

0.1243 g Sbst.: 12.4 ccm N (14° , 746 mm).

$C_{14}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 11.4. Gef. N 11.65.

Die Reduktion mit Zinnchlorür führt zu der entsprechenden Aminoverbindung (XII.), die zunächst nach einem kleinen Vorlauf unter 18 mm bei $210-220^{\circ}$, bei zweitem Rektifizieren sehr konstant unter 24 mm bei $224-225^{\circ}$ siedet.

0.1592 g Sbst.: 0.4544 g CO_2 , 0.1286 g H_2O .

$C_{14}H_{20}N_2$. Ber. C 77.74, H 9.33.

Gef. » 77.87, » 9.04.

Das *m*-Amino-hexahydro-*N*-äthyl-carbazol stellt ein fast farbloses, sehr zähflüssiges Öl dar und zeigt alle den einfacheren *meta*-Diaminen der aromatischen Reihe zukommenden Farbenreaktionen.

Während das sekundäre Tetrahydro-carbazol und seine in beiden Kernen alkylierten Derivate sich durch Dehydrierung in Carbazol-Verbindungen zurückverwandeln lassen¹⁾, und dasselbe zweifellos auch bei den sekundären Hexahydro-Verbindungen der Fall sein wird, ist es weder beim *N*-Methyl-, noch beim *N*-Äthyl-hexahydro-carbazol möglich gewesen, den hydrierten Kern glatt zu dehydrieren. Es werden beim Überleiten über Bleioxyd-Bimsstein stets gleichzeitig die am Stickstoff befindlichen Alkylreste eliminiert und Carbazol als Reaktionsprodukt gebildet.

418. Julius v. Braun, Jon Seemann und Adam Schultze: Die relative Festigkeit cyclischer Basen, VII.: Substituierte Tetrahydro-chinolin-Ringe.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1922.)

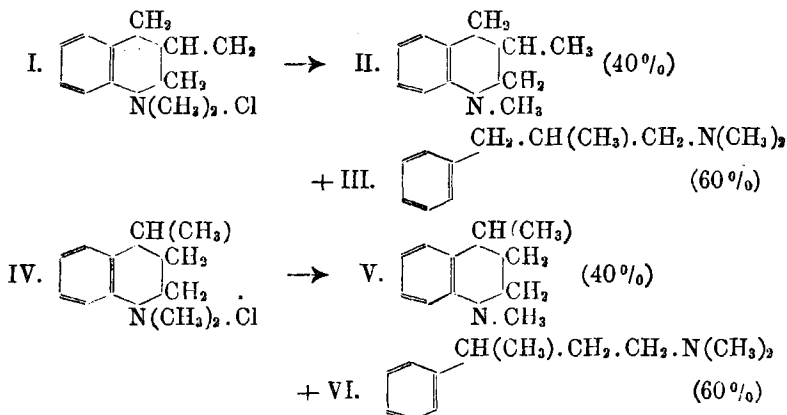
Bei der Anwendung der Natrium-amalgam-Methode war früher gefunden worden, daß die α -Methylierung des *Py*-Tetrahydro-chinolin-Ringes seine Festigkeit gegenüber der ringsprengenden Wasserstoff-Zufuhr nicht beeinflußt²⁾, während beim Dihydro-indol-Ring sich eine sehr starke Beeinflussung sowohl im Falle der α - als auch der β -Methylierung bemerkbar machte³⁾. Um einen noch genaueren Vergleich zwischen den beiden Ringsystemen zu ziehen, war es nötig, auch die β^1 - und

¹⁾ Borsche, A. 359, 49 [1907].

²⁾ J. v. Braun und L. Neumann, B. 50, 50 [1917].

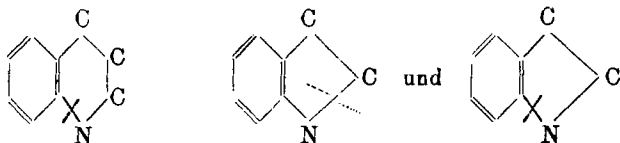
³⁾ J. v. Braun, K. Heider und L. Neumann, B. 49, 2613 [1916].

γ -Methylierung beim *Py*-Tetrahydro-chinolin zu berücksichtigen. Das haben wir durchgeführt und gefunden, daß in beiden Fällen der stickstoff-haltige Ring im selben Umfang (zu 60%) wie der Tetrahydro-chinolin- und der Tetrahydro-chinaldin-Ring gesprengt wird, und daß die Richtung der Ringsprengung (ausschließliche Bildung des fettaromatischen Amins) dieselbe ist:

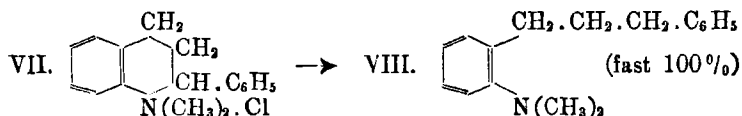


Die Verhältnisse in der Chinolin-Reihe liegen also im Vergleich zu den Verhältnissen in der Indol-Reihe ganz verblüffend einfach, und es ist höchstwahrscheinlich, daß auch höhere aliphatische Alkylreste in α -, β - und γ -Stellung zum Stickstoff im Tetrahydro-chinolin-Ring, wenn überhaupt, höchstens in ganz geringfügiger Weise die Festigkeit des Ringgefüges beeinflussen werden. Ganz anders muß die Sache bei der Substitution durch aromatische Reste liegen. Die Bindung des Stickstoffs in einem fett-aromatischen Rest ist im allgemeinen eine viel lockerere als in einem rein aliphatischen Rest, und zwar ist, wie übereinstimmend die Bromcyan-Versuche des einen von uns und die Reduktionsversuche von Emde gezeigt haben, die Lockerheit der Bindung am größten bei der Kombination $>\text{N}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$; sie nimmt ab (d. h. die Festigkeit der Bindung nimmt zu) bei $>\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$, und bei noch größerer Entfernung des Stickstoffs vom aromatischen Kern erlöscht dessen Einfluß ganz. Darauf ist es ja selbstverständlich zurückzuführen, daß während im hydrierten Chinolin nur die aromatische Stickstoff-Valenz gesprengt wird, in der Hydro-indol-Reihe im allgemeinen beide Ring-Valenzen nebeneinander gelöst zu werden pflegen¹⁾:

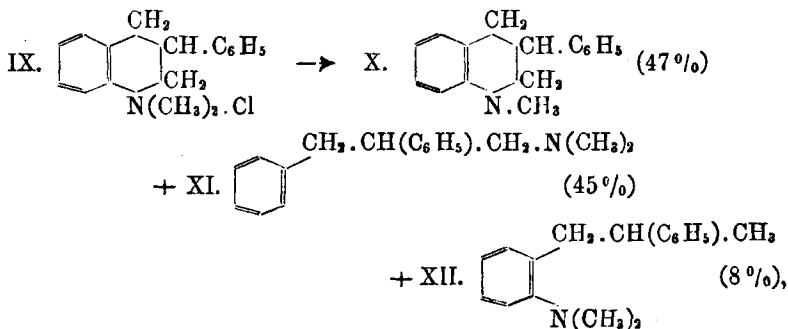
¹⁾ vergl. J. v. Braun, K. Heider und L. Neumann, B. 49, 2613 [1916].



Unter diesen Umständen ließ sich für den α -Phenyl- und den β -Phenyl-*Py*-tetrahydro-chinolin-Ring voraussagen, daß der erstere zum mindesten sehr weitgehend die nichtaromatische Ring-Valenz lösen, und daß beim zweiten der Umfang dieser Ring-Sprengung zwar nicht gleich Null sein, sich aber in bescheidenen Grenzen halten würde. Mit dieser Voraussicht stimmten unsere Versuche vollkommen überein. Die Verbindung VII. wird von Natrium-amalgam nach dem Schema:



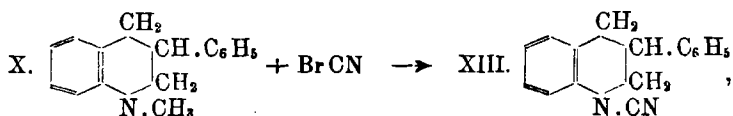
angegriffen, bei der Verbindung IX. dagegen ergibt sich folgendes Resultat der Einwirkung:



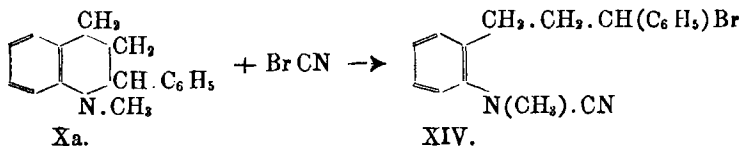
so daß hier beträchtlich die bisher nur in der Hydro-indol-Reihe beobachtete Art der Ringsprengung, die zu einer tertiären, offenen, *ortho*-substituierten, aromatischen Base führt, bewerkstelligt werden konnte. Bekanntlich hat Emde, dem man die erste Anwendung des Natrium-amalgams für Ringsprengungs-Versuche verdankt, ursprünglich diese Ringöffnung bei hydrierten Chinolinen irrthümlicherweise für die normale gehalten¹⁾: aus den vorhin mitgetheilten Überlegungen geht hervor, daß man ihr außer bei aromatisch substituierten Verbindungen vom Typus VII. und IX. sicher nie mehr begegnen wird.

¹⁾ A. 391, 88 [1912].

Wie sich weiter im Zusammenhang mit diesen Überlegungen erwarten ließ, ist auch das Verhalten der *N*-Alkylderivate des α - und des β -Phenyl-*Py*-tetrahydro-chinolins gegen Bromcyan ein verschiedenes. Während die *N*-Methylverbindung der β -Phenyl-Reihe (X.) glatt, wie Methyl-tetrahydro-chinolin, entmethyliert wird, ohne eine nachweisbare Ringöffnung zu erleiden:



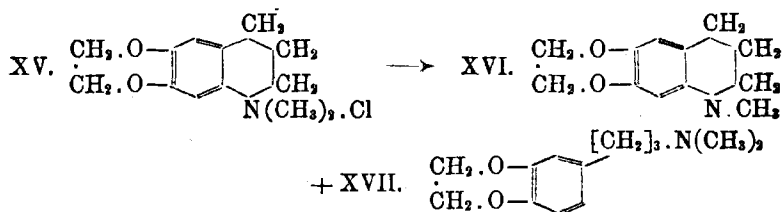
findet in der α -Reihe zu etwa 50% eine solche Ringöffnung statt:



Die Reduktionsspaltungsversuche in der Hydro-chinolin-Reihe haben wir schließlich noch auf ein Beispiel ausgedehnt, welches den ganzen Komplex von Fragen zu einem gewissen Abschluß bringt, zugleich aber ein neues Anwendungsgebiet erschließt.

Die Substitution im aromatischen Kern des *Py*-Tetrahydro-chinolins bedingt, so lange es sich um Alkylreste handelt, keinerlei Änderung im Verlauf der Reaktion. Von andersartigen Substituenten besitzen vor allem sauerstoff-haltige Reste eine Bedeutung, und die Frage war, wird sich ihr Einfluß geltend machen und wie? Zur Untersuchung dieser Frage griffen wir, um gleich den Benzolkern bei einer erheblicheren Belastung prüfen zu können, zum Komplex des durch die in einer vorhergehenden Mitteilung¹⁾ beschriebenen Versuche leicht zugänglich gemachten 6.7-Äthylendioxy-*Py*-tetrahydro-chinolins und fanden, daß eine Beeinflussung sich auch hier nicht bemerkbar macht: wie beim quartären Dimethyl-tetrahydro-chinoliniumchlorid entsteht auch beim quartären Chlorid zu 40% die methylierte tertiäre Ringbase (XVI.) und zu 60% die fettaromatische Phenoläther-base (XVII.):

¹⁾ B. 55, 3784 [1922].



Das ist aber deshalb von Bedeutung, weil dadurch ein neuer Weg gegeben ist, der in das Gebiet der Phenol-basen hineinführt und Vertreter dieser physiologisch so interessanten Körperklasse in großer Mannigfaltigkeit zugänglich machen dürfte.

Beschreibung der Versuche.

Der β -Methyl-Py-tetrahydro-chinolin-Ring.

Aus dem Jodmethylat des β -Methyl-chinolins erhält man bei der üblichen Reduktion mit Zinn und Salzsäure, die man zweckmäßig 2-mal wiederholt, zu 71% das *N*, β -Dimethyl-Py-tetrahydro-chinolin (II.) als fast farblose, unter 17 mm bei 130—132° siedende Flüssigkeit.

0.1370 g Sbst.: 0.4125 g CO₂, 0.1150 g H₂O. — 0.1660 g Sbst.: 12.9 ccm N (25°, 762 mm).

C₁₁H₁₅N. Ber. C 81.9, H 9.4, N 8.7.
Gef. » 82.1, » 9.4, » 8.7.

Das Chlorhydrat ist außerordentlich hygroskopisch, so daß der Schmp. nicht vollkommen scharf bestimmt werden konnte; wir fanden ihn um 110° liegend. Das Pikrat zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 131°; das Jodmethylat bildet sich sehr leicht, ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 204°.

0.1095 g Sbst.: 0.0994 g AgJ.

C₁₂H₁₈NJ. Ber. J 41.9. Gef. J 41.6.

Mit salpetriger Säure zeigt das *N*, β -Dimethyl-Py-tetrahydro-chinolin dieselbe intensive Färbung wie das Methyl-kairolin, die Malachitgrün-Reaktion ist ebenso stark.

Wenn man das dem Jodmethylat entsprechende quartäre Chlorid (I.) in der früher beschriebenen Weise in konzentrierter Lösung mit Natrium-amalgam reduziert, so erhält man ein in ziemlich weiten Grenzen (120—132° unter 15 mm) siedendes Produkt, dessen Zusammensetzung sehr deutlich auf ein Gemisch der beiden Verbindungen C₁₁H₁₅N und C₁₂H₁₈N hinweist, und welches sowohl die Nitrit- wie die Malachitgrün-Reaktion zeigt.

0.1892 g Sbst.: 0.5666 g CO₂, 0.17004 g H₂O. — 0.1781 g Sbst.: 12.7 ccm N (23°, 767 mm).

$C_{11}H_{15}N$. Ber. C 81.9, H 9.4, N 8.7.

Gef. » 81.7, » 10.1, » 8.3.

$C_{12}H_{19}N$. Ber. » 81.3, » 10.8, » 7.9.

Um das *N*, β -Dimethyl-*Py*-tetrahydro-chinolin wegzufangen, wurde — wie früher — in salzsaurer Lösung 16 Stdn. mit Formaldehyd erwärmt, alkalisch gemacht und die nicht mit dem Aldehyd in Reaktion getretene Komponente mit Wasserdampf abgeblasen. Sie stellt ein farbloses, unter 7 mm¹ bei 100—105°, unter gewöhnlichem Druck bei 221° siedendes Öl dar, welches wie beim fett-aromatischen Amin III. zu erwarten war, ausgesprochen basischen Geruch und keine der oben erwähnten Farbenreaktionen mehr zeigt. Die Ausbeute beträgt 60 % der Rohbase.

0.1600 g Sbst.: 0.4756 g CO_2 , 0.1565 g H_2O . — 0.1635 g Sbst.: 11.4 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{12}H_{19}N$. Ber. C 81.3, H 10.8, N 7.9.

Gef. » 81.8, » 10.7, » 8.1.

Das Chlorhydrat des Dimethyl- $[\beta$ -methyl- γ -phenyl-*n*-propyl]-amins zeigt den sehr niedrigen Schmp. 90° (ber. Cl 16.6, gef. Cl 16.9), das Pikrat, das sich gut aus Alkohol umkrystallisieren läßt, schmilzt auch bereits bei 87°, das sich lebhaft und schon in der Kälte in theoretischer Ausbeute bildende Jodmethylat bei 140°.

0.1536 g Sbst.: 0.1122 g AgJ.

$C_{13}H_{22}NJ$. Ber. J 39.8. Gef. J 39.5.

Der γ -Methyl-*Py*-tetrahydro-chinolin-Ring.

Das bereits bekannte *N*, γ -Dimethyl-*Py*-tetrahydro-chinolin (*N*-Methyl-*Py*-tetrahydro-lepidin) (V.) wurde durch Reduktion von Lepidin-Jodmethylat¹⁾ gewonnen und mit Jodmethyl $\frac{1}{2}$ Sde. im Rohr auf 100° erwärmt. Die Vereinigung ist dann eine vollständige. Das Jodmethylat zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 182°.

0.1980 g Sbst.: 0.1518 g AgJ.

$C_{12}H_{18}NJ$. Ber. J 41.9. Gef. J 41.5.

Die Reduktion des dem Jodmethylat entsprechenden Chlor-methylats (IV.) führt hier wiederum zu einem im Vakuum in ziemlich weiten Grenzen (90—120°) siedenden, sich schnell an der Luft färbenden Öl, das die Nitrit- und die Malachitgrün-Reaktion lebhaft zeigt und eine zwischen $C_{11}H_{15}N$ und $C_{12}H_{19}N$ liegende Zusammensetzung besitzt.

0.1835 g Sbst.: 0.5480 g CO_2 , 0.1624 g H_2O . — 0.1510 g Sbst.: 10.7 ccm N (22°, 760 mm).

¹⁾ Knorr und Klotz, B. 19, 3300 [1886].

$C_{11}H_{15}N$. Ber. C 81.9, H 9.4, N 8.7.

Gef. » 81.5, » 9.9, » 8.2.

$C_{12}H_{19}N$. Ber. » 81.3, » 10.8, » 7.9.

Nach der Behandlung mit Formaldehyd wird — wiederum in einer Ausbeute von 60% der Gesamtbasis — ein mit Wasserdampf flüchtiges Amin (VI.) erhalten, das unter 7 mm bei 112–115° siedet, die Färbungen nicht mehr zeigt und der Formel $C_{12}H_{19}N$ entspricht.

0.1692 g Sbst.: 0.5030 g CO_2 , 0.1595 g H_2O . — 0.1688 g Sbst.: 11.9 ccn N (23°, 763 mm).

$C_{12}H_{19}N$. Ber. C 81.3, H 10.8, N 7.9.

Gef. » 81.1, » 10.6, » 8.2.

Das Chlorhydrat und Pikrat besitzen auch — wie in der β -Reihe — verhältnismäßig tiefe Schmelzpunkte (100°, resp. 98°), das sich restlos schon in der Kälte bildende Jodmethylat schmilzt bei 125°.

0.1525 g Sbst.: 0.1112 g AgJ.

$C_{13}H_{22}NJ$. Ber. J 39.8. Gef. J 39.4.

Der α -Phenyl-*Py*-tetrahydro-chinolin-Ring.

Das α -Phenyl-*Py*-tetrahydro-chinolin, dessen Darstellung auf dem Wege der katalytischen Hydrierung in der voranstehenden Abhandlung beschrieben worden ist, wird verhältnismäßig schwer erschöpfend methyliert, so daß wenn man es mit 10-proz. wäßrigem Alkali (1 Mol.) und etwas mehr als 2 Mol. Methyljodid auf dem Wasserbade erwärmt, auch nach 24 Stdn. die Reaktion im wesentlichen nur bis zur Bildung des tertiären *N*-Methylderivats fortgeschritten ist. Man kühlt ab, macht noch stärker alkalisch, saugt den festen Klumpen über Seide ab, trocknet und zieht erschöpfend mit Äther aus. Während nur eine relativ kleine Menge (13%) des quartären Jodids zurückbleibt, das sich schwer in Wasser, sehr schwer in Alkohol löst und nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 185° zeigt:

0.2046 g Sbst.: 0.1301 g AgJ.

$C_{17}H_{20}NJ$. Ber. J 34.76. Gef. J 34.36,

erweist sich das in Äther Gehende als reines *N*-Methylderivat des α -Phenyl-*Py*-tetrahydro-chinolins. Es destilliert unter 14 mm unzersetzt bei 188–192° und erstarrt in der Vorlage momentan zu einer farblosen, bei 101° schmelzenden Krystallmasse.

0.1480 g Sbst.: 0.4678 g CO_2 , 0.1049 g H_2O .

$C_{16}H_{17}N$. Ber. C 86.10, H 7.63.

Gef. » 86.23, » 7.93.

Die neue Base ist — im Gegensatz zum sekundären α -Phenyl-*Py*-tetrahydro-chinolin — ungemein krystallisationsfreudig; in Äther

und in Alkohol löst sie sich nicht leicht. Auch die Vereinigung mit Jodmethyl findet — wie aus dem Vorhergehenden zu erwarten war, erst bei längerem Erwärmen statt.

Das Chlorhydrat (Schmp. 157°) ist in kaltem Wasser und kaltem Alkohol mäßig löslich, das zugehörige Platinsalz läßt sich gut aus verd. Salzsäure umkrystallisieren und schmilzt dann bei 172°. Beim Versetzen der schwefelsauren Lösung der Base mit Natriumnitrit, wobei schon der erste Tropfen die bekannte rotgelbe Färbung verursacht, Zusatz von Soda, Ausäthern und Verdunsten des Äthers erhält man die Nitrosoverbindung in fester Form. Nach dem Zerreiben mit Petroläther stellt sie ein mikroskopisches, grünes, in Alkohol und Chloroform leicht, in Äther und Petroläther schwer lösliches Pulver vom Schmp. 75° dar.

0.1295 g Subst.: 12.3 ccm N (18.5°, 762 mm).

$C_{16}H_{16}ON_2$. Ber. N 11.08. Gef. N 10.90.

Auch mit Formaldehyd (0.5 Mol.) in salzsaurer Lösung läßt sich die Kondensation zu einem festen Diphenyl-methan-Derivat durchführen. Man kann es fassen, wenn man nach 12-stündigem Erwärmen alkalisch macht, ausäthert — wobei viel Äther angewandt werden muß — und im Vakuum vorsichtig bis 20° erwärmt, wobei einige Tropfen weggehen. Der Rückstand erstarrt glasig und läßt sich zu einem feinen Pulver zerdrücken, das außer in Äther auch in Alkohol schwer löslich ist, etwas unter 60° sintert und bei 60° schmilzt.

0.1320 g Subst.: 0.4172 g CO_2 , 0.0923 g H_2O .

$C_{33}H_{34}N_2$. Ber. C 86.41, H 7.48.

Gef. » 86.22, » 7.8.

Mit Oxydationsmitteln findet momentan tiefe Blaufärbung statt.

Das dem quartären Jodid entsprechende Chlorid (VII.) — dessen Platinsalz orange gefärbte Kryställchen vom Schmp. 203° darstellt — liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in quantitativer Ausbeute eine flüssige Base, die unter 13 mm bei 175—188° (Hauptmenge bis 180°) siedet, nur ganz schwach die Nitrit- und Malachitgrün-Reaktion zeigt und sich in der Zusammensetzung sehr stark dem Produkt der Ringöffnung $C_{17}H_{21}N$ nähert:

0.1369 g Subst.: 0.4304 g CO_2 , 0.1099 g H_2O .

$C_{16}H_{17}N$. Ber. C 86.10, H 7.62.

Gef. » 85.77, » 8.98.

$C_{17}H_{21}N$. Ber. » 85.36, » 8.80.

In der Tat, wenn man sie in der beschriebenen Weise mit Formaldehyd behandelt, so erhält man nur einen winzigen nicht destillierbaren Teil. Fast alles geht unter 10 mm bei 175—178° über und erweist sich als rein und einheitlich.

0.1008 g Subst.: 0.3162 g CO_2 , 0.0822 g H_2O .

$C_{17}H_{21}N$. Ber. C 85.36, H 8.80.

Gef. » 85.58, » 9.12.

Das Pikrat, das sich in Äther nur langsam abscheidet, stellt goldgelbe, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 110° dar; das dem öligen Chlorhydrat entsprechende Platinsalz ist ein in Wasser schwer lösliches, feines, gelbbraunes Pulver und schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei 170° .

0.1567 g Sbst.: 0.0341 g Pt.

$C_{34}H_{44}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 21.98. Gef. Pt 21.76.

Mit Jodmethyl konnte weder in der Kälte noch bei Erwärmen auf 50° eine merkliche Vereinigung erzielt werden; das beweist, daß der basische Komplex gemäß der Formel VIII. aromatisch gebunden und sterisch behindert ist, und daß nicht die Bildung der isomeren Base $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(CH_3)_2$ stattgefunden hat.

Läßt man Bromcyan auf schwach siedendem Wasserbade auf das *N*-Methyl- α -phenyl-*Py*-tetrahydro-chinolin einwirken, so erhält man eine bräunlichgrüne, in Äther ziemlich vollständig lösliche Flüssigkeit, der mit verd. Säure etwas unveränderte Ausgangsbasis entzogen werden kann. Der in Säure unlösliche Teil ist stark bromhaltig und, da gebromte Cyan-amide erfahrungsgemäß sich nicht destillieren und nur in den seltensten Fällen durch Krystallisation reinigen lassen, wurde er direkt mit etwas überschüssigem Piperidin eine Stunde erwärmt und dann angesäuert. Säure-unlöslich blieb ein Teil, der im Vakuum um 218° siedete, nach dem Erkalten zu einer unscharf schmelzenden Masse erstarrte und dessen Analysen darauf hinweisen, daß er durch bromierende Wirkung des Bromcyans auf das *N*-Methyl- α -phenyl-*Py*-tetrahydro-chinolin entstanden ist; damit würde die geringe Basizität in Einklang stehen.

Der saure Auszug lieferte nach dem Alkalischemachen und Abtreiben des Piperidins mit Dampf eine feste, amorphe Basis, die bromfrei war und sich leicht mit Jodmethyl vereinigte. Dieses — nach dem Zerreiben mit Äther ein bräunliches, mikrokristallinisches Pulver, das, ohne scharf zu schmelzen, von 60° ab Jodmethyl abspaltete — zeigte bei der Analyse, daß in dem Umsetzungsprodukt tatsächlich eine Verbindung von der Zusammensetzung XIV. vorliegen mußte, in der das Halogen durch den Rest des Piperidins ersetzt worden war.

0.1810 g Sbst.: 14 ccm N (19° , 740 mm). — 0.2542 g Sbst.: 0.1273 g AgJ.

$C_{23}H_{30}N_3J$. Ber. N 8.84, J 26.70.

Gef. » 8.61, » 27.07.

Die Ausbeute entspricht der Hälfte des angewandten methylierten Amins, so daß die Ring-Sprengung mit Bromcyan mindestens den Betrag von 50% erreicht; wahrscheinlich ist er größer, falls nämlich der vorhin erwähnte säure-unlösliche Teil tatsächlich durch Bromierung zustande gekommen sein sollte.

Wie in der Hydro-indol-Reihe die Hofmannsche Ring-Spaltung auch nicht spurenweise eintritt, obwohl durch Bromcyan und Natrium-amalgam eine Ring-Öffnung erzielt werden kann, so erweist sich auch in der α -Phenyl-Py-tetrahydro-chinolin-Reihe das dem Chlorid VII. entsprechende Hydroxyd als Analogon des Dimethyl-dihydro-indolium- und des Dimethyl-tetrahydro-chinolinium-hydroxyds: wenn man das Chlorid mit Silberoxyd umsetzt, filtriert, eindampft und den zähen Rückstand im Vakuum destilliert, so verflüchtigt sich in quantitativer Ausbeute das tertiäre ringförmige *N*-methylierte Amin, so daß also auch hier die Dissoziation lediglich zu einer Abstoßung von Methylalkohol führt.

Der β -Phenyl-Py-tetrahydro-chinolin-Ring.

Das gleichfalls in einer der vorhergehenden Mitteilungen beschriebene β -Phenyl-Py-tetrahydro-chinolin verhält sich bei der erschöpfenden Methylierung anders als die α -Verbindung: unter den dort beschriebenen Bedingungen geht es quantitativ über in das quartäre Jodmethylat, das sich schon nach 2 Stdn. restlos bildet und als krystalliner Kuchen am Boden des Kolbens absetzt. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 172°.

0.1592 g Sbst.: 0.1015 g AgJ.

$C_{17}H_{20}N_2$. Ber. J 34.76. Gef. J 34.46.

Bei der Trockendestillation im Vakuum spaltet sich Jodmethyl ab, und es destilliert das in der Vorlage bald erstarrende *N*-Methyl- β -phenyl-Py-tetrahydro-chinolin, das nach dem Herauslösen mit Äther beim nochmaligen Destillieren unter 12 mm zwischen 195° und 202° siedet. Es ist in Alkohol und Äther sehr leicht löslich und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 42°.

0.1338 g Sbst.: 0.4230 g CO_2 , 0.0952 g H_2O .

$C_{16}H_{17}N$. Ber. C 86.10, H 7.63.

Gef. » 86.25, » 7.96.

Das Pikrat stellt goldgelbe, in Alkohol schwer lösliche Krystalle vom Schmp. 178° dar, das Chlorhydrat ist, ganz im Gegensatz zur α -Reihe, ölig, liefert aber ein aus verd. Salzsäure gut krystallisierendes Platinsalz vom Schmp. 192°. Genau so leicht, wie in der α -Reihe, läßt sich auch die Nitrosoverbindung fassen, welche — nicht völlig scharf — bei 105° schmilzt:

0.1192 g Sbst.: 11.4 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{16}H_{16}ON_2$. Ber. N 11.08. Gef. N 10.86.

und ganz besonders gut läßt sich das mit Formaldehyd entstehende Diphenyl-methan-Derivat isolieren. Es ist fest, läßt sich gut aus Alkohol, worin es ebenso wie in Äther schwer löslich ist, umkrystallisieren und zeigt dann den Schmp. 92°.

0.1357 g Sbst.: 0.4285 g CO_2 , 0.0935 g H_2O .

$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_2$. Ber. C 86.41, H 7.48.

Gef. » 86.15, » 7.71.

Mit Oxydationsmitteln färbt es sich intensiv blau, mit Salzsäure liefert es ein sehr schwer lösliches Chlorhydrat.

Wenn man das vorhin beschriebene quartäre Jodmethylat in das Chlorid verwandelt — es wurde durch das in Wasser schwer lösliche Platinsalz vom Schmp. 204° charakterisiert — und Natrium-amalgam zur Einwirkung bringt, so erhält man in quantitativer Ausbeute ein basisches Produkt, das unter 12 mm in den Grenzen 160 — 200° siedet, im Gegensatz zu dem Befund in der α -Reihe lebhaftes Nitrit- und Malachitgrün-Reaktion zeigt und bei der Kondensation mit Formaldehyd in der Tat in erheblichem Umfang verändert wird. Vom Einwirkungsprodukt verflüchtigt sich beim Überdestillieren im Vakuum (und zwar zwischen 160° und 180°) nur etwas mehr als die Hälfte (A). Der Rückstand wird fest, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 92° und erweist sich identisch mit dem vorhin beschriebenen Diphenyl-methan-Produkt.

Das Destillat A, welches flüssig bleibt, und beim nochmaligen Destillieren zwischen 165° und 175° unter 10 mm übergeht, zeigt keine Nitrit- und Malachitgrün-Reaktion mehr und besitzt die Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}$.

0.1412 g Sbst.: 0.4427 g CO_2 , 0.1128 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}$. Ber. C 85.36, H 8.80.

Gef. » 85.53, » 8.94.

Es stellt, wie die Untersuchung der Derivate zeigte, ein Gemisch dar, das mit Hilfe der Jodmethyl-Einwirkung getrennt werden kann. Wenn man es nämlich in 50-proz. ätherischer Lösung mit Jodmethyl zusammenbringt, so beginnt sehr bald eine Krystallabscheidung (B). Saugt man nach 24 Stdn. den voluminösen Krystallbrei ab und läßt das Filtrat nochmals mit Jodmethyl stehen, so erfolgt keine Trübung mehr. Nach dem Verjagen des Äthers und Jodmethyls hinterbleibt in ganz geringer Menge (8% des Rohproduktes der Reduktion) eine flüssige Base, deren Quantität eine Reinigung durch Destillation nicht zuließ, deren Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}$ aber aus der Analyse der Salze folgt.

Das Pikrat ist fest und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 166 — 167° .

0.2566 g Sbst.: 27 ccm N (17° , 754 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_7$. Ber. N 11.97. Gef. N 11.94.

Das Chlorhydrat ist ölig, liefert aber ein festes, scharf bei 181° schmelzendes Platinsalz.

0.1031 g Sbst.: 0.1788 g CO₂, 0.0522 g Pt. — 0.1206 g Sbst.: 0.0262 g Pt.
 C₃₆H₄₈N₂Cl₆Pt. Ber. C 47.15, H 5.28, Pt 21.98.
 Gef. » 47.31, » 5.64, » 21.73.

Die Base ist zweifellos als das durch den β -Phenylpropylrest *ortho*-substituierte *N*-Dimethyl-anilin (XII.) aufzufassen.

Das Jodmethylat B, dessen Menge fast der Hälfte (45%) der Rohbase entspricht, ist so hygroskopisch, daß eine Schmelzpunkts-Bestimmung gar nicht ausführbar war. Zur Analyse wurde es mit Chlorsilber umgesetzt und dann an Goldchlorid und Platinchlorid gebunden. Das Goldsalz krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 164°.

0.1875 g Sbst.: 0.0619 g Au.

C₁₈H₂₄NCl₄Au. Ber. Au 33.28. Gef. Au 33.01.

Das Platinsalz stellt ein fahlgelbes, mikrokristallines Pulver vom Schmp. 236° dar.

0.0911 g Sbst.: 0.0191 g Pt.

C₃₆H₄₈N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 21.33. Gef. Pt 21.08.

Dem Jodmethylat B kommt demnach die Zusammensetzung C₁₈H₂₄NJ und der ihm zugrunde liegenden Base die Formel C₁₇H₂₁N zu; aus der Leichtigkeit der Jodmethylat-Bildung folgt, daß der Stickstoff aliphatisch gebunden sein muß, was nur die Formel XI. zum Ausdruck bringt. Mit dieser Formulierung stimmt das Verhalten des dem Jodid entsprechenden quartären Hydroxyds überein. Dampft man die wäßrige Lösung des Hydroxyds ein und destilliert den Rückstand im Vakuum, so geht unter Wasser-Abspaltung bei 140—143° ein Öl über, welches die erwartete Zusammensetzung des α -Benzyl-styrols, C₆H₅.C(CH₂.C₆H₅):CH₂, besitzt.

0.1861 g Sbst.: 0.6354 g CO₂, 0.1251 g H₂O.

C₁₅H₁₄. Ber. C 92.79, H 7.21.

Gef. » 93.00, » 7.51.

Für die Dichte fanden wir $d_4^{20} = 1.0143$, für die Lichtbrechung $n_D^{20} = 1.5903$, woraus sich M_D zu 64.64 ergibt, während sich für die Formel C₁₅H₁₄ $\overline{7}$ 63.80 berechnet; die Differenz ist durch das Styrol-Inkrement bedingt¹⁾.

1) Mit Rücksicht darauf, daß aus dem [γ -Phenyl-*n*-propyl]-trimethylammoniumhydroxyd, C₆H₅.CH₂.CH₂.CH₂.N(CH₃)₃.OH, bei der Destillation an Stelle des Allyl-benzols C₆H₅.CH₂.CH:CH₂, das Propenyl-benzol, C₆H₅.CH:CH.CH₂, gebildet wird (Tafel und Senfter, B. 27, 2313 [1894]; v. Braun, A. 382, 1 [1911]), ist es nicht ausgeschlossen, daß der Kohlenwasserstoff C₁₅H₁₄ das aus dem α -Benzyl-styrol, C₆H₅.CH₂.C(C₆H₅):CH₂, durch Verschiebung der Doppelbindung entstandene symmetrischer gebaute α -Methyl-stilben, C₆H₅.CH:C(CH₃).C₆H₅, darstellt; für wahrscheinlich halten wir dies aber nicht, da die Isomerisierung

Brom (2 Atome) wird von dem α -Benzyl-styrol glatt verschluckt; arbeitet man in Schwefelkohlenstoff-Lösung, so bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels das Dibromid als farblose Krystallmasse zurück, die sich schwer in Alkohol löst und bei 98° schmilzt.

0.1049 g Sbst.: 0.1107 g AgBr.

$C_{15}H_{14}Br_2$. Ber. Br 45.15. Gef. Br 44.91.

Wird das *N*-Methyl- β -phenyl-*Py*-tetrahydro-chinolin etwa 1 Stde. mit der gleichen Gewichtsmenge Bromcyan auf dem Wasserbad erwärmt, und die Reaktionsmasse mit Äther versetzt, so fällt in einer 10% der Base entsprechenden Menge das noch etwas klebrige Brommethylat aus. Es wurde in Wasser gelöst, filtriert, mit Chlorsilber umgesetzt und in das vorhin erwähnte Platinsalz vom Schmp. 203° verwandelt. Das ätherische Filtrat hinterläßt nach dem Ausschütteln mit verd. Säure einen festen, halogen-freien Körper, der nach dem Zerreiben mit wenig Äther bei 78° schmilzt und das der Methylbase entsprechende *N*-Cyanid darstellt.

0.0882 g Sbst.: 9 ccm N (19°, 765 mm).

$C_{16}H_{14}N_2$. Ber. N 11.69. Gef. N 11.77.

Im Gegensatz zur α -phenylierten Base erleidet also die β -phenylierte mit Bromcyan auch nicht spurenweise eine Ringöffnung.

Der 6.7-Äthylendioxy-*Py*-tetrahydro-chinolin-Ring.

Da bei der Reduktion der quartären Verbindung XV. von vornherein mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Bildung der tertiären Base XVI. erwartet werden konnte, stellten wir sie zunächst zum Vergleich dar und zwar auf dem gewöhnlichen Wege der Reduktion des 6.7-Äthylendioxy-chinolin-jodmethylats. Das Jodmethylat selber bildet sich leicht und quantitativ, ist in Alkohol nicht leicht löslich und schmilzt bei 270°.

0.2163 g Sbst.: 0.1522 g AgI.

$C_{12}H_{12}O_2NJ$. Ber. J 38.56. Gef. J 38.56.

Wenn man es in der üblichen Weise mit Zinn und Salzsäure (2-mal hintereinander) reduziert, alkalisch macht, ausäthert und fraktioniert, so verflüchtigt sich die Methylbase unter 8 mm bei 165—170° als ganz schwach gefärbtes Öl, das bald erstarrt. Aus eiskaltem Alkohol krystallisiert sie in farblosen Blättchen vom Schmp. 53° die sich an der Luft nach einigen Tagen rötlich färben.

des Allyl-benzols offenbar durch das Bestreben bedingt wird, die Doppelbindung in Nachbarschaft zum aromatischen Kern zu legen, diese Lage aber im α -Benzyl-styrol bereits vorliegt.

0.1500 g Sbst.: 0.3848 g CO_2 , 0.0971 g H_2O . — 0.1767 g Sbst.: 10.8 ccm N (22°, 753 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Ber. C 70.20, H 7.38, N 6.83.
Gef. » 69.99, » 7.21, » 7.00.

Die Ausbeute beträgt nur 45 %.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 203°, das in Alkohol nicht leicht lösliche Pikrat bei 170°, das in Alkohol gleichfalls nicht leicht lösliche Jodmethylat, das sich mit der weiter unten beschriebenen quartären Verbindung identisch erweist, bei 220°.

In pharmakologischer Beziehung zeichnet sich die Base ganz ähnlich wie das entsprechende sekundäre Amin¹⁾ durch nur geringe antipyretische Wirkung aus, ist aber hochgradig giftig.

Bequemer als über das Jodmethylat des Äthylendioxy-chinolins kommt man zu dem dem quartären Chlorid XV. entsprechenden Jodid über das katalytisch so bequem zugängliche 6.7-Äthylendioxy-Py-tetrahydro-chinolin. Wenn man es in der üblichen Weise erschöpfend methyliert, so bildet sich die quartäre Verbindung in fast theoretischer Ausbeute und kann wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht rein gefaßt werden (Schmp. 220°; vergl. oben).

0.1765 g Sbst.: 0.1186 g AgJ.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N J}$. Ber. J 36.56. Gef. J 36.32.

Nach der Umwandlung in das Chlorid und der Reduktion mit Natrium-amalgam erhält man in 90 % Ausbeute ein basisch riechendes Öl, das unter 7 mm Druck bei 160—170° siedet und eine zwischen $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ und $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ liegende Zusammensetzung besitzt.

0.2342 g Sbst.: 0.6068 g CO_2 , 0.1715 g H_2O . — 0.1876 g Sbst.: 8.4 ccm N (21°, 756 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Ber. C 70.20, H 7.38, N 6.83.
Gef. » 70.68, » 8.19, » 6.13.
 $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Ber. » 70.55, » 8.66, » 6.33.

Um die beiden in dem Gemisch vermutlich enthaltenen Bestandteile von einander zu trennen, konnten die bisher in ähnlichen Fällen angewandten Methoden (*p*-Nitrosierung, Behandlung mit $\frac{1}{2}$ Mol. Formaldehyd) wegen der Besetzung des zum N *para*-ständigen Wasserstoffatoms im Benzolkern nicht benutzt werden. Wir versuchten zuerst, durch längeres Erwärmen mit Salzsäure und viel überschüssigem Formalin in *ortho*-Stellung zum Stickstoff im Methyl-tetrahydro-äthylendioxy-chinolin den Rest — CH_2OH einzuführen, ganz ähnlich wie dies z. B. beim 6-Methyl- und 6-Chlor-N-

¹⁾ Sonn u. Benirschke, B. 51, 1730 [1921].

methyl-tetrahydro-chinolin gelingt¹⁾. Leider zeigte sich, daß auch dieser Weg nicht gangbar ist, da — offenbar wegen der Anwesenheit des sauerstoff-haltigen Restes — eine zu umfangreiche Verharzung eintritt. Schließlich fanden wir aber, daß eine sorgfältig durchgeführte fraktionierte Destillation zum Ziele führt. Man kann die Rohbase in zwei Teile zerlegen: einen bei 162—164° (7 mm) siedenden, dessen Menge 60 % und einen um 168° siedenden, dessen Menge 40 % beträgt. Der letztere erstarrt beim Abkühlen, schmilzt dann wie *N*-Methyl-6.7-äthylendioxy-*Py*-tetrahydro-chinolin (XVI.) bei 53° und wurde damit durch das salzsaure und pikrinsaure Salz identifiziert.

Der niedrig siedende Teil, der ausgesprochen aliphatisch-basischen Geruch zeigt, bleibt auch beim Abkühlen flüssig und besitzt recht genau die Zusammensetzung des Aufspaltungsproduktes $C_{13}H_{19}NO_2$:

0.1630 g Sbst.: 0.4229 g CO_2 . 0.1208 g H_2O . — 0.1685 g Sbst.: 9.05 ccn N (21°, 764 mm).

$C_{13}H_{19}O_2N$. Ber. C 70.55, H 8.66, N 6.33.

Gef. » 70.78, » 8.29, » 6.21.

Daß darin der Stickstoff in fettaromatischer Form gebunden ist, folgt aus der Leichtigkeit, mit der sich das Jodmethylat selbst in ätherischer Verdünnung bildet. Es schmilzt bei 165°.

0.1995 g Sbst.: 0.1298 g AgJ.

$C_{14}H_{22}O_2NJ$. Ber. J 34.95. Gef. J 35.17.

Das Pikrat des [γ -(Äthylendioxy-3.4-phenyl)-*n*-propyl]-dimethyl-amins (XVII.) schmilzt bei 167°, das Chlorhydrat bei 169°.

0.1578 g Sbst.: 0.0871 g AgCl.

$C_{13}H_{20}O_2NCl$. Ber. Cl 13.76. Gef. Cl 13.60.

Es ist mit Sicherheit zu erwarten, daß auf demselben Wege auch zahlreiche andere, sauerstoff-haltige fett-aromatische Amine sich werden gewinnen lassen.

¹⁾ J. v. Braun, B. 49, 1101 [1916].