

ÜBER DIE STEREOISOMERIE DES 6-METHYL-DEKAHYDRO- CHINOLINS. (Vorläufige Mitteilung.)

Von Shin-ichiro FUJISE und Mitsuo IWAKIRI.

Eingegangen am 20. November 1935. Ausgegeben am 28. März 1936.

Die Stereochemie der hydrierten hetero-bicyclischen Verbindungen hat, seit der Entdeckung von *cis*- und *trans*-Dekahydrochinolin bzw. -isochinolin, beträchtliche Fortschritte gemacht⁽¹⁾. H. Finger und W. Breiwieser⁽²⁾ stellten 6-Methyl-dekahydrochinolin durch Reduktion von α -Cyan-6-methyl-chinolin mittels Natrium und Alkohol dar. Sie erhielten eine perhydrierte Base vom Schmp. 44°. Später gewann S. Yamaguchi⁽³⁾ 6-Methyl-dekahydrochinolin von Schmp. 67° durch Reduktion von Benz-tetrahydrochinolin mit Natrium und Alkohol.

Die kristallisierten 6-Methyl-dekahydrochinoline, die die obigen Forscher erhalten hatten, zeigten verschiedene Schmelzpunkte. Im allgemein müssen monosubstituierte Dekahydrochinoline modellgemäss in je vier Racemformen auftreten; im Falle des 8-Oxy-dekahydrochinolins hat der eine von uns (F.) drei Racemformen isoliert⁽⁴⁾. Nun konnte man im Zweifel sein, ob bei den zwei oben beschriebenen 6-Methyl-dekahydrochinolinen der Fall einer Stereoisomerie vorlagte oder die niedrig schmelzenden Kristalle von einer unreinigten Base herrühren können; da die stereochemische Untersuchung des 6-Methyl-dekahydrochinolins noch nicht ausgeführt ist, möchten die Verfasser hier die Resultate ihrer Versuche berichten.

Durch Hydrierung von 6-Methyl-chinolin in Eisessig bei 50° mit Platin-oxyd und Wasserstoff, gewannen wir die vollständig hydrierte Base in fast quantitativer Ausbeute. Sie siedet bei 213–215° und das Destillat erstarrt bei guter Kühlung zu etwa dreisiebentel. Die Kristalle zeigten nach Umlösen in Petroläther einen Schmp. von 68–69°. Die flüssige Base wurde mit Bromwasserstoff-salz gereinigt und siedet nach Regeneration der freien Base bei 212–212.5°. Ganz allgemein ergaben der feste bzw. der flüssige Anteil zwei Reihen von Derivaten und die physikalischen Konstanten zeigten, dass die flüssige Base wie im Falle des Dekahydrochinolins, die *cis*-, feste die *trans*-Form sein muss.

(1) G. Wittig, „Stereochemie“, S. 148 (Leipzig, 1930). S. Fujise, *Sci. Rep. Phys. Chem. Research, Japan*, **8** (1928), 161, 185; **9** (1929), 91.

(2) *J. prakt. Chem.*, **79** (1909), 445.

(3) *J. Pharm. Soc. Japan*, **43** (1923), 53.

(4) Vgl. dazu Fussnot (1).

	Siedp.(°C.)	d_4^{74}	n_D^{74}	EM _D
<i>trans</i> -6-Methyl-dekahydrochinolin (fest)	211.5-212	0.8694	1.46005	+0.69
<i>cis</i> -6-Methyl-dekahydrochinolin (flüssig)	212-212.5	0.8843	1.46514	+0.33

Schmelzpunkte der Derivate (°C.).

	Fest	Flüssig
Hydrochlorid	265	263-264
Hydrobromid	244-245	252-253
Goldchloriddoppelsalz	117-119	152-153
Platinchloriddoppelsalz	171.5-172.5	230 (zersetz.)
<i>p</i> -Nitrobenzoylverbindung	124.5-125	138-139
Benzoylverbindung	95-99	nicht kristallisiert

Das feste *trans*-6-Methyl-dekahydrochinolin wurde mit *d*-Bromcampher-sulfonsäure in die optisch aktiven Formen gespalten und zwar erhielten wir *d*-Form in reinem Zustand; sie schmolz bei 92-93°. $[\alpha]_D^{14.5^\circ} = +4.8^\circ$ (in Alkohol). Der Drehungswert ist nahezu gleich mit dem des *trans-d*-Dekahydrochinolins.

Das perhydrierte 6-Methyl-chinolin von Schmp. 44°, das H. Finger und W. Breiwieser isolierten, dürfte nach unserer Meinung unreine *trans*-Base gewesen sein.

Auf die experimentellen Einzelheiten soll später eingegangen werden.

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