

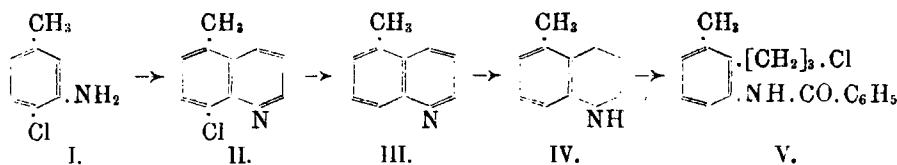
**201. Julius v. Braun und Theo Kühlein:
5-Methyl-Py-tetrahydro-chinolin und seine Aufspaltung.**

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

(Eingegangen am 5. April 1923.)

Das 5-Methyl-chinolin (III), welches bekanntlich aus *m*-Tolidin nach dem Skraupschen Verfahren in greifbarer Menge nicht erhalten werden kann, versuchten vor fast vier Jahrzehnten Gattermann und Kaiser¹⁾, ausgehend vom 4-Chlor-3-toluidin (I), so zu gewinnen, daß sie dieses zuerst in 5-Methyl-8-chlor-chinolin (II) verwandelten und dann mit Jodwasserstoffsaure-Eisessig reduzierten: ihre ersten vorläufigen Versuche scheinen indessen nicht zum Ziele geführt zu haben, denn sie kamen später auf das angebrochene Thema nicht mehr zurück.

Im Zusammenhang mit den in der II. Abhandlung über *Bz*-Tetrahydro-chinoline²⁾ mitgeteilten Versuchen nahmen wir den Gedankengang von Gattermann und Kaiser wieder auf, um zu sehen, ob das 5-Methyl-chinolin nicht doch auf diesem Wege glatter gefaßt werden kann, als nach einem viel später von Jakubowski³⁾ angewandten Verfahren, das zwar sicher, aber mit einer durch die Zahl der Operationen mitbedingten schlechten Endausbeute zum Ziele führt. Wir fanden, daß die Gewinnung des 5-Methyl-8-chlor-chinolins eine relativ einfache Operation darstellt, daß aber die Eliminierung des Chlors mit Jodwasserstoff tatsächlich zu keinem einheitlichen chlorfreien Endprodukt führt; auch Zinn- und Salzsäure lassen den größten Teil des Chlors noch im Molekül zurück, greifen aber weitgehend den Pyridinring an. Einheitlich ist aber das in quantitativer Ausbeute entstehende Produkt der Einwirkung von Natrium und Alkohol: es erweist sich als das in 5-Stellung methylierte Py-Tetrahydro-chinolin (IV), für das sich so eine einfache Gewinnungsmöglichkeit ergibt und dessen Darstellung die in der Reihe der methylierten Tetrahydro-chinolin-Akkomplinge noch vorhandene letzte Lücke ausfüllt.



Wie eine Reihe anderer, früher von uns untersuchter Methyl-tetrahydro-chinoline⁴⁾ unterliegt auch das neue Amin der Chlorphosphor-Aufspaltung, die sich hier dank der Schwerlöslichkeit des Aufspaltungsproduktes (V) glatt bewerkstelligen läßt; eine längere Reihe vicinaler Benzol-Trisubstitutionsprodukte wird dadurch für weitere Untersuchungen zugänglich werden.

Beschreibung der Versuche.

Die Ausbeute an Chlor-toluchinolin und dessen Eigenschaften fanden wir ganz im Einklang mit den Angaben von Gattermann und Kaiser. Die verschiedenen, eben bereits kurz erwähnten Reduktionsversuche mit sauren Mitteln wollen wir hier nicht näher schildern. Löst man

¹⁾ B. 18. 2602 [1885].

²⁾ vergl. dieses Heft, S. 1338.

³⁾ B. 43. 3026 [1910].

⁴⁾ vergl. z. B. B. 46. 1266 [1913].

die Base in der 50-fachen Menge ganz trocknen Alkohols und reduziert mit der 5-fachen Menge (entsprechend 25 At.) Natrium, so erhält man bei der üblichen Aufarbeitung in fast 100% Ausbeute ein chlorfreies Amin, das unter 14 mm bei 130—131° siedet, ganz ähnlich dem Tetrahydro-chinolin riecht und die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}N$ hat.

0.1105 g Sbst.: 0.3307 g CO_2 , 0.0880 g H_2O .

$C_{10}H_{13}N$. Ber. C 81.58, H 8.90.

Gef. » 81.65, » 8.91.

Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 228° (ber. Cl 19.71, gef. Cl 19.61), das Pikrat zeigt den Schmp. 156°, die Nitrosoverbindung ist fest, lässt sich aus Alkohol gut umkrystallisieren und schmilzt dann bei 66—67°.

0.0894 g Sbst.: 12.8 ccm N.

$C_{10}H_{13}O N_2$. Ber. N 15.91. Gef. N 16.11.

Die Benzoylverbindung endlich ist auch recht krystallisationsfreudig und schießt aus Alkohol in weißen Schuppen vom Schmp. 121° an.

0.1312 g Sbst.: 0.3896 g CO_2 , 0.0780 g H_2O .

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

Gef. » 81.01, » 6.65.

Zur Darstellung des *vic.* Methyl-[γ -chlor-*n*-propyl]-benzanimidls (V) fanden wir es am besten, die Benzoylverbindung mit 1 Mol. PCl_5 bei 120° bis zur Bildung einer homogenen Masse zusammenzuschmelzen, dann die Temperatur während $1\frac{1}{2}$ Stde. allmählich auf 140° zu steigern, abzukühlen, mit Eiswasser bis zur Zersetzung des Phosphoroxychlorids zu schütteln, das Wasser vom abgeschiedenen dunklen Öl abzugießen, das Öl in der Wärme in der ausreichenden Menge Sprit zu lösen und erst bei Zimmertemperatur, dann über Nacht im Eisschrank stehen zu lassen. Es scheidet sich dann in 35% Ausbeute das analysenreine Aufspaltungsprodukt in Form einer fast farblosen Krystallmasse ab, während ein kleinerer Teil noch durch Aufarbeitung der Mutterlauge gewonnen wird.

Das *N*-Benzoylderivat des *o*-Chlorpropyl-*m*-methyl-anilins schmilzt bei 102—103°, ist — wenn rein — in Äthylalkohol ziemlich schwer löslich, löst sich leichter in Holzgeist und noch leichter in Aceton.

0.2803 g Sbst.: 12.7 ccm N (17.5°, 747 mm). — 0.2157 g Sbst.: 0.1086 g $AgCl$.

$C_{17}H_{18}ONCl$. Ber. N 4.9, Cl 12.32.

Gef. » 5.2, » 12.45.

In seinem allgemeinen chemischen Verhalten entspricht es, wie uns orientierende Versuche zeigten, ganz dem früher genau untersuchten *o*- γ -Chlorpropyl-benzanilid. Auf einige Anwendungen dieses Verhaltens werden wir bei anderen Gelegenheiten zurückkommen.