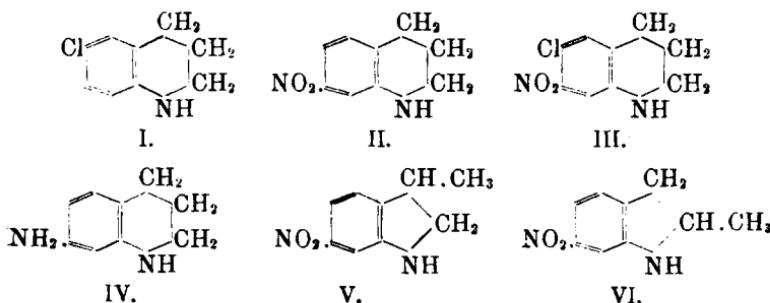


417. J. v. Braun, Alfred Grabowski und Margarete Rawicz: Zur Kenntnis der cyclischen Imine. VIII.
(Aufspaltung substituierter Indole und Chinoline.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1913.)

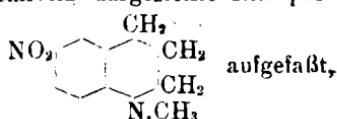
Die in der letzten Zeit von dem einen von uns in Angriff genommenen synthetischen Untersuchungen im fettaromatischen Gebiet haben als Ausgangsmaterial zum Teil die chloralkylierten Basen benutzt, die man aus hydriertem Chinolin, Indol und deren methylierten Derivaten auf dem Wege der Chlorphosphor-Aufspaltung gewinnt¹⁾). Um nun dieses Ausgangsmaterial in etwas vielseitigerer Form zur Verfügung zu haben, sind wir der Frage näher getreten, wie sich wohl die Verhältnisse gestalten, wenn Benzoimine, die im Benzolring schon mit Substituenten beladen sind, der Aufspaltung unterworfen werden. Zu diesem Zwecke prüften wir das Verhalten der folgenden sechs durch Chlor, Nitro- und Amino-Gruppen substituierten Verbindungen, die sämtlich neu dargestellt wurden:



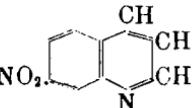
Bezüglich ihrer Gewinnung möchten wir hier kurz vorausschicken, daß das *p*-Chlor-tetrahydro-chinolin (I) in üblicher Weise durch Reduktion des bereits bekannten *p*-Chlor-chinolins erhalten wurde, während sich die Basen II, III, V und VI aus den zugehörigen nitrofreien Verbindungen durch Nitrierung in stark schwefelsaurer Lösung leicht haben herstellen lassen. Daß eine cyclische Base vom Typus des Tetrahydro-chinolins oder *N*-alkylierten Tetrahydro-chinolins unter diesen Bedingungen gleich einem Anilin mit offener Struktur die Nitrogruppe in *meta*-Stellung zum Stickstoff aufnehmen muß, diese Konsequenz aus dem weitgehend analogen Verhalten der beiden Reihen von Basen ist merkwürdigerweise bis jetzt noch von

⁴⁾ Vergl. B. 48, 2837 [1910]; 46, 1266 [1913].

niemand gezogen worden: im Gegenteil, Feer und Koenigs¹⁾ haben das von ihnen in saurer Lösung aus Kairolin dargestellte Nitroprodukt ausdrücklich als *para*-Verbindung

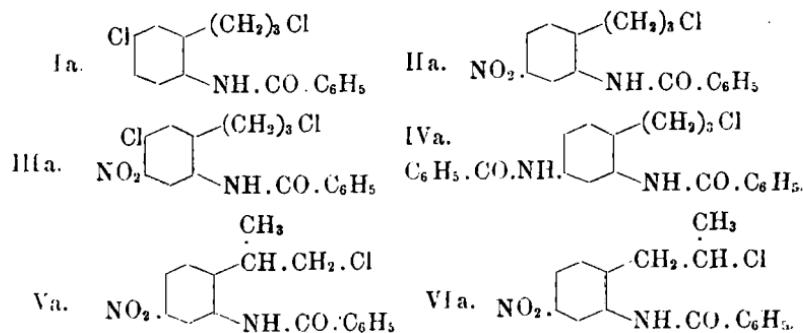


ausdrücklich als *para*-Verbindung aufgefaßt, trotzdem die weitere Untersuchung des Körpers mit dieser Auffassung nicht ganz harmonierte²⁾, und trotzdem sie die chemische Analogie des Kairolins mit dem Dimethyl-anilin ganz besonders hervorhoben. Unsere Erwartung, daß tatsächlich die Nitrierung hier eine *meta*-Nitrierung sein müsse, haben wir für II dadurch beweisen können, daß das daraus durch Reduktion entstehende Aminotetrahydro-chinolin IV sich identisch erwies mit derjenigen Base, die durch Reduktion des wohlbekannten (aus *m*-Nitranilin darstellbaren) *m*-Nitro-

chinolins,  entsteht; und weiterhin konnten wir

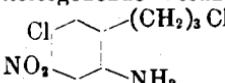
zeigen, daß das aus dem Nitro-kairolin von Feer und Koenigs entstehende Amino-kairolin, wenn man es in passender Weise entmethyliert (durch Behandeln der Acetylverbindung mit Bromeyan und Verseifen) in genau dasselbe *m*-Amino-tetrahydro-chinolin übergeht. Daß die unter gleichen Nitrierungsbedingungen entstehenden Verbindungen III, V und VI auch der *meta*-Nitroreihe angehören, halten wir aus Analogiegründen für unzweifelhaft sicher.

Bei der Umwandlung der Imine I—VI in Verbindungen der substituierten Phenyl-propan-Reihe haben wir nun zweierlei genauer untersucht: 1. mit welcher Ausbeute sich in reinem Zustande die durch Behandlung der *N*-Benzoylverbindungen dieser Imine mit PCl_5 entstehenden gechlorten Amide Ia—VIa fassen lassen:



¹⁾ B. 18, 2388 [1885].

²⁾ Vergl. weiter unten im experimentellen Teil.

und 2. wie weit man sie ohne tiefergehende Veränderungen zu den gechlorten Basen selber (z. B.  usw.) verseifen kann.

In Bezug auf 1. stellten wir fest, daß die Substitutionsprodukte des Chlor-propyl- (resp. -isopropyl)-benzanilids sich noch glatter bilden, als die bei früheren Gelegenheiten beschriebenen nichtsubstituierten Anilide, und daß sie sich — bis auf die Verbindung IVa — von unverändertem Ausgangsmaterial durch Umkristallisieren recht bequem trennen lassen. Was die Verseifung betrifft, so stellt sie eine diffizilere Operation dar, da die Temperaturgrenzen zwischen einigermaßen ergiebiger Verseifung und tiefergehender Zersetzung hier leider recht nahe bei einander liegen. Durch eine Reihe von Versuchen gelang es uns aber schließlich, in jedem Einzelfall die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen eine sichere Darstellung der gechlorten Basen gelingt, und nur bei Va mußten wir leider konstatieren, daß die Tendenz zum Ringschluß (unter Bildung von V) eine so große ist, daß selbst beim Erwärmen mit HCl im wesentlichen intramolekularer Chlorwasserstoffaustritt erfolgt. Wir zweifeln nach diesen Versuchen nicht, daß auch zahlreiche andre Chinolin- und Indolderivate sich zur Überführung in Aniline mit Chlor-alkyl-Seitenketten gut eignen, und glauben, daß besonders die NO₂-haltigen Verbindungen ein für weitere Untersuchungen dankbares Material abgeben werden: denn sie enthalten drei Komplexe (die chlorhaltige Seitenkette, die aromatische Amino- und die aromatische Nitrogruppe), von denen jeder mannigfaltigen Umformungen unterworfen werden kann, so daß sich von ihneu aus der Zugang zu einer ganzen Schar settaromatischer Substanzen ergibt.

I. 6-Chlor-tetrahydro-chinolin.

6-Chlor-chinolin kann man älteren Versuchen von La Coste¹⁾ zufolge bequem aus *p*-Chlor-anilin nach der Skraupschen Methode gewinnen. Statt in der meist üblichen Weise die primäre Base im Reaktionsgemisch durch salpetrige Säure zu zerstören, haben wir beim Arbeiten in größerem Maßstab vorgezogen, sie durch Benzoylchlorid in die säure-unlösliche Benzoylverbindung zu verwandeln. Aus 300 g *p*-Chlor-anilin konnten wir so über 260 g reines, konstant siedendes Chlortchinolin gewinnen. Auch das beim Reduzieren in der üblichen Weise mit Zinn und Salzsäure resultierende Hydrochinolin-Produkt wird vom nichtreduzierten am einfachsten durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Alkali getrennt: die mit verdünnter Säure zerriebene feste Masse

¹⁾ B. 15, 557 [1882].

liefert nach dem Absaugen reines Benzoyl-chlor-tetrahydro-chinolin (ca. 55 % der Theorie), während aus dem sauren Filtrat ganz reines Chlor-chinolin wiedergewonnen werden kann.

Benzoyl-6-chlor-tetrahydro-chinolin ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 84°.

0.1737 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{16}H_{14}NOCl$. Ber. N 5.16. Gef. N 4.93.

Durch dreistündiges Verseifen mit der 4-fachen Menge konzentrierter Salzsäure bei 120° geht es quantitativ in das 6-Chlor-tetrahydro-chinolin über, das unter 11 mm bei 160° siedet, schnell erstarrt und den Schmp. 43° besitzt.

0.1480 g Sbst.: 0.3511 g CO_2 , 0.0820 g H_2O . — 0.1742 g Sbst.: 0.1484 g $AgCl$.

$C_9H_{10}NOCl$. Ber. C 64.50, H 5.97, Cl 21.17.

Gef. » 64.68, » 6.20, » 21.06.

Das in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche Chlorhydrat kristallisiert in seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 190°, das Platinsalz ist gelb und in Wasser fast unlöslich (Schmp. 185°).

0.0924 g Sbst.: 0.0240 g Pt.

$C_{18}H_{22}Cl_6N_2Pt$. Ber. Pt 26.21. Gef. Pt 25.98.

Das Pikrat (Schmp. 151°) löst sich leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

0.1335 g Sbst.: 17.1 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{15}H_{13}N_4O_7Cl$. Ber. N 14.13. Gef. N 14.42.

Die Nitrosoverbindung endlich ist fest, in Äther leicht, in Petroläther schwer löslich und schmilzt bei 65°.

Zur Aufspaltung des Benzoyl-chlor-tetrahydro-chinolins mischt man es mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid, erwärmt im Ölbad auf 120° bis zur Bildung einer homogenen flüssigen Masse, geht mit der Temperatur noch 1/2 Stunde bis auf 140° herauf, lässt erkalten, zersetzt die Reaktionsmasse mit Eiswasser und schüttelt einige Zeit energisch, wobei das abgeschiedene zähe dunkle Öl völlig fest wird. Wenn man nach gutem Abpressen auf Ton zweimal aus der gerade in der Wärme zum Lösen ausreichenden Menge 90-prozentigen Alkohols umkristallisiert, so erhält man das *o*- γ -Chlorpropyl-*p*-chlor-benzanilid (Ia) als schneeweisse, bei 108° schmelzende Krystallmasse. Die Verbindung bildet sich beim Arbeiten mit kleineren Mengen (5—10 g) in einer Ausbeute von 65 %, beim Arbeiten in größerem Maßstab sinkt die Ausbeute etwas, jedoch nicht unter 50 %.

0.1716 g Sbst.: 7.3 ccm N (22°, 766 mm). — 0.1554 g Sbst.: 0.1435 g $AgCl$.

$C_{16}H_{15}NOCl_2$. Ber. N 4.54, Cl 23.03.

Gef. » 4.83, » 22.83.

In Alkohol löst sich Chlorpropyl-chlor-benzanilid leichter als das aus Tetrahydro-chinolin darstellbare Chlorpropyl-benzanilid, verseift wird es schwieriger: man gewinnt bei 3-stündigem Erwärmen mit der fünffachen Menge konzentrierter Salzsäure auf 125° (nicht höher!) 75 % zurück, und erst bei 6-stündigem Erhitzen ist die Benzoesäure-abspaltung eine fast vollständige. Das durch Eindampfen und Behandeln mit Alkohol und Äther gewonnene salzsaure *o*-Chlor-propyl-*p*-chlor-anilin ist in Wasser und Alkohol wiederum leichter löslich als salzsaures Chlorpropyl-anilin und schmilzt bei 170°.

0.1536 g Sbst.: 0.2738 g AgCl.

$C_9H_{12}NCl_3$. Ber. Cl 44.25. Gef. Cl 44.07.

Das zughörige gelbe Platinsalz schmilzt bei 181—182°.

0.1188 g Sbst.: 0.0280 g Pt.

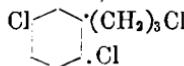
$C_{18}H_{24}N_2Cl_{10}$ Pt. Ber. 23.87. Gef. 23.57,

während das Pikrat den Schmp. 143° zeigt.

0.1190 g Sbst.: 0.0782 g AgCl.

$C_{15}H_{14}Cl_2N_4O_7$. Ber. Cl 16.38. Gef. Cl 16.25.

Das freie Chlorpropyl-chlor-anilin, $Cl \cdot C_6H_5(NH_2) \cdot (CH_2)_3 \cdot Cl$, wird aus dem Chlorhydrat unter guter Kühlung als schwach gefärbtes, fast geruchloses Öl abgeschieden, das nicht erstarrt; beim schwachen Erwärmen geht es in salzsaures Chlortetrahydro-chinolin über.

Wird Chlorpropyl-chlor-anilin in salzsaurer Lösung diazotiert und dann in der üblichen Weise mit Kupferchlorür behandelt, so erhält man das 2.5-Dichlorphenyl-propylchlorid,  als

dunkles Öl, das durch Übertreiben mit Wasserdampf und eumalige Destillation völlig farblos wird; es bildet sich in einer Ausbeute von 70 %, siedet unter 16 mm völlig konstant bei 152° und besitzt einen Geruch, der viel angenehmer und milder als der des Phenyl-propyl-chlorids ist.

0.1918 g Sbst.: 0.3390 g CO_2 , 0.0686 g H_2O . — 0.1248 g Sbst.: 0.2392 g AgCl.

$C_9H_9Cl_3$. Ber. C 48.35, H 4.03, Cl 47.62.

Gef. » 48.20, » 4.00, » 47.38.

II. 7-Nitro-tetrahydro-chinolin.

Wird Tetrahydro-chinolin in der 25-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure kalt gelöst und bei 0° langsam mit der Lösung von 1 Mol. Salpetersäure (1.475) in der zehnfachen Menge Schwefelsäure versetzt, so erhält man, wenn man nach 3-stündigem Stehen mit Eis verdünnt und mit Soda unter guter Kühlung neutralisiert, die in der

Überschrift genannte Base (deren Konstitution in Abschnitt IV be-wiesen wird) als langsam erstarrendes, rotes Öl. Man nimmt am besten mit Äther auf, trocknet über Kaliumcarbonat, konzentriert stark und setzt langsam Petroläther zu: das Nitro-tetrahydro-chinolin scheidet sich dabei in Form einer gelbroten Krystallmasse ab und ist nach kurzem Trocknen analysenrein. Die Ausbeute kommt der theo-retischen sehr nahe.

0.1200 g Sbst.: 16.5 ccm N (23°, 762 mm).

$C_9H_{10}N_2O_2$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.55.

Die Base (Schmp. 90°) ist in Alkohol und Äther sehr leicht mit tief-gelber Farbe löslich; das Chlorhydrat löst sich schwer in Alkohol und krystallisiert daraus in fast farblosen Nadeln, die bei 203° schmelzen, etwas unterhalb aber unter Gelbfärbung und geringer Salzsäure-Abgabe sintern. Die Benzoylverbindung löst sich auch schwer in Alkohol, ist fast farb-los und schmilzt bei 141°,

0.1112 g Sbst.: 9.5 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{16}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 9.93. Gef. N 9.8,

die Nitrosoverbindung endlich zeichnet sich auch durch Schwerlöslichkeit in Alkohol aus und schmilzt bei 118—120°.

Die Base selbst und ihre Derivate zeigen somit eine vollständige Verschiedenheit von den zwei bis jetzt bekannten, im Benzolkern mononitrierten Tetrahydro-chinolinen, die vor 15 Jahren Stoermer¹⁾ bei der Nitrosierung des Tetrahydro-chinolins gemeinsam erhalten und durch Krystallisation von einander getrennt hat, und in denen er ohne einen direkten Beweis, sondern aus Analogiegründen die Stellung 6 resp. 8 für die Nitrogruppe angenommen hat: seine Annahme wird durch unsere Versuche über die 7-Nitroverbindung natürlich sehr ge-stützt.

Wenn man Benzoyl-nitro-tetrahydro-chinolin in der beim Chlor-tetrahydro-chinolin beschriebenen Weise mit Chlorphosphor behandelt, so entsteht das Aufspaltungsprodukt (Formel IIa auf S. 3170) in etwa ebenso guter Ausbeute, seine Isolierung in vollkommen reinem Zu-stande ist aber etwas schwieriger, da das Ausgangsmaterial, welches zum Teil unverändert wiedergewonnen wird, in organischen Lösungs-mitteln sich auch recht schwer löst. Nach etwa drei- bis viermaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 166—167°.

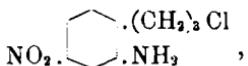
0.1480 g Sbst.: 11.6 ccm N (18°, 763 mm). — 0.1923 g Sbst.: 0.0868 g AgCl.

$C_{16}H_{15}N_2O_3Cl$. Ber. N 8.79, Cl 11.13.

Gef. » 9.05, » 11.16.

¹⁾ B. 31, 2536 [1898].

Zur Abspaltung der Benzoylgruppe geht man zweckmäßig nicht über 120° hinaus. Filtriert man heiß von unverändertem Amid, dessen Menge nach 3-stündigem Erhitzen ca. 30% beträgt, läßt erkalten und setzt zu der gelben Flüssigkeit ohne Rücksicht auf die abgespaltene Benzoesäure Sodalösung, so fällt das 2-Chlorpropyl-5-nitranilin,



als roter Niederschlag aus, der sich in Äther etwas weniger leicht wie das Nitro-tetrahydro-chinolin selber löst und nach dem Umkristallisieren daraus bei 76° schmilzt. Ausbeute 65%.

0.1178 g Sbst.: 0.2187 g CO₂, 0.0559 g H₂O. — 0.1183 g Sbst.: 0.0798 g AgCl.

C₉H₁₁O₂N₂Cl. Ber. C 50.35, H 5.13, Cl 16.53.
Gef. » 50.63, » 5.27, » 16.68.

Das Chlorhydrat ist in Alkohol recht schwer löslich und schmilzt bei 217°,

0.1227 g Sbst.: 0.1394 g AgCl.

C₉H₁₂O₂N₂Cl₂. Ber. Cl 28.25. Gef. Cl 28.08,

das Platindoppelsalz stellt einen schweren, gelben, in Wasser wenig löslichen, krystallisierten Niederschlag dar.

Man kann zum Chlorpropyl-nitranilin natürlich auch kommen, wenn man salzaures *o*- γ -Chlorpropyl-anilin (aus Tetrahydro-chinolin) in überschüssiger Schwefelsäure löst und in der auf S. 3173 angegebenen Weise nitriert: beide Wege, die ja dieselben Operationen in umgekehrter Reihenfolge aufweisen, sind etwa gleich bequem.

Von Chlorpropyl-anilin unterscheidet sich das *m*-Nitroprodukt durch seine größere Beständigkeit: selbst beim Erwärmen auf dem Wasserbad bleibt es zunächst unverändert, und erst nach Stunden beginnt ein Festwerden unter intramolekularer Alkylierung zum salzauren Nitro-tetrahydro-chinolin. Bei Gegenwart von Alkali findet der Ringschluß leichter statt, so daß man z. B. beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann auch in der Kälte ein sehr chlor-armes Produkt erhält. — Während das Benzoyl-chlorpropyl-nitranilin mit Alkali gleichfalls unter Ringbildung Salzsäure abspaltet, wirken organische Basen nach dieser Richtung weniger energisch, so daß diejenigen, welche verhältnismäßig leicht alkyliert werden, in recht großem Umfang Chlor durch stickstoffhaltige Reste zu ersetzen gestatten. Mit Dimethylamin beispielsweise erhält man, wenn man in Alkohol (33-proz. Lösung, 3 Mole Base) 10 Stunden auf 100° erwärmt, verdünnte Säure zusetzt, vom zurückgebildeten cyclischen Amid filtriert und mit Alkali fällt, das feste Dimethylaminopropyl-nitro-benzanilid, NO₂.C₆H₃(NH.CO.C₆H₅). (CH₂)₃.N(CH₃)₂,

in einer 75% der Theorie betragenden Ausbeute. Die Verbindung stellt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, der sie in der Kälte schwer löst, schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 157° dar,

0.1572 g Sbst.: 17.6 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{19}H_{21}N_3O_3$. Ber. N 12.70, Gef. N 12.70,

liefert ein öliges Chlorhydrat und ein ebensolches Pikrat und geht bei 3-stündigem Verseifen mit Salzsäure bei 125° quantitativ in Dimethylaminopropyl-nitranilin, $NO_2 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot (CH_2)_3 \cdot N(CH_3)_2$, über. Dieses wird nach dem Ausfällen mit Alkali in Äther aufgenommen und der nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende feste Rückstand aus Äther-Ligroin umkristallisiert. Man erhält so eine schöne, gelbe Krystallmasse vom Schmp. 65—66°.

0.1212 g Sbst.: 0.2619 g CO_2 , 0.0850 g H_2O . — 0.0978 g Sbst.: 16.2 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{11}H_{17}N_3O_2$. Ber. C 59.19, H 7.62, N 18.83.

Gef. » 58.93, » 7.85, » 18.74.

Das Dichlorhydrat ist in Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 191°.

0.1766 g Sbst.: 0.1712 g AgCl.

$C_{11}H_{19}N_3O_2Cl_2$. Ber. Cl 23.96. Gef. Cl 23.97.

Das Dipikrat zeigt den Schmp. 146° und wird von Alkohol etwas leichter aufgenommen.

0.1314 g Sbst.: 21.8 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{23}H_{23}N_9O_{16}$. Ber. N 18.50. Gef. N 18.77.

III. 6-Chlor-7-nitro-tetrahydro-chinolin.

Genau so glatt wie Tetrahydro-chinolin lässt sich auch die 6-Chlorverbindung in schwefelsaurer Lösung nitrieren. Das Reaktionsprodukt stellt rote, leicht in Äther, sehr schwer in Petroläther lösliche Krystalle vom Schmp. 84° dar,

0.1221 g Sbst.: 0.2266 g CO_2 , 0.0492 g H_2O . — 0.1707 g Sbst.: 20.5 ccm N (23°, 749 mm). — 0.1376 g Sbst.: 0.0916 g AgCl.

$C_9H_9N_2O_2Cl$. Ber. C 50.83, H 4.24, N 13.18, Cl 16.69.

Gef. » 50.61, » 4.51, » 13.27, » 16.46.

ist sehr schwach basisch (das farblose bei 184° schmelzende Chlorhydrat wird durch Spuren Feuchtigkeit rot gefärbt), liefert eine gelbe bei 124° schmelzende Nitrosoverbindung

0.0928 g Sbst.: 14.4 ccm N (22°, 752 mm).

$C_9H_8N_3O_3Cl$. Ber. N 17.4. Gef. N 17.3.

und eine Benzoylverbindung (Schmp. 126°), die sich leichter in Alkohol löst als das Benzoylderivat des chlorfreien Nitro-tetrahydro-chinolins.

0.1334 g Sbst. 10.8 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{16}H_{13}N_2O_3Cl$. Ber. N 8.85. Gef. N 9.03.

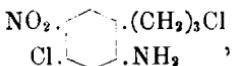
Die Gegenwart von zwei Substituenten im Benzolkern beeinflußt die Aufspaltung, die ganz in der früher beschriebenen Weise durchgeführt wird, nicht im geringsten ungünstig, und die Reindarstellung des Aufspaltungsproduktes (Formel IIIa auf S. 3170) ist dank seiner im Vergleich zum Ausgangsmaterial viel geringeren Löslichkeit in Alkohol recht bequem; es ist farblos, schmilzt bei 173—174°.

0.1424 g Sbst.: 10.3 cm N (20°, 754 mm). — 0.1036 g Sbst.: 0.0830 g AgCl.

$C_{16}H_{14}N_2O_3Cl_2$. Ber. N 7.93, Cl 20.09.

Gef. » 8.17, » 19.81.

und wird bei Temperaturen, die zwischen 120—125° liegen müssen, ohne Verharzung zum 2-Chlorpropyl-5-chlor-4-nitro-anilin,



verseift. Die Menge dieses letzteren beträgt bei 3-stündigem Erhitzen 50%; es ist gelb gefärbt, schmilzt bei 90°.

0.0940 g Sbst.: 0.1504 g CO₂, 0.0852 g H₂O. — 0.1492 g Sbst.: 0.1702 g AgCl.

$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$. Ber. C 43.39, H 4.02, Cl 28.49.

Gef. » 43.64, » 4.19, » 28.20.

und liefert ein bei 150—151° schmelzendes farbloses Chlorhydrat, das durch Feuchtigkeit infolge Hydrolyse leuchtend gelb wird.

IV. 7-Amino-tetrahydro-chinolin.

Wenn man *m*-Nitranilin nach Knüppel¹⁾ in 6-Nitro-chinolin verwandelt, so beträgt die Ausbeute an letzterem etwa 30%. Durch Zinncchlorür wird es zu dem schon bekannten 7-Amino-chinolin (Schmp. 189°) reduziert, und dieses läßt sich mit Zinn (dreifache Menge) und Salzsäure (zehnfache Menge) zum 7-Amino-tetrahydro-chinolin hydrieren. Man saugt das bei der Reduktion gebildete Zinndoppelsalz ab, zerlegt mit Natronlauge, zieht erschöpfend mit Äther aus und behandelt den Ätherrückstand mit Benzoylchlorid. Wird die gebildete feste Masse mit verdünnter Säure zerrieben, so gehen kleine Mengen 7-Benzoyl-amino-chinolin in Lösung: die Verbindung schmilzt bei 189°.

0.1346 g Sbst.: 13.1 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{16}H_{12}N_2O$. Ber. N 11.29. Gef. N 11.32.

und liefert ein leicht in Alkohol, schwer in Wasser lösliches Platin-salz vom Schmp. 280—282°.

¹⁾ B. 29, 706 [1896].

0.1524 g Sbst.: 0.0326 g Pt.

$C_{22}H_{26}O_2N_4Cl_6$ Pt. Ber. Pt 21.50. Gef. Pt 21.39.

Das in Säuren unlösliche 7-Dibenzoylamino-tetrahydro-chinolin spaltet beim Erhitzen auf 140—150° mit Salzsäure Benzoesäure ab unter Bildung von salzsaurem 7-Amino-tetrahydro-chinolin. Viel einfacher kommt man nun zu diesem letzteren, wenn man das leicht zugängliche 7-Nitro-tetrahydro-chinolin mit Zinn und Salzsäure reduziert, mit Schwefelwasserstoff entzündet und eindampft. Aus dem in dem einen und andern Fall braun gefärbten, krystallisierten Chlorhydrat kann die Base nach dem Auflösen in wenig Wasser und Zusatz von konzentriertem Alkali als braunes, langsam erstarrendes Öl gewonnen werden, das am besten mit Äther erschöpfend extrahiert, getrocknet und im Vakuum fraktioniert wird. Es destilliert unter Zurücklassung eines geringen harzigen Rückstandes in beiden Fällen konstant bei 195° (15 mm) als farbloses zähes Öl über, das bald erstarrt und bei 60° schmilzt. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, nicht ganz leicht in Äther, und färbt sich an der Luft allmählich grünlich-gelb.

0.1978 g Sbst.: 0.5294 g CO_2 , 0.1438 g H_2O .

$C_9H_{12}N_2$. Ber. C 72.98, H 8.11.

Gef. • 72.99, • 8.13.

Das Chlorhydrat ist sehr schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 240°, nachdem es sich vorher dunkel gefärbt hat.

0.1419 g Sbst.: 16.1 ccm N (24°, 760 mm).

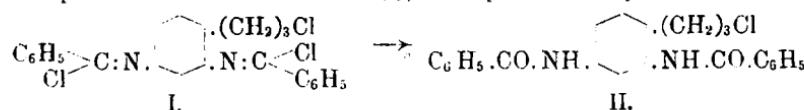
$C_9H_{14}N_2Cl_2$. Ber. N 12.67. Gef. N 12.97.

Ebenso schwer löslich in Alkohol ist auch das vorhin erwähnte Dibenzoylderivat, dessen Schmp. bei 233° liegt.

0.1255 g Sbst.: 8.5 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{23}H_{26}O_2N_2$. Ber. N 7.86. Gef. N 7.79.

Wegen dieser Schwerlöslichkeit ist die Isolierung des bei der Chlorphosphor-Aufspaltung entstehenden Produktes in ganz reinem Zustande mit einigen Schwierigkeiten verknüpft: die Reaktion, die ganz wie in den andern Fällen, aber mit Rücksicht auf die Benzamido-gruppe mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid ausgeführt wird, führt natürlich primär zum Bis-Imidchlorid (I), das später zu II hydrolysiert wird,



Das Endprodukt ist gelblich gefärbt, in Alkohol etwas leichter löslich wie das Ausgangsmaterial und wird durch Extraktion mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohol, Eindampfen, mehrmaliges

Lösen in Chloroform und Fällen mit Ligroin und schließlich Aufnehmen in Eisessig und Zusatz von Petroläther als feines, weißes Pulver vom Schmp. 198—200° erhalten.

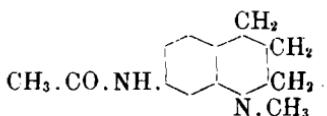
0.1788 g Sbst.: 11.3 ccm N (21°, 750 mm). — 0.1833 g Sbst.: 0.0625 g AgCl.

$C_{23}H_{21}O_3N_2Cl$. Ber. N 7.13, Cl 9.04.

Gef. » 7.09, » 8.45.

Für die Darstellung des Körpers wird es sich wohl vorteilhafter erweisen, das 2-Chlorpropyl-5-nitro-benzanilid (IIa) zu reduzieren und zu benzoylieren; der oben mitgeteilte Versuch ist mehr von theoretischem Interesse, denn er zeigt, bis zu wie hochmolekularen Chinolin-Abkömmlingen hinauf sich die Chlorphosphor-Aufspaltung anwenden läßt.

Wenn man das aus dem Königs-Freerschen Nitro-kairolin dargestellte 7-Amino-kairolin mit Essigsäureanhydrid behandelt, so erhält man das aus Alkohol gut krystallisierende Acetyl-derivat

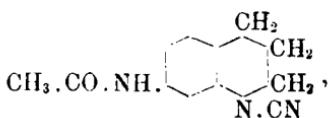


vom Schmp. 114°.

0.1003 g Sbst.: 12.4 ccm N (21°, 750 mm).

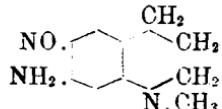
$C_{12}H_{16}N_2O$. Ber. N 13.73. Gef. N 13.81.

Schmilzt man es (im Schwefelsäurebad) und trägt etwa die gleiche Gewichtsmenge Bromcyan ein, so erfolgt lebhafte Reaktion. Man erwärmt noch 10 Minuten, setzt in der Kälte verdünnte Salzsäure zu, preßt das beim Reiben erstarrende Öl auf Ton und krystallisiert aus Äther, der es schwer löst, um. Es schmilzt bei 152°, besitzt die Zusammensetzung eines 1-Cyan-7-acetyl-amino-tetrahydro-chinolins,



($C_{12}H_{14}ON_3$. Ber. N 19.53. Gef. N 19.25) und liefert beim Verseifen reines *m*-Amino-tetrahydro-chinolin vom Schmp. 60°. Schon Königs und Feer war es aufgefallen, daß das Amino-kairolin beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung keinen Stickstoff entwickelt, sondern durch Austausch von Wasserstoff gegen NO eine beständige, schön krystallisierende Base liefert, die ihrer Ansicht nach den Diazokörpern nahesteht. Die Beobachtung, die wir nachgeprüft haben, ist ganz richtig, man wird aber nunmehr dem Versuch eine andre Deutung geben müssen: es scheint kaum zweifelhaft, daß das jetzt als *meta*-Verbindung erkannte Aminoproduct mit salpetriger Säure die bei *meta*-Diaminen

zuweilen beobachtete Nitrosierung erleidet, so daß in dem stickstoff-reicherem Amino-kairolin-Derivat die Verbindung



vorliegen dürfte. Wir werden sie von diesem Gesichtspunkt aus gelegentlich näher untersuchen.

V. 6-Nitro-dihydro-skatol.

Die Nitrierung des Dihydro-skatols führt unter genau denselben Bedingungen wie die des Tetrahydro-chinolins zu einer Nitroverbindung, die dasselbe Aussehen und dieselben Eigenschaften besitzt. Sie schmilzt bei 75°,

0.1624 g Sbst.: 23.4 ccm N (26°, 756 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.82,

liefert ein in Alkohol nicht ganz leicht lösliches Chlorhydrat vom Schmp. 192°, eine in Alkohol schwer lösliche, gelblich gefärbte Nitrosoverbindung (Schmp. 100°) und eine Benzoylverbindung, die in Alkohol leichter als das isomere Tetrahydro-chinolin-Derivat löslich ist und in schönen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 148° krystallisiert.

0.1381 g Sbst.: 12.5 ccm N (24°, 758 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. N 9.93. Gef. N 10.07.

Noch leichter löslich — im Vergleich zur Tetrahydro-chinolin-Reihe — ist das Chlorphosphor-Aufspaltungsprodukt: man erhält es nach dem Fällen mit Wasser als Öl, das nach ca. 48 Stunden ganz fest wird. Löst man es in wenig Alkohol und fällt durch Ätherzusatz einige dunkle Flocken aus, so erhält man es beim Verdunsten des Filtrats in Form einer bei 95° schmelzenden, aus verfilzten Nadeln bestehenden Krystallmasse (Ausbeute 75 %), die schon fast reines und wohl für die meisten weiteren Untersuchungen geeignetes 2- β -Chlor-isopropyl-5-nitro-benzanilid (Formel Va auf S. 3170) darstellt (Ber. Cl 11.15. Gef. Cl 10.4). Will man es vollends reinigen, so löst man es in Alkohol, setzt etwa das 10-fache Volumen Petroläther zu, schüttelt schnell, bis sich das Abgeschiedene an den Wandungen abgezettzt hat, gießt die klare Flüssigkeit ab und wiederholt die Prozedur, bis nur ein geringer dunkler Rückstand verbleibt. Die vereinigten gelblichen Abgüsse scheiden allmählich beim Stehen in der Kälte die reine, gechlort Verbindung als Haufwerk farbloser, bei 110° schmelzender Nadeln ab.

0.1289 g Sbst.: 10.3 ccm N (23°, 750 mm). — 0.1400 g Sbst.: 0.0632 g AgCl.

$C_{16}H_{15}N_2O_3Cl$. Ber. N 8.79, Cl 11.13.
Gef. » 8.84, » 11.17.

Erhitzt man das gechlorte Amid mit konzentrierter Salzsäure auf 125°, dampft den bräunlichen Rohrbinhalt ein und behandelt zur Entfernung der abgespaltenen Benzoësäure mit Alkohol und Äther, so erhält man auffallenderweise reines, bei 192° schmelzendes Nitro-dihydroskatol-Chlorhydrat:

0.1010 g Sbst.: 11.7 ccm N (20°, 752 mm).

$C_9H_{11}N_2O_2Cl$. Ber. N 13.05. Gef. N 13.04.

Offenbar findet in der Wärme, bevor noch die Verseifung einsetzen kann, der — unter diesen Bedingungen wohl kaum bisher beobachtete — Ringschluß unter Salzsäure-Abgabe statt. Daß unter diesen Umständen das Chlor nur in ganz minimalem Umfang imstande ist, sich mit Dimethylamin und andren Basen zu kondensieren, versteht sich von selber.

VI. 6-Nitro-dihydro-methylketol.

Ganz außerordentlich bequem im Vergleich zum Nitro-dihydroskatol und zum früher¹⁾ untersuchten Dihydro-methylketol gestaltet sich die Öffnung des Ringes und die Weiterverarbeitung des Aufspaltungsproduktes beim Nitro-dihydro-methylketol. Die Base selbst schmilzt allerdings etwas tiefer als die isomere Verbindung (bei 50°) und erstarrt daher langsamer.

0.1564 g Sbst.: 11.2 ccm N (22°, 750 mm).

$C_9H_{10}N_2O_2$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.96.

Für die Gewinnung der Benzoylverbindung, die sich sehr schwer in Alkohol löst und bei 137° schmilzt,

0.0968 g Sbst.: 8.6 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O_3$. Ber. N 9.93. Gef. N 10.05,

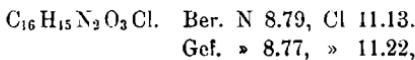
kann aber direkt das bei der Nitrierung erhaltene, mit Äther ausgezogene und noch halbfeste Rohprodukt verwendet werden. Das Chlorhydrat des Nitro-dihydro-methylketols schmilzt bei 200°, sintert aber schon vorher unter Salzsäure-Abgabe; die Nitrosoverbindung, die sich schwer in Alkohol löst, zeigt den Schmp. 103—104°.

2- β -Chlorpropyl-5-nitro-benzanilid (Formel VIa auf S. 3170) erhält man in einfachster Weise, wenn man das in fester Form entstehende Rohprodukt der Aufspaltung mit Chlorphosphor in heißem Alkohol löst und erkalten läßt. Es scheidet sich in farbloser Form in einer Ausbeute von 65 % ab, während das Filtrat durch vorsichtiges

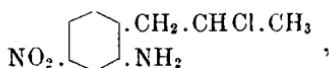
¹⁾ B. 37, 4581 [1904].

Verdünnen mit Wasser weitere 5—10 % liefert. Die Verbindung schmilzt bei 150°

0.1024 g Sbst.: 7.9 ccm N (18°, 752 mm). — 0.1627 g Sbst.: 0.0738 g AgCl.

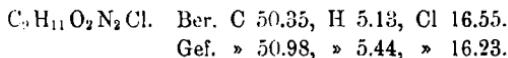


und geht beim Verseifen mit Salzsäure (6-stündiges Erhitzen nicht über 120°!) ohne Verharzung in 2- β -Chlorpropyl-5-nitroanilin.



über. Dieses wird mit Natriumcarbonat fest gefällt und durch Lösen in Äther, Ausfällen geringer dunkler Flocken mit Petroläther und Eindestillieren rein als gelbrote, bei 84° schmelzende Krystallmasse gewonnen.

0.1102 g Sbst.: 0.2060 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.1230 g Sbst.: 0.0805 g AgCl.



Demzufolge findet auch die Kondensation mit Basen gut statt: die Behandlung mit 33-prozentigem, alkoholischem Dimethylamin bei 100° (15 Stunden) führt, während nur ca. 40 % Ringschluß erleiden, mit 60 % Ausbeute zum 2- β -Dimethylaminopropyl-5-nitrobenzanilid, NO₂.C₆H₅(NH.CO.C₆H₅).CH₂.CH(CH₃).N(CH₃)₂, das in Alkohol schwer löslich ist und in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 122° krystallisiert.

0.0996 g Sbst.: 11.5 ccm N (19°, 752 mm).



Selbst das viel weniger leicht alkylierbare Piperidin vermag sich unter denselben Bedingungen in einem allerdings viermal geringeren Umfang zur analogen, bei 117° schmelzenden Piperidino-Verbindung, NO₂.C₆H₅(NH.CO.C₆H₅).CH₂.CH(CH₃).NC₅H₁₀, zu kondensieren.

0.1034 g Sbst.: 10.0 ccm N (18°, 758 mm).



Wir glauben daher, daß das Nitro-hydro-methylketol ein für die Synthese β -methylierter, fettaromatischer Verbindungen besonders geeignetes Ausgangsmaterial bilden wird.