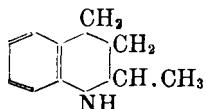


**10. J. v. Braun und L. Neumann:
Die Aufspaltung des hydrierten Indol- und Chinolinringes
durch Reduktion. IV. (Tetrahydro-chinaldin.)**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 16. November 1916.)

Die in der III. Abhandlung¹⁾ mitgeteilten Resultate zeigen, daß die Fähigkeit des quartären Hydroindol-chlormethylats, den Pyrrolring zwischen dem Stickstoff und der $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Ringkette unter Wasserstoffaufnahme aufzulösen, dann ganz besonders wächst, wenn an dem zum Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatom unter Aufnahme einer Methylgruppe eine Verzweigung auftritt: der Umfang dieser Reduktion steigt dann nämlich von 8 % beim Dihydroindol auf 40 % beim Dihydromethylketol. Beim Tetrahydrochinolin kann im Gegensatz zum Dihydroindol eine Wasserstoffaufnahme nach dieser Richtung überhaupt nicht wahrgenommen werden, denn es wird lediglich entweder eine der zwei *N*-Methylgruppen abgestoßen oder die Bindung zwischen dem Stickstoff und dem Benzolkern aufgelöst. Um nun die Frage zu beantworten, ob der sechsgliedrige Hydrochinolinring auch unter den hierfür günstigsten strukturellen Bedingungen imstande ist, die Bindung zwischen Stickstoff und der $-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ -Pyridinseitenkette aufzulösen, schien es uns geboten, das Tetrahydro-chinaldin:

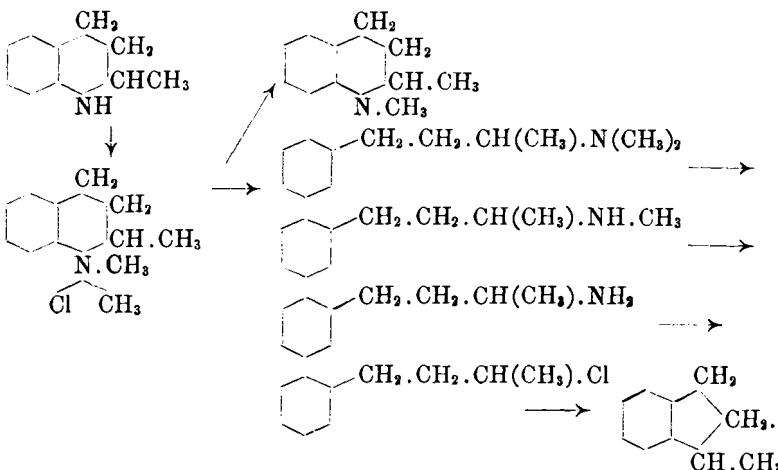


in den Kreis der Untersuchung zu ziehen: wenn überhaupt in der Chinolinreihe diese Art von Reduktion möglich ist, so mußte sie offenbar hier zutage treten.

Bei den Versuchen, die wir mit einer größeren Menge von quartärem Chinaldinchlormethylat und mit besonderer Sorgfalt ausführten, stellten wir nun fest, daß eine solche Reduktion sich auch nicht spurenweise bemerkbar macht, so daß zweifellos in dieser Hinsicht eine prinzipielle Verschiedenheit zwischen dem Indol- und dem Chinolinring besteht; außer *N*-Methyl-tetrahydrochinaldin wird bloß das γ -Dimethylaminobutyl-benzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$, gebildet, das wir, um seine Natur sicher festzustellen, bis zu dem bereits bekannten γ -Aminobutyl-benzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$, abbauten. Wir stellten schließlich noch aus letzterem das γ -Chlorbutyl-benzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, her, das unter dem Einfluß von Alumi-

¹⁾ B. 49, 2613 [1916].

numchlorid in (allerdings nicht ganz reines) α -Methyl-hydriden verwandelt werden konnte; durch diese Reihe von Reaktionen wird, wie leicht ersichtlich, eine glatte Eliminierung der Iminogruppe aus dem Tetrahydrochinaldin-Moleköl erreicht:



Experimentelles.

Die Verarbeitung größerer Mengen Chinaldin auf das quartäre Tetrahydrochinaldinjodmethyle lässt sich leicht und mit verhältnismäßig guter Ausbeute durchführen: aus je 300 g Chinaldin gewinnt man über das Chinaldinjodmethyle 225 g (= 75 %) reines N-Methyl-tetrahydrochinaldin vom Sdp. 144° bei 28 mm und daraus 410 g (= 96 %) reines Dimethyl-tetrahydrochinaldinjodid. Größer als in der Chinolinreihe ist die Ausbeute an dem Rohprodukt der Natrium-amalgam-Reduktion des zugehörigen Chlormethylats, denn sie erreicht 90 % (gegenüber 72 % beim Chinolin). Dieses Rohprodukt, welches in ziemlich weiten Grenzen (124—132° unter 19 mm) siedet und in äußerst intensiver Weise die Nitroso- und Malachitgrün-Färbung zeigt, enthält wie beim Chinolin, zu 40 % N-Methyl-tetrahydrochinaldin, das durch Formaldehyd in das nicht krystallisierende, nicht mit Wasserdampf flüchtige Diphenylmethan-Derivat verwandelt wird. Der in der Rohbase zu 60 % enthaltene, vom Formaldehyd nicht angreifbare Bestandteil, das

γ -Dimethylaminobutyl-benzol, C₆H₅.CH₂.CH₂.CH(CH₃).N(CH₃)₂, ist leicht flüchtig mit Wasserdampf, in Wasser etwas löslich, zeigt auch nicht spurenweise die Farbreaktionen der Rohbase, siedet unter 20 mm konstant bei 124—125° als wasserhelle, schwach basisch riechende Flüssigkeit und erweist sich als völlig einheitlich.

0.1510 g Sbst.: 0.4512 g CO₂, 0.1491 g H₂O. — 0.1277 g Sbst.: 8.9 ccm N (21°, 756 mm).

C₁₂H₁₉N. Ber. C 81.28, H 10.81, N 7.91.

Gef. » 81.49, » 11.05, » 7.90.

Das Chlorhydrat scheidet sich in Äther sofort fest ab, ist nicht hygroskopisch und schmilzt bei 127—129°.

0.1880 g Sbst.: 0.1262 g AgCl.

C₁₂H₂₀NC_l. Ber. Cl 16.60. Gef. Cl 16.61.

Das fleischrote Platinsalz krystallisiert aus Wasser in sternförmig gruppierten breiten Nadeln vom Schmp. 173°.

0.1299 g Sbst.: 0.0331 g Pt.

C₂₄H₄₀N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 25.54. Gef. Pt 25.48.

Das Pikrat stellt gelbe, in Alkohol nicht leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 113—114° dar.

0.1155 g Sbst.: 14.2 ccm N (20.5°, 756 mm).

C₁₈H₂₂O₇N₄. Ber. N 13.80. Gef. N 13.96.

Das Jodmethylat endlich bildet sich sehr energisch schon in der Kälte auf Zusatz von Jodmethyl, und zwar ist die Vereinigung der Komponenten nach kurzer Zeit vollständig. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 128°.

0.1578 g Sbst.: 0.1156 g AgJ.

C₁₃H₂₂NJ. Ber. J 39.81. Gef. J 39.59.

γ-Monomethylamino-butyl-benzol,
C₆H₅.CH₂.CH₂.CH(CH₃).NH.CH₃.

Die dimethylierte Base setzt sich in ätherischer Lösung sehr leicht und unter schwacher Erwärmung mit Bromcyan um. Es scheidet sich ein alsbald erstarrendes Öl ab, das sich nach dem Umlösen aus Alkohol-Äther stark hygroskopisch erweist (der bei etwa 142° liegende Schmelzpunkt konnte daher nicht ganz scharf bestimmt werden) und das die erwartete Zusammensetzung des Brommethylats der Ausgangsbase besitzt.

0.2006 g Sbst.: 0.1391 g AgBr.

C₁₃H₂₂NBr. Ber. Br 29.37. Gef. Br 29.51.

Das mit verdünnter Säure durchgeschüttelte ätherische Filtrat vom quartären Bromid liefert beim Destillieren einen ganz kleinen bromhaltigen Vorlauf (ca. 110° bei 24 mm), der nach den Erfahrungen über die Einwirkung von Bromcyan auf γ-Dimethylaminopropyl-benzol¹⁾ im wesentlichen aus dem Bromid, C₆H₅.CH₂.CH₂.CHBr.CH₃ [nebst CN.N(CH₃)₂], bestehen dürfte und als Hauptfraktion (77% der

¹⁾ J. v. Braun, B. 43, 4312 [1910].

angewandten Base) bei 188—189° das Cyanid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CN$, das noch ganz schwach bromhaltig ist.

0.1381 g Sbst.: 17.6 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{12}H_{16}N_2$. Ber. N 14.89. Gef. N 14.39.

Bei 8-stündigem Erwärmen mit der doppelten Gewichtsmenge konzentrierter Salzsäure auf 170° wird das Cyanid fast quantitativ zur sekundären, in der Überschrift genannten Base verseift, die in Wasser etwas löslich, mit Wasserdampf leicht flüchtig ist und unter 14 mm bei 112—114° siedet.

0.1384 g Sbst.: 0.3945 g CO_2 , 0.1255 g H_2O . — 0.1325 g Sbst.: 9.8 ccm N (20.7°, 753 mm).

$C_{11}H_{17}N$. Ber. C 80.91, H 10.51, N 8.59.

Gef. » 80.65, » 10.53, » 8.38.

Das Chlorhydrat krystallisiert aus Alkohol-Äther in sternförmig gruppierten, feinen Nadeln vom Schmp. 94—96°.

0.2164 g Sbst.: 0.1562 g $AgCl$.

$C_{11}H_{18}NCl$. Ber. Cl 17.76. Gef. Cl 17.86.

Das Platin-Salz stellt orangerote, in heißem Wasser etwas lösliche Nadeln dar vom Schmp. 169°.

0.1320 g Sbst.: 0.0351 g Pt.

$C_{22}H_{35}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 26.51. Gef. Pt 26.59.

Der Phenyl-thioharnstoff krystallisiert gut aus verdünntem Alkohol und schmilzt bei 103—104°,

0.1286 g Sbst.: 10.85 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{18}H_{22}N_2S$. Ber. N 9.39. Gef. N 9.51,

während sowohl der gewöhnliche Harnstoff, als auch die Benzoylverbindung und das Nitrosoderivat ölig sind.

γ -Aminobutyl-benzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$.

Wird das ölige, gut getrocknete Benzoyl-methylaminobutyl-benzol mit Phosphorpentachlorid unter schwachem Erwärmen verschmolzen und die verflüssigte Masse bis 115° bei gewöhnlichem Druck, von da ab im luftverdünnten Raum destilliert, so läßt sich erreichen, daß wenigstens ein Teil des primär gebildeten Amidchlorids, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5$, lediglich unter Chlormethyl-Abspaltung zerfällt (in $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N \cdot C(Cl) \cdot C_6H_5$), während der größere Teil völlig (in Chlormethyl, Benzonitril und γ -Chlorbutyl-benzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot Cl$) gespalten wird. Man destilliert unter 20 mm bis gegen 185°, wobei etwa 16% als dunkler Rückstand im Kolben zurückbleiben, gießt das Destillat in Eiswasser, treibt mit Wasserdampf Benzonitril und Phenylbutylchlorid ab, und erhält im Rückstand ein beim Erkalten erstarrendes Öl, dessen Menge etwa 7%.

der Ausgangsbase entspricht, und das sich als die dem oben erwähnten Imidchlorid entsprechende Benzamidoverbindung, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, erweist.

0.1486 g Sbst.: 0.4401 g CO_2 , 0.1036 g H_2O . — 0.1782 g Sbst.: 8.75 ccm N (20.5°, 754 mm).

$C_{11}H_{19}ON$. Ber. C 80.58, H 7.56, N 5.53.
Gef. » 80.77, » 7.80, » 5.56.

Die Verbindung schmilzt nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 108° und erweist sich identisch mit dem Benzoylderivat des γ -Aminobutylbenzols, das zum Vergleich nach Harries¹⁾ durch Reduktion des Benzalacetoxims, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot C_6H_5$, gewonnen wurde. Ebenso identisch erwies sich das Chlorhydrat der Base, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2 \cdot HCl$, das wir durch Verseifung der Benzoylgruppe erhielten und das den richtigen Schmp. 142° zeigte.

0.1383 g Sbst.: 0.1081 g $AgCl$.
 $C_{10}H_{16}NCl$. Ber. Cl 19.11. Gef. Cl 19.34.

γ -Chlorbutyl-benzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$.

Das durch vollständigen Zerfall des Amidchlorids entstehende sekundäre Phenylbutylchlorid ist eine etwas veränderliche Substanz, die leicht bei höherer Temperatur zur intramolekularen Abspaltung von Chlorwasserstoff neigt. Man kann sie selbstverständlich auch gewinnen, wenn man Benzoylaminobutyl-benzol der Destillation mit Chlorphosphor unterwirft, wobei man aber besser, ohne Rücksicht auf den dabei nicht ganz vollständigen Zerfall des primär gebildeten Imidchlorids, im Vakuum arbeitet. Der mit Wasserdampf flüchtige Teil des Reaktionsproduktes wird vom Benzonitril zweckmäßig nicht durch Erhitzen mit Salzsäure befreit (ein nicht unbedeutender Teil des neuen Chlorids zerstört sich dabei), sondern zur Entfernung des Nitrils mit Alkohol und Salzsäure in der Kälte behandelt²⁾. Beim Fraktionieren des in Äther löslichen Teils erhält man unterhalb von 110° (16 mm) einen chlorärmeren und kohlenstoffreicherem Vorlauf, der Permanganat in der Kälte momentan entfärbt und zweifellos das ungesättigte Butenylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, enthält. Die Hauptmenge siedet zwischen 113° und 116° und erweist sich als rein.

0.1714 g Sbst.: 0.4450 g CO_2 , 0.1232 g H_2O . — 0.1930 g Sbst.: 0.1670 g $AgCl$.

$C_{10}H_{13}Cl$. Ber. C 71.19, H 7.77, Cl 21.04.
Gef. » 70.81, » 8.04, » 21.41.

¹⁾ B. 36, 2999 [1903].

²⁾ Vergl. J. v. Braun und W. Sobbecki, B. 44, 1464 [1911].

Das neue Chlorid stellt eine farblose, angenehmer als das γ -Phenyl-propylchlorid riechende Flüssigkeit dar.

γ -Chlorbutyl-benzol und Aluminiumchlorid.

Gelegentlich der Untersuchung über das Verhalten der Homologen des Benzylchlorids gegen Aluminiumchlorid stellten J. v. Braun und H. Deutsch vor mehreren Jahren fest¹⁾), daß im Gegensatz zum Hydrozimtsäurechlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$, das mit 90 % Ausbeute α Hydrinden liefert, γ -Phenylpropylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$, mit gleichfalls γ -ständigem Chlor unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid zum größten Teil extramolekular Chlorwasserstoff abspaltet und nur zu 10 % in Hydrinden übergeht. Sie machten zugleich darauf aufmerksam, daß möglicherweise das Auftreten einer Doppelbindung oder von Seitenketten im Chlorpropyl-Rest die Reaktion wesentlich in die intramolekulare Bahn leiten könnten. Das ist, wie wir nunmehr am γ -Chlorbutyl-benzol feststellen konnten, tatsächlich der Fall. Das Chlorid setzt sich bei Gegenwart von Petroläther (fünffache Menge) leicht mit Aluminiumchlorid (gleiche Gewichtsmenge) um, und wenn man nach 4-stündigem gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade mit Eis zersetzt und mit Wasserdampf destilliert, verflüchtigen sich rund 80 % als chlorfreier, im wesentlichen zwischen 183° und 185° siedender Koblenwasserstoff. Die Verbindung erwies sich indessen nicht als ganz reines α -Methyl-hydrinden, $C_{10}H_{12}$, sondern enthielt noch eine wasserstoffreichere Beimischung.

0.1535 g Subst.: 0.5078 g CO_2 , 0.1355 g H_2O .

$C_{10}H_{12}$. Ber. C 90.84, H 9.16.

Gef. » 90.22, » 9.88.

$C_{10}H_{14}$. Ber. » 89.48, » 10.52.

Auch die Dichte (gefunden 0.934 bei 17.8°) erwies sich als in der Mitte zwischen Methylhydrinden (0.966)²⁾ und *n*-Butylbenzol, $C_{10}H_{14}$ (0.876), liegend. Es scheint also, daß unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids hier eine partielle Reduktion erfolgt, ähnlich der, die sich bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf δ -Chlorbutylbenzol³⁾ bemerkbar macht: nach Roths Feststellungen⁴⁾ sind hier dem Hauptprodukt der Reaktion, dem Tetrahydronaphthalin, bis zu 20 % *n*-Butylbenzol beigemengt.

¹⁾ B. 45, 1267 [1912]. ²⁾ vgl. die vorhergehende Abhandlung.

³⁾ J. v. Braun und H. Deutsch, l. c. ⁴⁾ A. 407, 159 [1915].