

**199. Julius v. Braun, Walter Gmelin und Adam Schultheiss:  
Über Bz-Tetrahydro-chinoline und ihre Derivate (II.).**

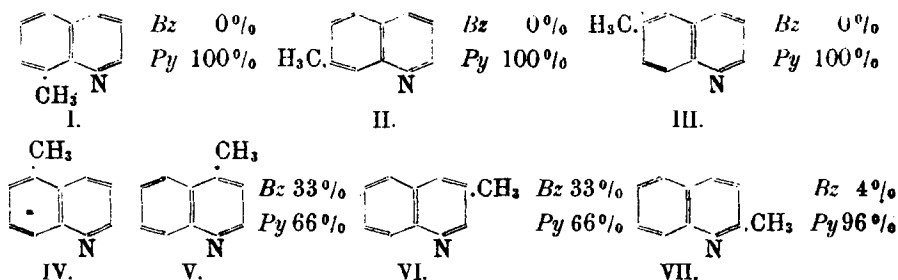
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. April 1923.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> haben wir mitgeteilt, daß, während das Chinolin, wenn man ihm auf katalytischem Wege vier Atome Wasserstoff zuführt, ausschließlich das längst bekannte, in der Pyridin-Hälfte hydrierte Tetrahydro-chinolin liefert, einige seiner Derivate in überraschend großem Umfang vier Wasserstoffatome in der Benzol-Hälfte aufnehmen und in die nach zahlreichen Richtungen interessanten, dem Pyridin-Typus angehörenden Bz-Tetrahydro-chinoline übergehen; und zwar waren es bei unseren ersten orientierenden Versuchen das in  $\beta$ -Stellung zum Stickstoff durch Äthyl, das durch Amyl und das durch Phenyl substituierte Chinolin, bei denen dieser Reaktionsverlauf in beträchtlichem Umfang (30—50 %) stattfand, während in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff durch Phenyl, ferner im Benzolkern in  $p$ -Stellung zum Stickstoff durch Methyl oder Chlor substituiertes Chinolin den Wasserstoff in dieser Richtung auch nicht spurenweise aufnahm.

Bei der Fortsetzung unserer Versuche schien es uns wichtig, vor allem etwas eingehender festzustellen, welche Belastung des Chinolinrings der neuartigen Hydrierung förderlich ist, und zwar mußten zu diesem Zweck in erster Linie möglichst einfach substituierte Chinolin-Abkömmlinge herangezogen werden.

Von den sieben methylierten Chinolinen:



wiederholten wir zunächst mit III in größerem Umfang die früheren Versuche und stellten fest, daß tatsächlich auch nicht spurenweise eine Aufnahme von Wasserstoff im aromatischen Kern erfolgt; er wird restlos vom Pyridinkern verschluckt. Genau dasselbe ergaben unsere Versuche mit den aromatisch substituierten Basen I und II, so daß wir auf die Untersuchung des in einer für unsere Versuche erforderlichen Menge sehr schwer zugänglichen Amins IV<sup>2)</sup> verzichten zu können glaubten, zumal Bemühungen, dieses Chinolin-Derivat etwas leichter zugänglich zu machen, nicht den gewünschten Erfolg hatten<sup>3)</sup>. Wenn man bedenkt, daß nach unseren früheren Versuchen auch das 6,7-Äthylendioxy-chinolin sich wie I, II und III verhält, so ist für IV ziemlich sicher dasselbe zu erwarten, und man kommt so zum Resultat, daß eine Belastung der Benzolhälfte des Chinolins dieses für die Bz-Hydrierung unzugänglich macht.

<sup>1)</sup> B. 55, 3779 [1922].

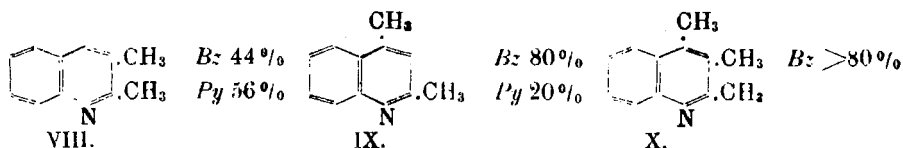
<sup>2)</sup> vergl. Jakubowski, B. 43, 3026 [1910].

<sup>3)</sup> vergl. die übernächste Mitteilung darüber auf S. 1351 dieses Heftes.

Genau umgekehrt liegt die Sache, wenn man die Alkylreste nach der Pyridinhälfte verpflanzt. Daß sich VI seinen früher untersuchten Homologen (dem Äthyl-, Amyl- und Phenylderivat) qualitativ anschließen würde, war ja zu erwarten; überraschenderweise zeigte sich darüber hinaus noch, daß auch der Umfang, in dem es den Wasserstoff im Benzolkern aufnimmt, ziemlich genau dem beim 3-Äthyl-chinolin beobachteten entspricht, und dasselbe Resultat konnten wir fernerhin beim Lepidin (V) feststellen, das zu  $\frac{2}{3}$  das bekannte Tetrahydro-lepidin, zu  $\frac{1}{3}$  das 4-Methyl-5.6-tetramethylen-pyridin (Va) liefert.

Von besonderem Interesse war nun das Verhalten des Chinaldins (VII), nicht nur weil es ja das wohl am leichtesten zugängliche methylierte Chinolin-Derivat ist, sondern auch wegen der bei V und VI auf der einen, beim  $\alpha$ -Phenyl-chinolin auf der anderen Seite gefundenen Resultate. Wenn das  $\alpha$ -Phenyl-chinolin den Wasserstoff ausschließlich in den Stickstoffkern dirigiert, so kann das sehr wohl einen Grund in der bekannten lockeren Bindung des Stickstoffs in  $\alpha$ -Stellung zum Benzolkern haben, und es war durchaus nicht ausgeschlossen, daß sich das Bild ändern würde, wenn man zu einem aliphatischen Substituenten greifen würde. In der Tat zeigte sich beim Chinaldin, daß es der Bz-Hydrierung durchaus nicht unzugänglich ist: wohl ist ihr Umfang recht bescheiden (4%), aber der Benzolkern ist hier doch im Gegensatz zum Chinolin selber und zu den Basen I, II, III zur Aufnahme von Wasserstoff befähigt, und so kommt auch hier der Einfluß der Belastung des Pyridinringes unverkennbar zum Ausdruck.

Wenn diese Belastung sich aber in solcher Weise auswirkt, dann muß der Grad der Wirkung mit der Belastung zunehmen: einen Hinweis dafür bietet schon die Tatsache, daß das 3-Amyl-chinolin in beträchtlich größerem Umfang (50%) als das 3-Äthyl- und das 3-Methyl-chinolin (33%) in ein Pyridin-Derivat verwandelt wird, und wir hoffen, mit der Zeit Mittel und Wege zu finden, um die bis jetzt in reiner Form in größeren Mengen kaum zugänglichen Homologen des Chinaldins und Lepidins mit längeren Alkylresten so ergiebig zu synthetisieren, um auch in der substituierten 1- und 4-Reihe diesem Einfluß nachzugehen. Es gibt aber noch eine zweite, wirksamere Möglichkeit für die Erhöhung des Einflusses des Pyridinkernes in der gewünschten Richtung: das ist die gleichzeitige Angliederung von mehreren Substituenten an die Kohlenstoffatome 1, 2 und 3. Wir haben, um diese Frage zu prüfen, zunächst die Basen VIII, IX und X in unsere



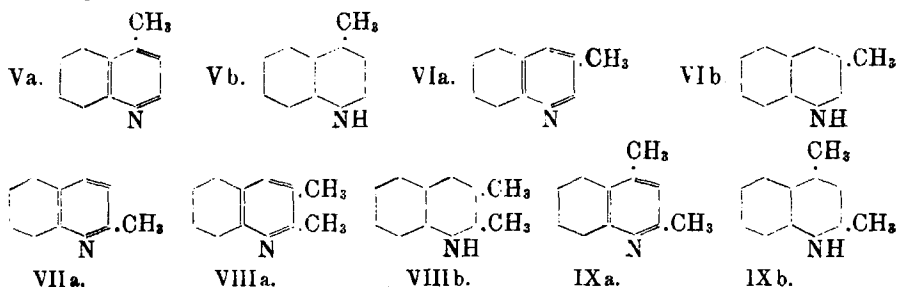
Untersuchung hineingezogen und konnten in der Tat den erwarteten Effekt feststellen: bei VIII sehen wir eine recht ansehnliche Steigerung der Hydrierung der Benzohälfte gegenüber VI und namentlich gegenüber VII; noch größer ist diese Steigerung bei IX und am allergrößten bei X, wo wir allerdings das Bz-Tetrahydroprodukt noch nicht in absolut reiner Form fassen konnten<sup>4)</sup>.

<sup>4)</sup> Wir wollen daher die Beschreibung der aus X entstehenden Verbindungen auf eine spätere Mitteilung verschieben.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß man es beim Chinolin durch passende Substitution völlig in der Hand hat, ob man in mehr oder weniger erheblichem Umfang der stickstoff-freien oder der stickstoff-haltigen Hälfte Wasserstoff zuführt, und daß die Gewinnung der tetramethylen-substituierten Pyridine nunmehr in einem vor kurzem ungeahnten Umfang ermöglicht ist.

Die Temperatur, bei der man hydriert, und die Konzentration, in der die Chinoline der Wirkung des katalytisch angeregten Wasserstoffs unterworfen werden, sind dagegen, wie wir am Beispiel des Chinaldins feststellen konnten, fast ohne Einfluß, so daß die Richtung der Reaktion offenbar nur von der Konstitution abhängig ist.

Die Gewinnung der tetramethylen-substituierten Pyridine schließt, da diese Basen weiterhin mit Natrium und Alkohol glatt im Pyridinkern hydriert werden, zugleich eine umfangreiche Darstellung von neuen Repräsentanten des Dekahydro-chinolin-Typus in sich, wie die folgende Zusammenstellung der bisher aus den Verbindungen V bis IX erhaltenen Stoffe zeigt.



Die zahlreichen weiteren Umwandlungsmöglichkeiten der beiden neuen Klassen von Basen liegen klar zutage und sollen in demnächst folgenden Mitteilungen geschildert werden.

### Beschreibung der Versuche.

Die Hydrierung der substituierten Chinoline I—III und V—X und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte geschah in ganz ähnlicher Weise, und zwar verfahren wir so, daß wir in den mehrfach beschriebenen Druck-Hydrierungsapparat, nach der Reduktion des Nickelsalzes in Tetra- oder Dekahydro-naphthalin-Suspension, eine Lösung der Chinolinbase im selben Lösungsmittel hineinsaugten und unter gutem Rühren die Temperatur bis zu der Höhe steigerten, bei der in jedem einzelnen Fall eine Absorption von Wasserstoff begann. In der Regel blieben wir dann in der Nähe dieser Temperatur, die bei den einzelnen Chinolinen etwas schwankte: sie lag zwischen 110° und 190°. Nach beendeter Reduktion wurde mit Äther verdünnt, vom Nickel filtriert, die basischen Produkte mit Säure ausgeschüttelt, mit Alkali in Freiheit gesetzt und die tertiären Produkte der Reduktion (die *Bz*-Tetrahydrobasen), von den isomeren sekundären (den *Py*-Tetrahydrobasen) durch Behandlung mit Benzoylchlorid getrennt. Aus den Benzoylverbindungen konnten die sekundären Basen ohne Mühe durch Verseifen in ganz einheitlicher Form gewonnen werden; auch die tertiären erwiesen sich, wenn bis zum Aufhören der Wasserstoff-Aufnahme hydriert worden war, als rein und frei von den Ausgangs-Chinolinen. Eine Ausnahme bildete bloß das 2.3.4-Trimethyl-chinolin, bei welchem bisher der tertiären Hydrobase immer noch etwas Ausgangsmaterial beigemengt war.

## 8-Methyl-chinolin (I).

Reines, aus *o*-Toluidin dargestelltes 8-Methyl-chinolin nimmt bei 120° Wasserstoff auf. Das in 97% Ausbeute gewonnene Rohprodukt, das fast völlig bei 126—129° (12 mm) destillierte, ging beim wiederholten Benzoylieren restlos an das Benzoylchlorid und gab eine feste Benzoylverbindung, die nach dem Trocknen bei 101—104°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 108°, also etwas höher, als der eine von uns früher<sup>5)</sup> gefunden hatte, schmolz.

0.1018 g Sbst.: 5.3 ccm N (15°, 755 mm).

$C_{17}H_{17}ON$ . Ber. N 5.58. Gef. N 5.93.

Die Verseifung mit konz. Salzsäure ergab das bekannte 8-Methyl-tetrahydro-chinolin, welches durch die bei 51° schmelzende *N*-Nitroso-Verbindung identifiziert wurde.

## 7-Methyl-chinolin (II).

Aus *m*-Toluidin dargestelltes reines 7-Methyl-chinolin nimmt erst bei 150° 4 Atome Wasserstoff auf. Auch hier zeigte sich, daß das unter 12 mm bei 133° siedende Produkt der Hydrierung fast restlos der Benzoylierung anheimfiel. Ein kleiner, auch nach dreimaliger Behandlung mit Benzoylchlorid unverändert bleibender Teil (etwa 2%) erwies sich nach der Umwandlung in das Platinsalz als im wesentlichen unveränderte Ausgangsbasis. Die rohe Benzoylverbindung zeigte nach dem Trocknen den Schmp. 61—70°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, der die Verbindung ziemlich leicht aufnimmt, stieg er auf 70—72°.

0.1487 g Sbst.: 7.6 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{17}H_{17}ON$ . Ber. N 5.57. Gef. N 5.23.

Das aus der Benzoylverbindung durch Verseifung gewonnene, in der Literatur nur flüchtig beschriebene<sup>6)</sup> 7-Methyl-tetrahydro-chinolin siedet unter 12 mm bei 130—132° und erinnert im Geruch ganz an das Tetrahydro-chinolin.

0.1120 g Sbst.: 0.3348 g  $CO_2$ , 0.0867 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{18}N$ . Ber. C 81.63, H 8.84.

Gef. » 81.54, » 8.66.

Sein Pikrat schmilzt bei 153—154°, sein aus Alkohol gut krystallisierendes Chlorhydrat bei 175° (ber. Cl 19.32, gef. Cl 19.41), die Acetylverbindung konnten wir nur in flüssiger Form gewinnen.

## Lepidin (V).

Nach der Vorschrift von Knorr<sup>7)</sup> aus Acetessigester und Anilin dargestelltes 4-Methyl-chinolin beginnt zwar schon um 140° Wasserstoff aufzunehmen, erst bei 160° ist aber die Geschwindigkeit der Aufnahme eine praktisch befriedigende. Das Reduktionsprodukt verhält sich gegen Benzoylchlorid und Alkali anders als die zwei bereits beschriebenen Chinolinbasen. Auch bei erschöpfender Benzoylierung wird nur  $\frac{2}{3}$  der Theorie an Benzoylverbindung gebildet, die nach dem Zerreiben mit Säure und Alkali fest und farblos ist, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 129° schmilzt und die erwartete Zusammensetzung besitzt.

0.1002 g Sbst.: 0.2986 g  $CO_2$ , 0.0617 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{17}ON$ . Ber. C 81.23, H 6.82.

Gef. » 81.29, » 6.89.

<sup>5)</sup> B. 46, 1272 [1913].

<sup>6)</sup> J. pr. [2] 85, 381 [1912].

<sup>7)</sup> A. 286, 83 [1896].

Das aus ihr durch zweistündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° gewonnene *Py*-Tetrahydro-lepidin zeigte den bereits bekannten Sdp. 130° (12 mm) und erwies sich als rein.

0.1324 g Sbst.: 0.3934 g CO<sub>2</sub>, 0.1026 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 81.58, H 8.90.

Gef. » 81.24, » 8.67.

Der saure Auszug des Benzoyl-tetrahydrolepidins enthält in einer 33% der Rohhydrierungsbase entsprechenden Menge ein tertiäres Amin, das 4-Methyl-5.6-tetramethylen-pyridin (Va), das nach dem Freimachen unter 11 mm konstant bei 122°, also etwas tiefer als das Lepidin siedet, farblos ist, sich in Wasser kaum löst, keine Reaktion mit salpetriger Säure zeigt und im Geruch deutlich an Pyridin erinnert.

0.1336 g Sbst.: 0.3992 g CO<sub>2</sub>, 0.1060 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 81.58, H 8.90.

Gef. » 81.52, » 8.88.

Es liefert ein in Alkohol nicht ganz leicht lösliches, daraus gut umkrystallisierbares Chlorhydrat vom Schmp. 203–204°.

0.1425 g Sbst.: 0.3416 g CO<sub>2</sub>, 0.0982 g H<sub>2</sub>O. — 0.0826 g Sbst.: 0.0633 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NCl. Ber. C 65.38, H 7.68, Cl 19.31,

Gef. » 65.39, » 7.71, » 18.96,

ein in Alkohol sehr schwer lösliches Pikrat vom Schmp. 170° und verbindet sich ziemlich leicht mit Jodmethyl. Das Jodmethylat färbt sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 179° dunkel und schmilzt bei 183°.

0.1571 g Sbst.: 0.1348 g AgJ.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>NJ. Ber. J 43.90. Gef. J 43.65.

Wie Pyridin und seine zahlreichen Alkylderivate läßt sich das neue bicyclische Pyridin gleich dem kürzlich (I.c.) beschriebenen 3-Phenyl-5.6-tetramethylen-pyridin mit Natrium und Alkohol glatt im stickstoffhaltigen Ring reduzieren. Mit der dreifachen theoretischen Menge Natrium erhält man in fast 90% Ausbeute das Dekahydroprodukt (Vb), das beim ersten Destillieren völlig einheitlich unter 11 mm bei 105° übergeht, farblos ist, ausgesprochenen Geruch nach Schierling zeigt und sich wie eine sekundäre Base verhält.

0.1156 g Sbst.: 0.3329 g CO<sub>2</sub>, 0.1247 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 78.26, H 12.49.

Gef. » 78.20, » 12.07.

Das Chlorhydrat fällt in ätherischer Lösung erst ölig aus, wird aber beim Lösen in Alkohol und langsamen Zusatz von Äther schön krystallisiert vom Schmp. 205° erhalten (ber. Cl 18.7, gef. Cl 18.3); das gut krystallisierte Pikrat schmilzt bei 159°, der Phenylsulfoharnstoff bei 105°.

0.0910 g Sbst.: 0.2366 g CO<sub>2</sub>, 0.0668 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 70.77, H 8.39.

Gef. » 70.93, » 8.21.

Mit Alkali und Jodmethyl resultiert ein in der Kälte schnell erstarrendes Öl, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 235° schmilzt und 12 Kohlenstoffatome enthält.

0.0953 g Sbst.: 0.0745 g AgJ.

C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>NJ. Ber. J 42.01. Gef. J 42.23.

### 3-Methyl-chinolin (VI).

Für die Darstellung des 3-Methyl-chinolins aus *o*-Amino-benzaldehyd und Propionaldehyd fanden wir es bei mehrfach wiederholter Synthese dieser Base zweckmäßig, die Komponenten im Rohr nicht bis

auf 200° nach der Vorschrift von Wislicenus und Elwert<sup>8)</sup> zu erwärmen, sondern etwa 5 Stdn. bei 120—130° zu bleiben; man vermeidet hierbei mit Sicherheit Verharzungen, die bei höherer Temperatur gelegentlich auftreten<sup>9)</sup>.

Eine befriedigend schnelle Wasserstoff-Aufnahme erfolgt beim 3-Methyl-chinolin erst bei ca. 190°, also noch höher als beim Lepidin. Das um 118° unter 11 mm siedende Hydrierungsprodukt wird zu  $\frac{2}{3}$  mit Benzoylchlorid und Alkali in eine feste Benzoylverbindung übergeführt, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 84° schmilzt:

0.1748 g Subst.: 0.5196 g CO<sub>2</sub>, 0.1110 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>ON. Ber. C 81.23, H 6.82,

Gef. » 81.10, » 7.10,

und beim Verseifen das noch nicht beschriebene *Py*-Tetrahydro- $\beta$ -methyl-chinolin als farblose unter 10 mm bei 116—118° siedende Flüssigkeit liefert.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 207°,

0.0854 g Subst.: 0.0659 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NCl. Ber. Cl 19.31. Gef. Cl 19.09,

das Pikrat bei 155°, die Nitroverbindung ist ölig.

Das in 33% Ausbeute gebildete *Bz*-Tetrahydro-3-methyl-chinolin (VIa) siedet unter 17 mm bei 126—127°.

0.1032 g Subst.: 0.3096 g CO<sub>2</sub>, 0.0828 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 81.63, H 8.84.

Gef. » 81.84, » 8.97.

Es liefert im Gegensatz zur inneren Base ein öliges Chlorhydrat, das aber mit Platinchlorwasserstoffsäure zu einem gut aus Wasser krystallisierenden Platindoppelsalz vom Zers.-Pkt. 219° zusammentritt (ber. Pt 27.71, gef. Pt 27.80); ferner liefert es ein schön krystallisiertes Pikrat vom Schmp. 171° und vereinigt sich mit Jodmethyl lebhaft zu einem gut krystallisierten Jodmethylat vom Schmp. 162°.

0.1750 g Subst.: 0.1417 g AgJ.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>NJ. Ber. J 41.02. Gef. J 43.81.

Die Natrium-Alkohol-Reduktion verwandelt das 3-Methyl-5.6-tetramethyl-pyridin in das 3-Methyl-dekahydro-chinolin (VIb), das unter 15 mm bei 125—127° siedet und ähnlich dem Dekahydro-chinolin schnell zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Es schmilzt nach dem Abpressen auf Ton bei 70—71° und erinnert im Geruch sehr an das Coniin.

0.2312 g Subst.: 0.9261 g CO<sub>2</sub>, 0.2521 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 78.36, H 12.42.

Gef. » 78.49, » 12.20.

Die Nitroso- und die Benzoylverbindung sind ölig, das Pikrat fällt in Äther langsam aus und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 75°, das Chlorhydrat ist fest, sintert etwas über 210° und verflüssigt sich bei 218°.

0.1836 g Subst.: 0.1365 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>NCl. Ber. Cl 18.68. Gef. Cl 16.41.

### Chinaldin (VII).

Die bei den Basen I—IV ausgeführten Reduktionsversuche wurden stets in einer mittleren Konzentration (25—30-proz. Lösung in Tetra- oder

<sup>8)</sup> B. 42, 1145 [1909].

<sup>9)</sup> vergl. hierzu unsere Bemerkung, B. 55, 3785 [1922], über die Gewinnung anderer  $\beta$ -substituierter Chinoline.

Dekahydro-naphthalin) und bei ungefähr der Temperatur ausgeführt, bei der die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Aufnahme mindestens 3—4 l in der Stunde betrug. Wie schon in der Einleitung erwähnt, haben wir durch beim leicht zugänglichen Chinaldin ausgeführte Versuche uns vergewissert, daß Konzentration und Temperatur der Hydrierung auf den Verlauf der Reaktion von nur ganz geringem Einfluß sind. Wir haben das Chinaldin in extremen Fällen in 15- und 70-proz. Lösung, mit geringer Geschwindigkeit bei 110° und mit 4-mal größerer Geschwindigkeit bei 150° hydriert, ohne in der Tat greifbare Unterschiede in der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches festzustellen. Es ist kaum daran zu zweifeln, daß auch bei anderen Chinolin-Derivaten diese zwei Faktoren wohl ohne erheblichen Einfluß sind.

Beim Benzoylieren des Chinaldin-Reduktionsproduktes werden aus 100 g knapp 4 g einer tertiären Base gewonnen, die unter 12 mm bei 101—104° destilliert, wasserhell ist, pyridin-ähnlich riecht und um 4 Wasserstoffatome reicher als das Chinaldin ist.

0.1234 g Sbst.: 0.3690 g CO<sub>2</sub>, 0.0984 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 81.63, H 8.84.

Gef. » 81.58, » 8.92.

Für die Dichte  $d_4^{16}$  des *Bz*-Tetrahydro-chinaldins (VIIa) fanden wir 1.0000.

Das Pikrat krystallisiert schön aus Alkohol in citronengelben Nadeln vom Schmp. 154°, das Chlorhydrat, das schwach hygroskopisch ist, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 164° (ber. Cl 19.32, gef. Cl 19.76), das recht hygroskopische Jodmethylat bildet sich — zweifellos aus sterischen Gründen — bedeutend träger als bei den isomeren Basen Va und VIa, ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 118°.

0.1607 g Sbst.: 0.1292 g AgJ.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>NJ. Ber. J 43.90. Gef. J 43.46.

Die in über 95% Ausbeute gebildete Benzoylverbindung des *Py*-Tetrahydro-chinaldins zeigte nach dem Umkrystallisieren den bereits bekannten Schmp. 116° und lieferte beim Verseifen das reine *Py*-Tetrahydro-chinaldin vom Sdp. 115—116° unter 12 mm, das wir noch zum Überfluß durch das bei 128—130° schmelzende Chlorhydrat charakterisierten.

0.1124 g Sbst.: 0.3355 g CO<sub>2</sub>, 0.0903 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 81.63, H 8.84.

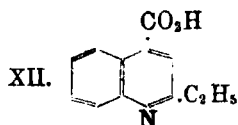
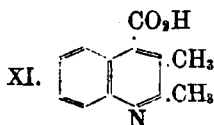
Gef. » 81.43, » 8.99.

### 2.3-Dimethyl-chinolin (VIII).

Der Weg zum 2.3-Dimethyl-chinolin führt, wie Pfitzinger<sup>10)</sup> gezeigt hat, über die aus Isatin und Methyl-äthyl-keton entstehende 2.3-Dimethyl-cinchoninsäure (XI), welche man entcarboxyliert<sup>11)</sup>. Dabei wird die dimethylierte Base als langsam und unvollständig krystallisierende Masse (Schmp. 68—69°) erhalten, die durch scharfes Abpressen von einem sie begleitenden Öl befreit wird. Pfitzinger nahm an, daß dieser Begleiter wohl das 2-Äthyl-chinolin sei, welches aus der mit XI gleichzeitig sich bildenden  $\alpha$ -Äthyl-cinchoninsäure (XII) entsteht, verfolgte den Gegenstand aber nicht weiter.

<sup>10)</sup> J. pr. [2] 56, 314 [1897].

<sup>11)</sup> Die Umsetzung von Anilin mit Tiglin-aldehyd nach Rohde (B. 20, 1911 [1887]) kommt natürlich als Darstellung für größere Mengen kaum in Betracht.



Wir haben es gelegentlich der Darstellung größerer Mengen 2,3-Dimethylchinolin getan und zwar, weil es für uns wichtig war zu wissen, ob das Pfitzingersche Präparat vom Schmp.  $68^{\circ}$  — Rohde (l. c.) gibt als Schmp.  $66^{\circ}$  an — wirklich die vollkommen reine und einheitliche 2,3-Dimethylverbindung ist. Das ließ sich auf folgendem Wege zeigen. Das von der kristallisierten Pfitzingerschen Base durch Absaugen gewonnene Öl, das dieselbe Zusammensetzung  $C_{11}H_{11}N$  besitzt, siedet zwar recht konstant ( $128\text{--}130^{\circ}$  unter 13 mm), ist aber, wie die Untersuchung seiner Salze zeigte, noch nicht ganz einheitlich. Eine ganz geringe Verunreinigung des kristallisierten Teils ist daher auch denkbar. Wenn man nun aber die rohe aus Isatin und Methyl-äthyl-keton entstehende Cinchoninsäure in das Silbersalz verwandelt und dieses mit überschüssigem Jodmethyl mehrere Stunden auf dem Wasserbade behandelt, so erhält man einen festen Methylester von der Zusammensetzung  $C_{13}H_{13}O_2N$ , der ganz unscharf von  $37^{\circ}$  bis etwa  $95^{\circ}$  schmilzt und in unerwartet einfacher Weise eine Trennung in zwei Komponenten gestattet: man braucht ihn bloß kurze Zeit auf porösem Ton auf  $40^{\circ}$  zu erwärmen. Der schneeweiße Rückstand schmilzt bei  $120\text{--}121^{\circ}$ , hat natürlich auch die Zusammensetzung  $C_{13}H_{13}O_2N$ :

0.1376 g Subst.: 0.3666 g  $CO_2$ , 0.0766 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{13}O_2N$ . Ber. C 72.53, H 6.09,

Gef. » 72.69, » 6.22,

und wird durch Verseifen mit wäßrig-alkohol. Kali in die reine bis  $300^{\circ}$  nicht schmelzende 2,3-Dimethyl-cinchoninsäure verwandelt: die Säure liefert nämlich durch Decarboxylierung die Base von Pfitzinger, die überdies noch durch das bei  $225^{\circ}$  schmelzende Pikrat identifiziert wurde.

Der bei  $40^{\circ}$  in Ton gehende Teil des Methylesters wird mit Äther ausgezogen, siedet unter 13 mm bei  $176\text{--}178^{\circ}$ , erstarrt zu einer scharf bei  $38^{\circ}$  schmelzenden Krystallmasse und besitzt natürlich auch die Zusammensetzung  $C_{13}H_{13}O_2N$ .

0.0780 g Subst.: 0.2068 g  $CO_2$ , 0.0426 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{13}O_2N$ . Ber. C 72.53, H 6.09.

Gef. » 72.33, » 6.11.

Er leitet sich von der 2-Äthyl-cinchoninsäure (XII) ab; denn er geht in diese von Döbner<sup>12)</sup> auf anderem Wege erhaltene Säure über, wenn man ihn verseift. Wir haben die Säure sofort vom richtigen Schmp.  $174^{\circ}$  erhalten und sie analytisch durch die Untersuchung des salzsauren Salzes identifiziert.

0.0990 g Subst.: 0.0593 g AgCl.

$C_{12}H_{12}O_2NCl$ . Ber. Cl 14.98. Gef. Cl 14.82.

Daraus, daß die aus dem Estergemisch gewonnene feste 2,3-Dimethyl-Base völlig mit der aus dem Basengemisch isolierten übereinstimmt, kann wohl mit größter Wahrscheinlichkeit ihre Einheitlichkeit gefolgert werden.

<sup>12)</sup> A. 242, 270 [1887].



Das 2,3-Dimethyl-chinolin (das von uns in der Regel aus dem Cinchoninsäuren-Gemisch mit nicht ganz 50% Ausbeute gewonnen wurde) wird bei ca. 150° hydriert. Von dem Hydrierungsprodukt gehen 56% an Benzoylchlorid, während 44% unverändert bleiben.

Das *N*-Benzoyl-*Py*-tetrahydro-2,3-dimethyl-chinolin erstarrt sehr leicht und krystallisiert aus Alkohol in feinen farblosen Kryställchen vom Schmp. 94—95°.

0.1307 g Subst.: 5.75 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{18}H_{19}ON$ . Ber. N 5.28. Gef. N 5.19.

Das *Py*-Tetrahydro-2,3-dimethyl-chinolin selber siedet unter 13 mm bei 127—128°, ist dünnflüssig, von schwachem Geruch und besitzt die Dichte  $d_4^{15} = 1.0048$ .

0.1500 g Subst.: 0.4500 g  $CO_2$ , 0.1280 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{15}N$ . Ber. C 81.92, H 9.38.

Gef. » 81.84, » 9.54.

Das Chlorhydrat ist fest und schmilzt bei 154° (ber. Cl 17.94, gef. Cl 18.26), das Pikrat scheidet sich in Äther langsam ab und zeigt den Schmp. 161°, die Nitrosoverbindung fällt erst ölig aus, wird bald fest und kommt auf Alkohol in gelben Täfelchen vom Schmp. 56° heraus.

Das *Bz*-Tetrahydro-2,3-dimethyl-chinolin (VIIIa) siedet etwas tiefer als die isomere Base (125—126° unter 14 mm) und erstarrt sehr leicht zu einer bei 38° schmelzenden Krystallmasse von schwachem Pyridin-Geruch.

0.1362 g Subst.: 0.4086 g  $CO_2$ , 0.1155 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{15}N$ . Ber. C 81.92, H 9.38.

Gef. » 81.83, » 9.48.

Das stark hygroskopische Chlorhydrat schmilzt bei 192°, das Pikrat bei 169°, das sich langsam bildende Jodmethylat bei 117°.

0.0618 g Subst.: 0.0631 g AgJ.

$C_{12}H_{18}NJ$ . Ber. J 41.87. Gef. J 41.70.

Die durch Natrium und Alkohol bewirkte Wasserstoff-Zufuhr verwandelt die Base glatt in das 2,3-Dimethyl-dekahydro-chinolin (VIIIb), das unter 11 mm bei 95—97° als leicht bewegliche Flüssigkeit von der Dichte ( $d_4^{15}$ ) 0.9152 und deutlichem Schierlingsgeruch destilliert, jedoch nicht erstarrt.

0.0818 g Subst.: 0.2360 g  $CO_2$ , 0.0940 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{21}N$ . Ber. C 78.96, H 12.66.

Gef. » 78.71, » 12.83.

Ihr Pikrat und ihre Nitrosoverbindung sind ölig. Das Chlorhydrat kann gut krystallisiert erhalten werden und schmilzt bis 280° nicht.

0.1140 g Subst.: 0.0802 g AgCl.

$C_{11}H_{22}NCl$ . Ber. Cl 17.43. Gef. Cl 17.40.

Mit Alkali und Jodmethyl resultiert ein zunächst öliges Jodmethylat, das durch Aufnehmen in Chloroform, Fällern mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther zu einem feinen Pulver vom Schmp. 199° wird.

0.3640 g Subst.: 0.2631 g AgJ.

$C_{13}H_{26}NJ$ . Ber. J 39.27. Gef. J 39.06.

## 2,4-Dimethyl-chinolin (IX).

Aus Acetyl-aceton und Anilin gewonnenes 2,4-Dimethyl-chinolin nimmt bei 140—150° die für 4H-Atome berechnete Menge Wasserstoff auf, und das Reaktionsprodukt tritt nur in sehr geringem Umfang mit Benzoylchlorid in Reaktion ein. Die nach dem Umkrystallisieren aus

Alkohol bei 110° schmelzende Benzoylverbindung (ca. 20% der Theorie) lieferte nach dem Verseifen das bereits bekannte, unter 12 mm bei 125–127° siedende *Py*-Tetrahydro-2,4-dimethyl-chinolin.

Das als Hauptprodukt (80%) bei der Hydrierung entstehende isomere Produkt (IXa) siedet eine Kleinigkeit tiefer (122–123°) und riecht wie seine Analogen schwach pyridin-ähnlich.

0.1337 g Subst.: 0.4016 g CO<sub>2</sub>, 0.1102 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 81.99, H 9.32.

Gef. » 81.94, » 9.22.

Das gut krystallisierte Pikrat schmilzt bei 144°, das Chlorhydrat bei 195° (ber. Cl 17.95, gef. Cl 17.84), das Jodmethylat fängt bei 157° an sich dunkel zu färben und schmilzt bei 163°.

0.1461 g Subst.: 0.1128 g AgJ.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>NJ. Ber. J 41.88. Gef. J 41.99.

Das 2,4-Dimethyl-dekahydro-chinolin (IXb) siedet fast der ganzen Menge nach bei 96–97° (12 mm) und riecht auch wie seine Analoga nach Schierling.

0.1039 g Subst.: 0.3016 g CO<sub>2</sub>, 0.1143 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 79.04, H 12.58.

Gef. » 79.19, » 12.32.

Das Pikrat scheidet sich auch hier in Äther sehr langsam ab (Schmp. 141–145°), das Chlorhydrat ist leicht löslich in Alkohol und wird mit Äther in feinen Nadeln gefällt, die Nitrosoverbindung stellt ein gelbes Öl dar; auch das quartäre Jodmethylat fällt zunächst mit konz. Alkali als dickes Öl aus, wird aber mit Chloroform-Äther und dann mit Alkohol-Äther fest als feines Krystallpulver erhalten. Es sintert etwa um 200° und schmilzt bei 210°.

0.1188 g Subst.: 0.0859 g AgJ.

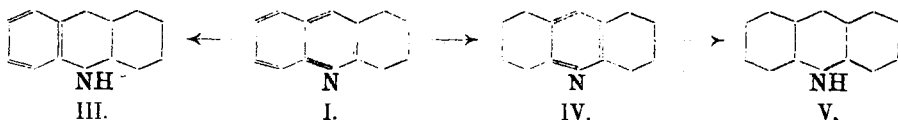
C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>NJ. Ber. J 39.27. Gef. J 39.09.

## 200. Julius v. Braun, Adolf Petzold und Adam Schultheiss: Über *Bz*-Tetrahydro-chinoline und ihre Derivate, III.: Tricyclische Verbindungen.

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

(Eingegangen am 5. April 1923.)

Durch Einführung zweier Methylgruppen im Chinolinring, in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung zum Stickstoff, kann der in der Benzol-Hälfte der katalytischen Hydrierung anheimfallende Betrag auf über 40% gebracht werden<sup>1)</sup>. Wir zogen daraus den Schluß, daß in einem ähnlichen beträchtlichen Umfang die *Bz*-Hydrierung vor sich gehen müsse, wenn die beiden Alkylreste zu einer Ringkette zusammenschmelzen und daß man so voraussichtlich, ausgehend vom Tetrahydro-acridin (I), leicht neben dem *asymm.*-oktahydrierten Acridin (III) das *symm.*-oktahydrierte (IV) und weiterhin das Perhydro-acridin (V) würde fassen können.



<sup>1)</sup> vergl. die voranstehende Mitteilung.