbinol	Tetrahydro-keton	
6-(2', 4'-Dimethylbenzoyl)- chinolin ²⁾	Carbinol	Tetrahydro-keton	
6-(2', 5'-Dimethylbenzoyl)- chinolin ²⁾	Carbinol	Tetrahydro-keton	
6-(3', 4'-Dimethylbenzoyl)- chinolin ²⁾	Carbinol	Tetrahydro-keton	
Di-[chinolyl-(6)]-keton	Carbinol	Ditetrahydro-keton (schnell) Ditetrahydro-carbinol (langsam)	
1, 4-Di-[chinolyl-(6')- carbonyl]-benzol	Dicarbinol	Ditetrahydro-diketon (schnell) Ditetrahydro-dicarbinol (langsam)	
1, 3, 5-Trimethyl-2, 6-di- [chinolyl-(6')-carbonyl]- benzol	Dicarbinol	Ditetrahydro-diketon	
Phenyl-[chinolyl-(6)]- carbinol		Tetrahydro-methan	
Phenyl-[8-methyl-chinolyl- (6)]-carbinol		Tetrahydro-methan	

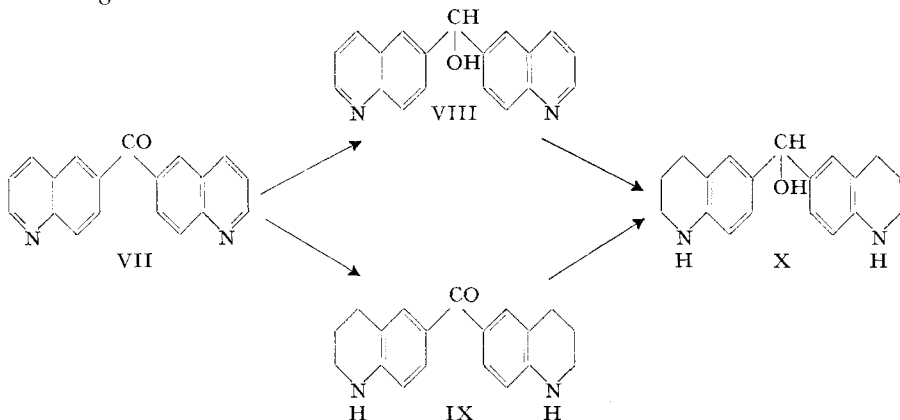
Die Reduktionen mit *Raney-Nickel* zeigen, dass die Benzoylgruppen in Stellung 2 und 4 die Tetrahydrierung stark erschweren und dass das *Raney-Nickel* daher zuerst die Carbonylgruppe zum Carbinol reduziert. Bei schärferen Bedingungen wird über das Carbinol das Tetrahydro-carbinol gebildet. Steht hingegen die Benzoylgruppe am Chinolinring in Stellung 6 oder 8, so erfolgt

²⁾ Dissertation X. *Guanadicam*, Fribourg 1953.

die Hydrierung mit *Raney*-Nickel zum entsprechenden Tetrahydro-keton leicht und unter Normalbedingungen. Eine weitergehende Reduktion zum Tetrahydro-carbinol mit *Raney*-Nickel als Katalysator ist, wie das Beispiel des 8-Benzoylchinolins und nachstehend beschriebene Versuche zeigen, möglich und nur von der Aktivität des Katalysators abhängig, doch ist eine leichte Erhöhung des Druckes für eine rasche Reduktion der Carbonylgruppe empfehlenswert. 2- und 4-Benzoylchinoline werden daher vom *Raney*-Nickel zuerst an der Carbonylgruppe angegriffen und erst nachher am Ring, während 6- und 8-Benzoylchinoline die umgekehrte Reihenfolge zeigen.

Die in der ersten Mitteilung¹⁾ gemachte Feststellung, dass sich Tetrahydro-Verbindungen vom Typ II nicht mit Aluminiumisopropylat in Tetrahydro-carbinole vom Typ IV umwandeln lassen, konnte nicht bestätigt werden. Ebenso wenig entsteht bei der Reduktion unter Normalbedingungen der Carbinole vom Typ III, wie z. B. des Phenyl-[chinolyl-(6)]-carbinols und des entsprechenden, in 8-Stellung eine Methylgruppe tragenden Produktes, das Phenyl-[chinolyl-(6)]-methan, sondern man erhält das Phenyl-[tetrahydro-chinolyl-(6)]-methan.

Es schien uns daher interessant, das Di-[chinolyl-(6)]-keton (VII) zu untersuchen, bei dem die Carbonylgruppe durch zwei Chinolinringe beeinflusst ist. Seine Reduktion nach *Meerwein* ergab das zu erwartende Carbinol VIII, und die *Raney*-Nickel-Reduktion bei Normaldruck und 40–60° führte zum Di-tetrahydro-keton IX. Dieses konnte nun sowohl mit Aluminiumisopropylat als auch mit *Raney*-Nickel bei Normaldruck und 40–60° ins Ditetrahydro-carbinol X überführt werden. Das Carbinol VIII konnte ohne Schwierigkeiten mit *Raney*-Nickel bei Normaldruck und 40–60° ebenfalls ins Ditetrahydro-carbinol X verwandelt werden. Diese den früheren Ergebnissen widersprechenden Tatsachen sind mit den *a priori* zu erwartenden Reduktionsprodukten in Einklang.



Wir wollten nun die bei unseren früheren Untersuchungen gemachten Erfahrungen auf Verbindungen übertragen, die sowohl zwei Carbonylgruppen als auch zwei Chinolinringe enthalten.

Als einfachste Substanz dieser Klasse wählten wir das 1,4-Di-[chinolyl-(6')-carbonyl]-benzol XV. Man könnte vermuten, dass aus Terephthalsäuredichlorid und Chinolin die Darstellung dieses Chinolylketons möglich wäre. Engler & Rosumoff³⁾ einerseits, und Wolfenstein & Hardwich⁴⁾ andererseits haben aber bewiesen, dass die Verwendung von Chinolin für Ketonsynthesen nach Friedel & Crafts unmöglich ist, abgesehen von einzelnen Ausnahmen⁵⁾⁶⁾. Auch die Verwendung der Chloride der Chinolincarbonsäuren schien nach unseren Erfahrungen als ungeeignet. Wir versuchten daher das 1,4-Di-(4'-aminobenzoyl)-benzol (XIV) zu synthetisieren, um anschliessend durch eine doppelte Skraup'sche Reaktion zu dem gewünschten Produkt XV zu gelangen. Wir setzten daher in einer Friedel-Crafts'schen Reaktion vorerst das Dichlorid der Terephthalsäure mit Brombenzol um. Im entstandenen 1,4-Di-(4'-brombenzoyl)-benzol ersetzten wir im Autoklaven die Bromatome durch NH₂, doch war die Ausbeute so unbefriedigend, dass dieser Syntheseweg aufgegeben wurde. Wir erreichten dagegen das Ziel auf folgendem Weg: Das durch eine Friedel-Crafts'sche Reaktion dargestellte 4-Nitrodiphenylmethan wurde in einer weiteren Friedel-Crafts-Reaktion mit p-Nitrobenzoylchlorid zu XII umgesetzt; anschliessende Oxydation der CH₂-Gruppe und Reduktion der Nitrogruppen führte über XIII zu dem gewünschten Diamin XIV, das nach doppelter Skraup'scher Synthese XV lieferte.

Die Reduktion des Produktes XV mit Aluminiumisopropylat ergab das erwartete Dicarbinol XVII, während die Raney-Nickel-Reduktion bei Normaldruck und 40–60° zum Ditetrahydro-Produkt XVI führte. Dieses konnte nun sowohl nach Meerwein-Ponndorf, als auch mit Raney-Nickel bei Normaldruck und 40–60° ins Ditetrahydro-dicarbinol XVIII überführt werden. Auch das Dicarbinol XVII konnte ohne Schwierigkeiten katalytisch bei 1 Atm. Druck und 40–60° ins Ditetrahydro-dicarbinol XVIII verwandelt werden.

Auf dem vorgezeichneten Weg wurde nun versucht, ähnliche Produkte zu erhalten, indem der mittlere Benzolring durch Methylgruppen substituiert wurde. Als Ausgangsmaterialien dienten Toluol, die drei Xylole, Mesitylen, Durol und Isodurol. Während die Einführung des ersten p-Nitrobenzoyl- oder p-Nitrobenzyl-Restes in diese Verbindungen keine Schwierigkeiten bot, war die Einführung des zweiten Restes fast unmöglich, da die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Siedetemperatur des CS₂ nicht ausreichte und bei Anwendung anderer Lösungsmittel Verharzungen eintraten. Es konnte jedoch eine zweite p-Nitrobenzoyl-Gruppe eingeführt werden, wenn bei der ersten Reaktion ein p-Nitrobenzyl-Rest eingeführt worden war, doch konnte anschliessend die CH₂-Gruppe nicht mehr zur CO-Gruppe ohne gleichzeitige Oxydation der CH₃-Gruppen oxydiert werden. Es gelang daher einzig beim Mesitylen, zwei p-Nitrobenzoyl-Gruppen anzufügen; der weitere Weg bot dann keine besondern Schwierigkeiten und die Reduktionsprodukte entsprachen den Erwartungen.

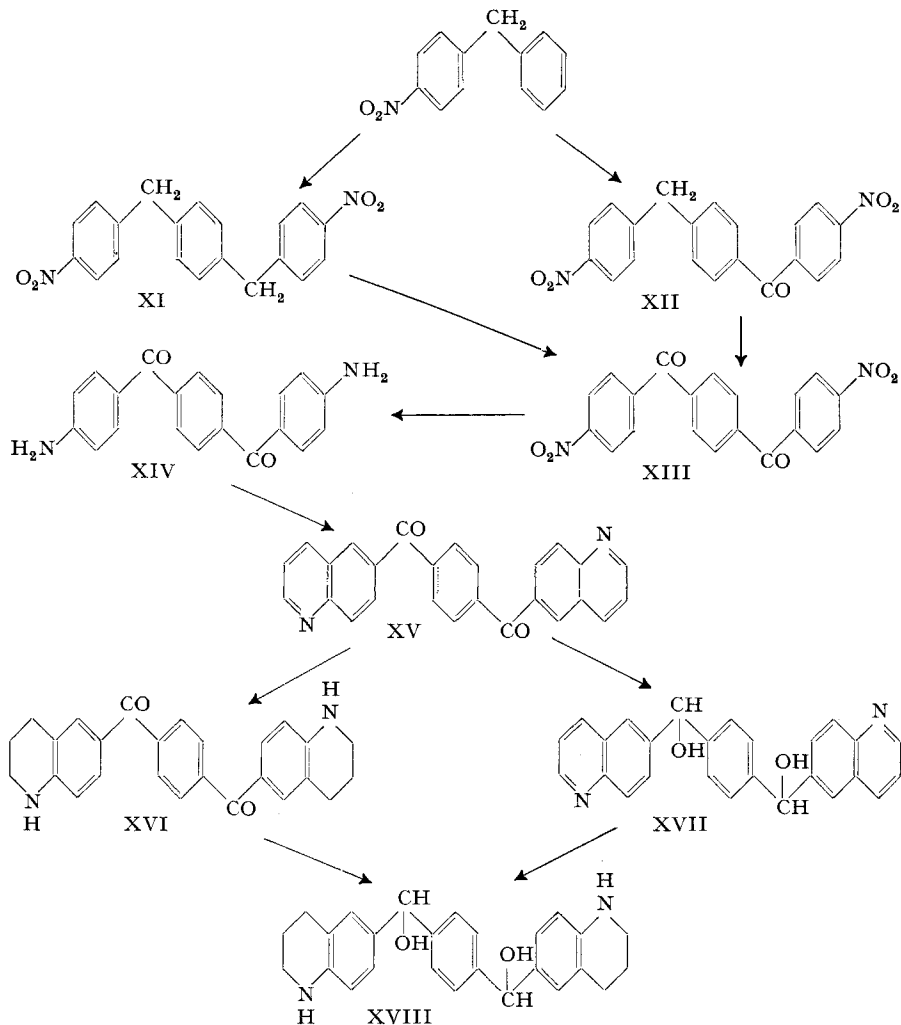
³⁾ C. Engler & P. Rosumoff, Ber. deutsch. chem. Ges. **24**, 2527 (1891).

⁴⁾ R. Wolfenstein & F. Hartwich, Ber. deutsch. chem. Ges. **48**, 2043 (1915).

⁵⁾ K. Matsumura, J. Amer. chem. Soc. **52**, 4433 (1930).

⁶⁾ W. Borsche & H. Groth, Liebig's Ann. Chem. **549**, 238 (1941).

Bei der Kondensation des 4-Nitrodiphenylmethans mit p-Nitrobenzoylchlorid oder p-Nitrobenzylchlorid ist es nicht ausgeschlossen, dass die Reaktion nicht einheitlich p-Verbindungen gibt. Um dies festzustellen, haben wir die Verbindung XIV diazotiert und die Diazogruppe anschliessend mit Natriumstannit eliminiert. Wir erhielten das 1,4-Dibenzoylbenzol.



A. Basler⁷⁾ hat als Nebenprodukt bei der Kondensation von 4-Nitrobenzylalkohol mit Benzol unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure eine Substanz erhalten, welche ohne Beweis als Di-(4-nitrobenzyl)-benzol bezeichnet wird. Es erweist sich, dass dieses Produkt mit der von uns dargestellten Substanz XI identisch ist und somit die richtige Bezeichnung trägt.

⁷⁾ A. Basler, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2716 (1883).

Experimenteller Teil.

Di-[chinolyl-(6)]-keton (VII) wurde nach der Vorschrift von *Noelting & Schwartz*⁸⁾ aus 10 g 4,4'-Diamino-benzophenon, 29 g Glycerin, 24 g konzentrierte Schwefelsäure und 3 g Pikrinsäure hergestellt. Der Smp. ist mit 193–194° um 20° höher als ihn die genannten Autoren angeben. Ausbeute 50%.

Pikrat: aus Alkohol, Smp. 280–282° (Zers.).

Di-[tetrahydrochinolyl-(6)]-keton (IX). 1 g VII wird in 50 ml Alkohol gelöst und in Wasserstoffatmosphäre mit 200 mg *Raney-Nickel* W6⁹⁾ bei Normaldruck und 40–60° in der Hydrierente geschüttelt. Nach 5 Std. sind 4 Mol. Wasserstoff aufgenommen und das Reduktionsprodukt fällt teilweise aus. Die Lösung wird nun zum Sieden erhitzt und vom *Raney-Nickel* abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft. Nach Stehenlassen scheidet sich IX in gelblichen Nadeln ab, die aus Alkohol umkristallisiert werden. Smp. 197–199,5°.

$C_{19}H_{20}ON_2$	Ber. C 78,05	H 6,90	N 9,58%
(292,36)	Gef. „ 77,93	„ 6,58	„ 9,90%

Durch Benzoylierung mit Benzoylchlorid und 2-n. Natronlauge unter Schütteln und leichtem Erhitzen wird ein Dibenzoylprodukt erhalten; nach mehrmaliger Kristallisation aus Xylol, Smp. 252–253°.

$C_{33}H_{28}O_3N_2$ (500,57)	Ber. N 5,60%	Gef. N 5,64%
-------------------------------	--------------	--------------

Die Nitrosierung durch Natriumnitrit liefert ein leicht gelblich gefärbtes Dinitroso-produkt, das aus Alkohol kristallisiert; Smp. 153–154°.

$C_{19}H_{18}O_3N_4$ (350,36)	Ber. N 15,99%	Gef. N 15,96%
-------------------------------	---------------	---------------

Di-[chinolyl-(6)]-carbinol (VIII). 1,25 g Aluminiumspäne und 62,5 mg Quecksilber(II)-chlorid werden mit 25 ml absolutem Isopropylalkohol unter Feuchtigkeitsabschluss 10–12 Std. unter Rückfluss gekocht. Hierauf wird 1 g Di-[chinolyl-(6)]-keton in der nötigen Menge absolutem Isopropylalkohol gelöst und zur Aluminiumisopropylatlösung zugegeben. Nun werden während 3 bis 4 Std. langsam mit Hilfe einer *Widmer*-Kolonne Alkohol und das während der Reduktion sich bildende Aceton (Nachweis mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in schwefelsaurer Lösung) abdestilliert. Wenn die Acetonbildung aufgehört hat, wird ein Teil des Alkohols abdestilliert, der Kolbeninhalt mit 2-n. Natronlauge stark alkalisch gemacht und der überschüssige Alkohol im Vakuum abgedampft. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mit heisser Natronlauge und heissem Wasser gewaschen. Es wird in Alkohol aufgenommen, die Lösung filtriert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Hierauf wird mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, aufgekocht und zur Kristallisation stehengelassen: kleine, farblose Nadelchen; aus verdünntem Alkohol, Smp. 209,5–210,5°.

$C_{19}H_{14}ON_2$ (286,33)	Ber. N 9,78%	Gef. N 9,89%
-----------------------------	--------------	--------------

200 mg Di-[chinolyl-(6)]-carbinol werden mit 100 mg Benzoylchlorid 5 Min. zum Sieden erhitzt, hierauf mit 2-n. Natronlauge versetzt und erhitzt. Das ausgeschiedene Öl wird dekantiert und durch Ausschütteln mit Äther isoliert. Die Ätherlösung wird getrocknet, verdampft und das zurückbleibende Öl in Alkohol gelöst und mit der entsprechenden Menge Pikrinsäure in Alkohol versetzt. Das ausgefallene Dipikrat wird aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 210–215° (Zers.).

$C_{38}H_{24}O_{16}N_8$ (848,63)	Ber. N 13,21%	Gef. N 13,20%
----------------------------------	---------------	---------------

Di-[tetrahydrochinolyl-(6)]-carbinol (X). 1 g Di-[chinolyl-(6)]-keton wird in der angegebenen Weise mit *Raney-Nickel* bei Normaldruck und 40–60° hydriert. Das nach Aufnahme von 4 Mol. Wasserstoff ausgefallene Di-[tetrahydrochinolyl-(6)]-keton löst sich unter Aufnahme von 2 weiteren Mol. Wasserstoff im Alkohol auf. Das Produkt wird aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 130°.

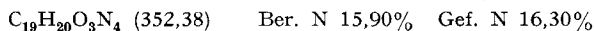
$C_{19}H_{22}ON_2$ (294,38)	Ber. N 9,52%	Gef. N 9,70%
-----------------------------	--------------	--------------

⁸⁾ E. Noelting & Ch. Schwartz, Ber. deutsch. chem. Ges. **24**, 1606 (1891).

⁹⁾ H. Adkins & H. R. Billica, J. Amer. chem. Soc. **70**, 695 (1948).

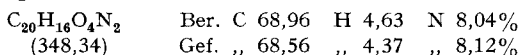
Dasselbe Produkt wird auch mit *Raney*-Nickel bei Normaldruck und 40–60° in Alkohol aus dem Carbinol VIII erhalten, oder aus dem Tetrahydroprodukt IX mit Aluminiumisopropylat.

Durch Nitrosierung von 100 mg Di-[tetrahydrochinolyl-(6)]-carbinol mit 50 mg Natriumnitrit werden orange Kristalle erhalten. Aus Alkohol, Smp. 134–135°.



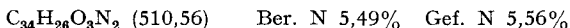
4-Nitrodiphenylmethan wurde nach *Baeyer & Villiger*¹⁰⁾ hergestellt, wobei durch eine Hochvakuumdestillation bei 149°/0,01 Torr die Ausbeute von 75 auf 90% gesteigert werden konnte.

1,4-Di-(4'-nitrobenzyl)-benzol (XI). 13 g 4-Nitrodiphenylmethan werden mit 10,5 g 4-Nitrobenzylchlorid, 12 g Aluminiumchlorid und 100 ml CS₂ 20 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Behandlung mit 2-n. Salzsäure und Wasserdampfdestillation liefert einen harzigen Rückstand, der in Alkohol aufgenommen wird und daraus kristallisiert. Zur Entfernung des 4-Nitrobenzylchlorid wird das getrocknete Produkt mehrere Male mit Äther ausgezogen. Kristallisation aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle liefert farblose Kristalle. Ausbeute 30%, Smp. 156°.



1-(4'-Nitrobenzyl)-4-(4'-nitrobenzoyl)-benzol (XII). 10 g 4-Nitrodiphenylmethan werden mit 10 g 4-Nitrobenzoylchlorid, 10 g Aluminiumchlorid und 10 ml CS₂ 12 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Produkt wird sodann auf Eis gegossen, mit 2-n. Salzsäure behandelt und solange mit Wasserdampf destilliert, bis das gebildete Produkt sich am Kolbenboden absetzt. Hierauf wird heiss dekantiert, der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt und filtriert. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet und anschliessend in heissem Amylacetat gelöst. In einem Scheidetrichter wird die heisse Amylacetatlösung vorerst mit einer heissen Lösung von 2-n. Natronlauge drei- bis viermal ausgeschüttelt und nachher dreimal mit heissem Wasser. Wenn aus der Natronlauge nach Ansäuern mit Salzsäure keine p-Nitrobenzoesäure mehr ausfällt, wird die Amylacetatlösung mit Wasserdampf destilliert. Das ausgefallene Produkt wird nach Abkühlen der Lösung abgesaugt. Das rötliche Rohprodukt wird aus Dioxan nach Behandeln mit Tierkohle und Zusatz von wenig Wasser in farblosen Kristallen erhalten. Ausbeute 95–100%, Smp. 173–174°. Das Produkt konnte trotz mehrmaliger Kristallisation nie ganz analysenrein hergestellt werden. Zur anschliessenden Oxydation braucht das Produkt nicht umkristallisiert zu werden, hingegen ist dies unerlässlich für die katalytische Reduktion der Nitrogruppen.

1-(4'-Aminobenzyl)-4-(4'-aminobenzoyl)-benzol. 40 g XII werden in der nötigen Menge Dioxan gelöst und 8 Std. im Autoklaven mit *Raney*-Nickel in Wasserstoff bei 40 Atm. und 100° geschüttelt. Es wird dann heiss vom Katalysator abfiltriert und das Dioxan im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird in 2-n. Salzsäure aufgenommen, und die salzsaure Lösung in einer Kältemischung langsam mit konzentriertem Ammoniak versetzt. Das Amin fällt schmierig aus; es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, im Vakuumexsikkator scharf getrocknet und pulverisiert. Da das gelbliche Produkt nie kristallisiert erhalten werden konnte, wurde es mit Benzoylchlorid 5 Minuten zum Sieden erhitzt, 2-n. NaOH zugefügt, erhitzt und filtriert. Ausbeute an dem so erhaltenen dibenzoylierten Produkt 80%. Die weissen Kristalle wurden aus Nitrobenzol umkristallisiert; Smp. 264°.



1,4-Di-(4'-nitrobenzoyl)-benzol (XIII). In einem Rundkolben mit Rückflusskühler werden 20 g XII in der nötigen Menge Eisessig heiss gelöst. Zu dieser heissen Lösung wird eine konz. wässrige Lösung von Chromtrioxyd so zutropfen gelassen, dass die Reaktion ohne Erhitzen unter Kochen stattfindet. Man fügt einen Überschuss an Chromtrioxyd zu und erhitzt nach dem Abklingen der Reaktion noch eine halbe Stunde unter Rückfluss. Das Oxydationsprodukt fällt während der Reaktion teilweise aus. Der ganze Kolbeninhalt wird hierauf in viel Wasser gegossen und das ausgefallene, leicht gelblich gefärbte Produkt

¹⁰⁾ *A. Baeyer & V. Villiger*, Ber. deutsch. chem. Ges. **37**, 605 (1904).

abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Rohausbeute 90%. Aus Benzylalkohol oder Nitrobenzol kleine Nadeln vom Smp. 289–291°.

Der gleiche Körper kann erhalten werden, wenn man das oben beschriebene 1,4-Di-(4'-nitrobenzyl)-benzol (XI) in gleicher Weise in Eisessig mit Chromtrioxyd oxydiert.

$C_{20}H_{12}O_6N_2$ (376,31) Ber. N 7,44% Gef. N 7,48%

1,4-Di-(4'-aminobenzoyl)-benzol (XIV). 20 g XIII werden in 300 ml Benzylalkohol heiss gelöst und 7 bis 8 Std. mit Raney-Nickel in H_2 unter 55–60 Atm. bei 100° geschüttelt. Nach Filtration des Katalysators wird der Benzylalkohol im Vakuum abgedampft; das zurückbleibende Amin wird in 2-n. Salzsäure aufgenommen und mit konzentriertem Ammoniak ausgefällt. Man filtriert, wäscht mit heissem Wasser und trocknet scharf. Aus sehr viel Alkohol kleine, gelbliche Nadelchen vom Smp. 293–294°; Ausbeute 80%.

$C_{20}H_{16}O_2N_2$ (316,34) Ber. N 8,86% Gef. N 8,90%

1,4-Dibenzoylbenzol. 1 g Diamin XIV wird in 40 ml 2-n. Salzsäure unter Erwärmen gelöst und nachher in Eiswasser gekühlt, wobei das Hydrochlorid teilweise ausfällt. Diese Suspension wird diazotiert. Nachdem alles in Lösung gegangen ist, wird nach Gattermann¹¹⁾ mit Natriumstannit reduziert. Das entstandene Produkt erweist sich durch seinen Smp. 159–160° (Zers.) und seinen Misch-Smp. (ebenso) als mit 1,4-Dibenzoylbenzol identisch.

1,4-Di-[chinolyl-(6)-carbonyl]-benzol (XV). 22 g Diamin XIV werden mit 6,9 ml Nitrobenzol, 31,2 ml entwässertem Glycerin und 18,9 ml konzentrierter Schwefelsäure $3\frac{1}{2}$ Std. in einem Kolben mit Rückflusskühler unter Feuchtigkeitsabschluss auf 155° erhitzt. Es wird mit Wasser verdünnt, sowohl in saurem als auch in alkalischem Milieu mit Wasserdampf destilliert und der Rückstand abgesaugt und getrocknet. Das pulverisierte Produkt wird unter Erwärmen in 2-n. Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert und das Amin mit konzentriertem Ammoniak ausgefällt. Der sehr feine Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Das Rohprodukt wird in Dioxan mehrere Male mit Tierkohle behandelt. Es kristallisiert aus Dioxan oder auch aus Pyridin unter Zusatz von wenig Wasser in farblosen Nadeln. Ausbeute 22%, Smp. 240–241°; bildet ein Dipikrat.

$C_{26}H_{16}O_2N_2$ (388,43) Ber. N 7,21% Gef. N 7,29%

1,4-Di-[tetrahydro-chinolyl-(6')-carbonyl]-benzol (XVI). 1 g XV wird in Dioxan bei Normaldruck und 40–60°, wie vorstehend beschrieben, mit Raney-Nickel hydriert. Das Reduktionsprodukt fällt aus. Aus Dioxan schöne gelbe Nadeln, Smp. 274–276°. Ausbeute fast quantitativ.

$C_{26}H_{24}O_2N_2$ (396,49) Ber. N 7,07% Gef. N 7,04%

Durch Benzoylation dieses Produktes erhält man sein Dibenzoylderivat; aus Eisessig farblose Kristalle, Smp. 221–223°.

$C_{40}H_{32}O_4N_2$ (604,71) Ber. N 4,63% Gef. N 4,82%

Die Nitrosierung von XVI lieferte ein Mononitrosoderivat vom Smp. 235°.

$C_{26}H_{23}O_3N_3$ (425,49) Ber. N 9,87% Gef. N 9,82%

p-Phenylendi-[chinolyl-(6')-carbinol] (XVII). 1 g XV wird, wie früher beschrieben, 8 Std. mit Aluminiumisopropylat reduziert. Aus Nitrobenzol nach Behandeln mit Tierkohle farblose Kristalle, Smp. 293–295°.

$C_{26}H_{20}O_2N_2$ (392,46) Ber. N 7,14 Gef. N 7,24%

p-Phenylendi-[tetrahydro-chinolyl-(6')-carbinol] (XVIII). 500 mg XVI liefern bei der Reduktion nach Meerwein-Ponndorf in 8 Std. ein Produkt, das in Dioxan gelöst und mit Äther ausgefällt wird. Es ist identisch mit dem Produkt, das durch Raney-Nickel-Reduktion von 500 mg XV über die Zwischenstufe XVI bei Normaldruck und 40–60° in Dioxan erhalten wird, doch konnten die Reduktionsprodukte nicht ganz rein erhalten werden. Beide Verbindungen wurden nitrosiert; die dabei erhaltenen Derivate erwiesen sich als identisch, doch reichten die erhaltenen Mengen nicht zu einer Analyse aus.

¹¹⁾ L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 32. Auflage, S. 258.

1,3,5-Trimethyl-4'-nitro-benzophenon. 24 g (27,8 ml) Mesitylen werden mit 37,1 g p-Nitrobenzoylchlorid, 37,1 g Aluminiumchlorid und 150 ml CS₂ vermischt. Die Reaktion setzt schon bald unter stürmischer Bildung eines roten Produktes ein. Nachdem die Reaktion abgeklungen ist, wird auf dem Wasserbad noch 2 Std. erhitzt, mit 2-n. Salzsäure und Eis zersetzt, mit Wasserdampf destilliert und nach der beschriebenen Amylacetat-Methode gereinigt. Aus Alkohol kleine, gelbe Kristalle, Smp. 120–122°; Ausbeute 80%.

C ₁₆ H ₁₅ O ₃ N	Ber. C 71,36	H 5,61	N 5,20%
(269,30)	Gef. „ 71,38	„ 5,64	„ 5,23%

1,3,5-Trimethyl-2,6-di-(4'-nitrobenzoyl)-benzol. 39,2 g des vorstehenden Ketons werden mit 27 g p-Nitrobenzoylchlorid, 54 g Aluminiumchlorid und 230 ml CS₂ 20 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man das Diketon kristallin, aber noch mit Monoketon verunreinigt. Durch Auskochen am Rückflusskühler mit Petroläther wird das darin lösliche Monoketon entfernt. Der Rückstand liefert aus Alkohol das Diketon in gelben Kristallen, Smp. 153–154,5°; Ausbeute 75%.

C ₂₃ H ₁₈ O ₆ N ₂	Ber. C 66,02	H 4,34	N 6,70%
(418,41)	Gef. „ 66,12	„ 4,21	„ 6,65%

1,3,5-Trimethyl-2,6-di-(4'-aminobenzoyl)-benzol. 30 g des vorerwähnten Produktes werden im Autoklaven bei 35 Atm. Wasserstoffdruck und 20° in Alkohol mit Raney-Nickel in 5 Std. reduziert. Farblose Kristalle aus Alkohol, Smp. 272–273°, Ausbeute fast theoretisch.

C ₂₃ H ₂₂ O ₂ N ₂ (358,44)	Ber. N 7,82%	Gef. N 7,76%
--	--------------	--------------

Durch Behandeln mit Benzoylchlorid wird das Dibenzoylderivat erhalten; aus Xylol, Smp. 263–265°.

C ₃₇ H ₃₀ O ₄ N ₂ (566,66)	Ber. N 4,94%	Gef. N 4,97%
--	--------------	--------------

1,3,5-Trimethyl-2,6-di-[chinolin-(6')-carbonyl]-benzol. 36 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Diamin werden unter Feuchtigkeitsausschluss mit 12,3 g (10,1 ml) Nitrobenzol, 55,2 g (43,8 ml) Glyzerin und 50 g (27,3 ml) konzentrierter Schwefelsäure 3 $\frac{1}{2}$ Std. auf 150–153° erhitzt und wie angegeben aufgearbeitet. Das mit Ammoniak ausgefällte rote Produkt wird mit Tierkohle mehrere Male in Alkohol behandelt, bis die rote Farbe verschwunden ist. Das Amin kristallisiert nicht; mit Ammoniak ausgefällt bildet es amorphe Flocken vom Smp. 120°. Es wurde als Dipikrat (aus Alkohol, Smp. 145°) analysiert.

C ₄₁ H ₂₈ O ₁₆ N ₈ (888,73)	Ber. N 12,61%	Gef. N 12,67%
---	---------------	---------------

1,3,5-Trimethyl-2,6-di-[tetrahydro-chinolyl-(6')-carbonyl]-benzol. 1 g des oben erwähnten Produktes wird mit Raney-Nickel bei 60° und Normaldruck in Dioxan oder Benzylalkohol im Autoklaven hydriert. Das hydrierte Produkt fällt aus, es wird abgesaugt und aus Dioxan unter Zusatz von Tierkohle kristallisiert. Gelbe Kristalle, Smp. 312–315°, Ausbeute fast quantitativ.

C ₂₉ H ₃₀ O ₂ N ₂ (438,57)	Ber. N 6,39%	Gef. N 6,40%
--	--------------	--------------

Durch Nitrosierung wird ein aus Methylalkohol kristallisiertes farbloses Dinitrosoderivat vom Smp. 176° erhalten.

C ₂₉ H ₂₈ O ₄ N ₄ (496,57)	Ber. N 11,28%	Gef. N 11,39%
--	---------------	---------------

[1,3,5-Trimethyl-phenylen-(2,6)]-di-[chinolyl-(6')-carbinol]. 1 g Di-chinolyldicarbonylbenzol wird, wie schon beschrieben, mit Aluminiumisopropylat in 8 Std. reduziert. Das Reaktionsprodukt wird aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Smp. 85°.

C ₂₉ H ₂₆ O ₂ N ₂ (434,54)	Ber. N 6,45%	Gef. N 6,53%
--	--------------	--------------

1,4-Di-(4'-brombenzoyl)-benzol. 17,5 g Terephtalsäuredichlorid werden mit 150 ml Brombenzol und 18 g Aluminiumchlorid 15 Std. auf 100° erhitzt. Nachher wird wie üblich zersetzt. Das Produkt wird abgesaugt und getrocknet. Es entstehen 2 Verbindungen, die durch Behandlung mit Eisessig im Soxhlet voneinander getrennt werden. Der im Eisessig lösliche Teil wird aus Xylol umkristallisiert und bildet weisse Platten vom Smp. 265°.

welche die Paraverbindung darstellen, dies schon in einem Patent der *I. G. Farbenindustrie*¹²⁾ erwähnt wird. [Das in Eisessig unlösliche Produkt wird ebenfalls aus Xylol umkristallisiert und bildet farblose Kristalle vom Smp. 245°. Wahrscheinlich handelt es sich um die Orthoverbindung. Ausbeute 50%.]

$C_{20}H_{12}O_2Br_2$ (444,14) Ber. Br 35,99% Gef. Br 35,44%

Durch Umsatz dieses Produktes mit einer an Ammoniak gesättigten absolut alkoholischen Lösung im Bombenrohr und $CuSO_4$ als Katalysator wird in geringer Ausbeute das auf einem andern Weg dargestellte Diamin XIV erhalten.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen wurden folgende, noch nicht beschriebene Verbindungen durch *Friedel-Crafts*-Reaktionen dargestellt:

1,3-Dimethyl-4-(4'-nitrobenzoyl)-benzol. 14 ml (12 g) m-Xylol werden mit 18,5 g p-Nitrobenzoylchlorid, 18,5 g Aluminiumchlorid und 120 ml CS_2 8 bis 10 Std. unter Rückfluss erhitzt, wie üblich zersetzt und nach der Amylacetatmethode gereinigt. Farblose Nadeln aus Alkohol, Smp. 88°, Ausbeute 72%.

$C_{15}H_{13}O_3N$ (255,28) Ber. N 5,49% Gef. N 5,51%

1,4-Dimethyl-2-(4'-nitrobenzoyl)-benzol. Aus 14 ml (12 g) p-Xylol, 18,5 g p-Nitrobenzoylchlorid, 18,5 g Aluminiumchlorid und 120 ml CS_2 in 8 bis 10 Std. Aus Alkohol farblose Nadeln, Smp. 85°, Ausbeute 70%.

$C_{15}H_{13}O_3N$ (255,28) Ber. N 5,49% Gef. N 5,58%

1,2-Dimethyl-4-(4'-nitrobenzoyl)-benzol. Aus o-Xylol und p-Nitrobenzoylchlorid in CS_2 . Aus Alkohol farblose Nadeln, Smp. 83°, Ausbeute 70%.

$C_{15}H_{13}O_3N$ (255,28) Ber. N 5,49% Gef. N 5,56%

1,2,4,5-Tetramethyl-3-(4'-nitrobenzoyl)-benzol. 7 g Durol werden mit 9,7 g p-Nitrobenzoylchlorid, 9,7 g Aluminiumchlorid und 120 ml CS_2 3 Std. auf dem Wasserbad erhitzt, dann wie üblich zersetzt und aufgearbeitet. Aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle farblose Nadeln, Smp. 168–170°; Ausbeute 95%.

$C_{17}H_{17}O_3N$ Ber. C 72,06 H 6,05 N 4,94%
(283,31) Gef. „ 72,08 „ 6,00 „ 4,99%

Zusammenfassung.

1. Es werden die Synthesen neuer Chinolyketone beschrieben und deren Verhalten gegenüber *Raney-Nickel* und gegenüber Aluminiumisopropylat geprüft.

2. Die Konstitution des schon früher beschriebenen Di-(4-nitrobenzyl)-benzols wird sichergestellt.

3. Die Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid oder p-Nitrobenzylchlorid auf verschiedene Methyl-substituierte Nitrobenzophenone wird studiert.

Fribourg, Chemisches Institut der Universität.

¹²⁾ *I. G. Farbenindustrie AG.*, D.R.P. 574 966 (Chem. Zbl. 1933, I, 4046).