

HANS-J. TEUBER und OTTO GLOSAUER

Reaktionen mit Nitrosodisulfonat, XXIX¹⁾

Cyclische Chinonimide der Indolin-Reihe sowie der Di- und Tetrahydrochinolin-Reihe

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 11. März 1965)

Geeignete substituierte *o*-Amino-phenäthylamin-Derivate werden von Kalium-nitrosodisulfonat unter Ringschluß zu gelben Indolin-*p*-chinonimiden oxydiert. Da die α -Stellung durch zwei Methylgruppen blockiert (2) oder spiranoid ist (11, 13), bleibt eine Umlagerung in die entsprechenden 5-Hydroxy-indole aus. — Verbindungen der 1.2-Dihydro- und 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-Reihe, insbesondere Derivate des sog. Acetonanils (17), werden analog zu *p*-Chinonimiden oxydiert (20—22, 24, 26). Ist die *p*-Stellung besetzt, so erhält man rote, im Gegensatz zu den *p*-chinoiden Vertretern nicht flüchtige *o*-Chinonimide (30—32). Alle chinoiden Verbindungen sind starke Oxydationsmittel. Sie werden durch ihre UV-Spektren charakterisiert. — *o*-Acetamino-phenol wird vom Fremyschen Radikal nicht dehydriert, sondern zum entsprechenden *p*-Chinon oxydiert; 2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin (35) verhält sich umgekehrt.

Die in der vorhergehenden Mitteilung beschriebene Synthese von 5-Hydroxy-indolen aus *o*-Hydroxy-phenäthylamin-Derivaten verläuft über ein cyclisches Indolin-chinonimid, das nicht gefaßt werden kann, da es sich spontan unter Wasserstoffverschiebung in das entsprechende Hydroxyindol umlagert. Die Instabilität der Chinonimid-Zwischenstufe ist in unseren bisherigen Versuchen willkommen gewesen, da sie es ermöglicht, durch Umsetzung von Indolinen und Hexahydrocarbazol-Derivaten mit Kalium-nitrosodisulfonat Hydroxyindole und -tetrahydrocarbazole präparativ zu gewinnen²⁾.

Beim Calycanthin und Calycanthidin jedoch, deren Konstitution zu Beginn der vorliegenden Untersuchung noch nicht endgültig geklärt war, hatten wir erstmals stabile cyclische Chinonimide isolieren können, deren Bildung für die Anwesenheit eines Indolin- oder partiell hydrierten Chinolin-Systems in diesen Alkaloiden beweisend war³⁾. Im folgenden wird über die Synthese einschlägiger, zur Isolierung ausreichend beständiger Chinonimide berichtet.

CYCLISCHE CHINONIMIDE DER INDOLIN-REIHE

Die eingangs erwähnte Umlagerung des bei der Oxydation primär gebildeten cyclischen Chinonimids sollte ausbleiben, wenn im Indolin das β - oder α -C-Atom quartär ist. Wie wir fanden, können Indolin-chinonimide mit blockierter β -Stellung

¹⁾ XXVIII. Mitteil.: H.-J. Teuber und O. Glosauer, Chem. Ber. 98, 2648 (1965).

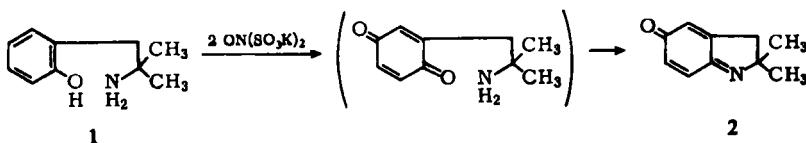
²⁾ H.-J. Teuber und G. Staiger, Chem. Ber. 87, 1251 (1954); 89, 489 (1956).

³⁾ Sir R. Robinson und H.-J. Teuber, Chem. and Ind. 1954, 783.

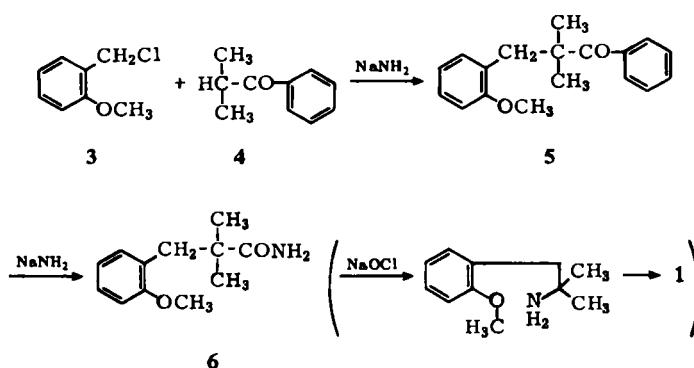
jedoch nicht gefaßt werden, da sie sich in Hydroxy-indolenine umlagern^{2,4)}. Dies gilt auch für in 3-Stellung spiranoide Indolin-Derivate, die sich infolge Wagner-Meerwein-Umlagerung weiter verändern können^{5).}

Wir gaben daher der doppelten Substitution des α -C-Atoms den Vorzug und versuchten, Chinonimide zu gewinnen, die in α -Stellung zweifach methyliert oder spiranoid sind. Auch eserolinähnliche Verbindungen wurden untersucht. Da einschlägige Dihydroindole kaum bekannt sind — Spiro[cyclopentan-1,2'-dihydroindol]⁶⁾ und 9-Methyl-dinor-desoxy-eserolin⁷⁾ wären hier zu nennen — mußten geeignete Ausgangsverbindungen erst synthetisiert werden.

Wir versuchten zunächst, ein vom 2,2-Dimethyl-indolin abgeleitetes *p*-Chonimid **2** durch Oxydation von 2-Amino-2-methyl-3-[2-hydroxy-phenyl]-propan (**1**) mit Kalium-nitrosodisulfonat zu gewinnen:



Zur Synthese des Amins **1** wurde folgender, jedoch nur bis zu Stufe **6** f uhrende Weg beschritten:



Isobutyrophenon (4) kondensiert man in Gegenwart von Natriumamid in Toluol mit *o*-Methoxy-benzylchlorid (3) zum Keton 5⁸⁾. — Das Chlorid 3 läßt sich aus *o*-Methoxy-benzaldehyd durch katalytische Hydrierung an Kupfer-Chromoxyd zum entsprechenden Benzylalkohol und Umsetzung mit Chlorwasserstoff leicht gewinnen. — 2-[*o*-Methoxy-benzyl]-2-benzoyl-propan (5) wird dann mit Natriumamid in siedendem Toluol zu 2,2-Dimethyl-3-[*o*-methoxy-phenyl]-propionamid (6) gespalten; der folgende Hofmann-Abbau, den wir unter relativ milden Bedingungen versuchten, mißlang jedoch. Einen anderen Weg zum Abbau von 6 einzuschlagen, erübrigte sich in Anbetracht der nachstehenden, von Verbindung 7 ausgehenden Versuche.

⁴⁾ H. Meidert, Dissertat. Universität Frankfurt am Main 1958.

5) Vgl. J. Harley-Mason und A. H. Jackson, J. chem. Soc. [London] 1955, 374.

⁶⁾ B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. 72, 614 (1950).

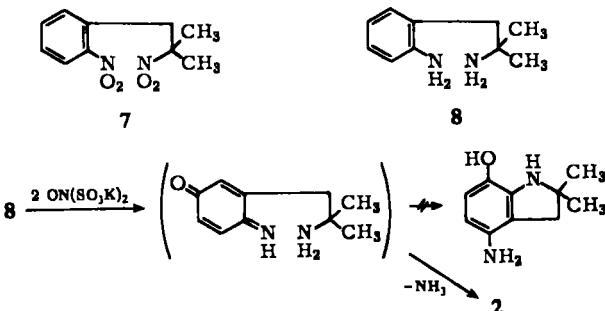
⁷⁾ *T. Hoshino und K. Tamura*, Liebigs Ann. Chem. **500**, 42 (1933).

8) Vgl. A. Haller und E. Bauer, Ann. Chim. et Phys. (9) 1, 5 (1914); C. 1914 I, 1169.

Auch die Kondensation von *o*-Methoxy-benzylchlorid mit 2-Nitro-propan, die bei der nachfolgenden Hydrierung und Ätherspaltung das Amin 1 liefern sollte, führt nicht zu dem gewünschten Ergebnis, da die Kondensation einen anderen Verlauf nimmt (Bildung von *o*-Methoxy-benzaldehyd)⁹⁾.

Statt des Phenol-amins 1 haben wir daher das Diamin 8 synthetisiert, das aus der durch Kondensation von *o*-Nitro-benzylchlorid mit 2-Nitro-propan gebildeten Di-nitroverbindung 7 durch katalytische Hydrierung an Raney-Nickel erhältlich ist¹⁰⁾.

8 wird von Kalium-nitrosodisulfonat unter gleichzeitigem Ringschluß zum Indolin-chinonimid 2 oxydiert.



Eine 1,4-Addition der aliphatischen Aminogruppe an das chinoide System erfolgt nicht, vielmehr beweist die Bildung von 2 aus 8 erneut, daß sich aromatische Amine im Prinzip gegenüber Kalium-nitrosodisulfonat wie Phenole verhalten¹¹⁾.

Anfängliche Oxydationsversuche am Diamin 8 ergaben nur braune, harzige Produkte, so daß auch an andere Reaktionen als an die zu 2 führende Umwandlung gedacht wurde. Geht man jedoch vom 8-Hydrochlorid statt von der freien Base aus, oxidiert bei 5–10° und chromatographiert die Endprodukte, so erhält man reines Chinonimid 2.

Das Chinonimid 2 ist blaßgelb und sublimierbar, schmilzt bei 98–99° und besitzt einen stechenden, an *p*-Chinon erinnernden Geruch; auch läßt es sich jodometrisch titrieren. Seine durch Reduktion entfärbte Lösung wird bei der Autoxydation wieder gelb. Die tiefgelbe Farbe seiner mineralsauren Lösung verblaßt alsbald, vermutlich infolge hydrolytischer Spaltung der C=N-Doppelbindung.

Der feste Stoff ist wenig beständig und zersetzt sich am Licht und in feuchter Luft innerhalb von Stunden unter Braunfärbung. Das charakteristische UV-Spektrum stimmt mit demjenigen der nachfolgend beschriebenen, spiranoiden Chinonimide überein (Abbild. 1).

Ausgehend von *o*-Nitro-benzylchlorid und Nitrocyclohexan konnten wir analog 2 auch das spiranoiden Chinon 11 synthetisieren. Von den Zwischenstufen 9 und 10 ist 10 ein farbloses Öl, das sowohl als Pikrat wie als Hydrochlorid charakterisiert wurde.

9) H. B. Hass und M. L. Bender, J. Amer. chem. Soc. 71, 1767 (1949).

10) H. B. Hass und M. L. Bender, J. Amer. chem. Soc. 71, 3482 (1949); H. B. Hass, E. J. Berry und M. L. Bender, ebenda 71, 2290 (1949); vgl. auch H. Shechter und R. B. Kaplan, ebenda 73, 1883 (1951).

11) H.-J. Teuber und M. Hasselbach, Chem. Ber. 92, 674 (1959).

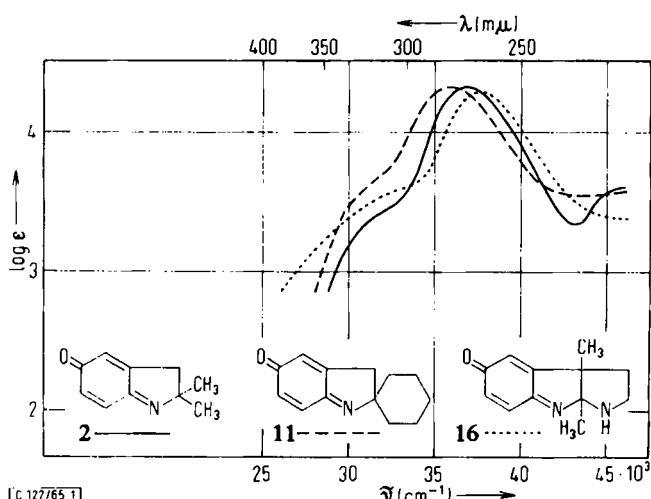
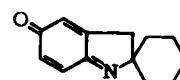
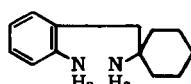
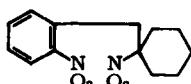
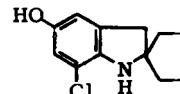
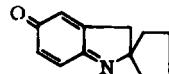
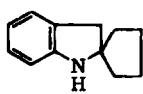


Abbildung 1. UV-Spektren (in Methanol) von 2,2-Dimethyl-pseudoindolon-(5) (2) —, von 2,2-Pentamethylen-pseudoindolon-(5) (11) - - - und von 9-Methyl-dinor-eserolon-(5) (16) - · -



Das Chinonimid **11** ist blaßgelb und sublimierbar; es ähnelt weitgehend dem Dimethyl-Derivat **2**, von dem es sich UV-spektroskopisch durch eine Rotverschiebung des Hauptmaximums um $7 \text{ m}\mu$ unterscheidet (Abbildung 1).

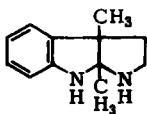
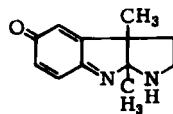
Das bereits bekannte Indolinspiran **12**, das aus 11-Hydroxy-tetrahydrocarbazolenin durch Umlagerung und Hydrierung gewonnen wird⁶⁾, reagiert mit Kalium-nitroso-disulfonat ebenfalls unter Bildung eines cyclischen, den Verbindungen **2** und **11** analogen Pseudoindolons **13**.



Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff, der nach Art einer 1,4-Addition angelagert wird, geht das Chinon **13** in ein farbloses Chlorlderivat, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ClNO}$, über, das als Hydrochlorid anfällt und wahrscheinlich als **14** zu formulieren ist.

Von besonderem Interesse war für uns die Beobachtung, daß auch 9-Methyl-dinor-desoxy-eserolin (**15**)⁷⁾ mit Kalium-nitroso-disulfonat reagiert, wobei das orange-farbene Chinonimid **16** entsteht, das gegenüber den oben beschriebenen, analogen

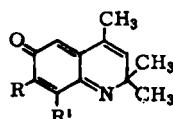
Verbindungen wesentlich beständiger ist. Sein Absorptionsmaximum (Abbild. 1) ist im Vergleich zu demjenigen des Dimethyl-Derivats **2** um $6 \text{ m}\mu$ nach kürzeren Wellenlängen hin verlagert.

**15****16**

Das für die Synthese des Eserolin-Derivats **15** benötigte *ind*-2-Methyl-tryptamin haben wir unter Verbesserung des älteren Verfahrens (Zwischenstufe einer Grignard-Verbindung)⁷⁾ aus 2-Methyl-indol durch Mannich-Reaktion gewonnen (vgl. Ver-suchsteil).

CYCLISCHE CHINONIMIDE DER 1,2-DIHYDRO- UND 1,2,3,4-TETRAHYDRO-CHINOLIN-REIHE

Unter Ausdehnung unserer Versuche auf das Chinolin-Gebiet haben wir das sog. Acetonanil, 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydro-chinolin (**17**)¹²⁾, mit Kalium-nitrosodisulfonat umgesetzt. Die Blockierung der 2-Stellung durch Methylgruppen verhindert hier ebenso wie bei Indolinen, daß sich ein zunächst gebildetes Chinonimid unter Wasserstoffverschiebung in ein Hydroxychinolin-Derivat umlagert.

**17:** R = R' = H**18:** R = CH₃, R' = H**19:** R = R' = CH₃**20:** R = R' = H**21:** R = CH₃, R' = H**22:** R = R' = CH₃

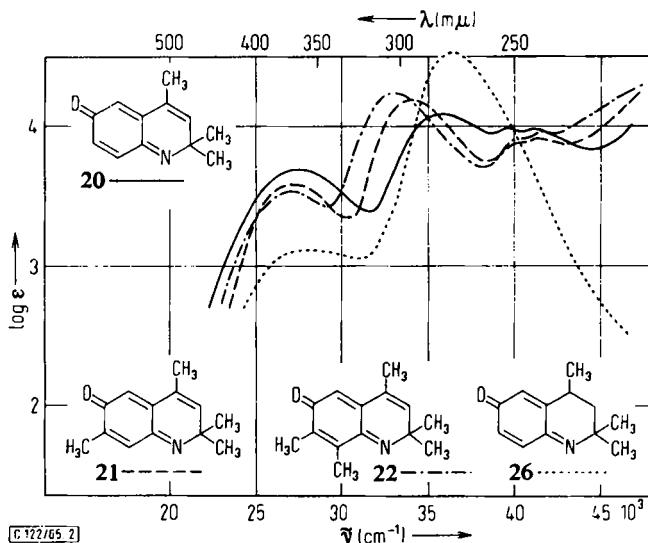
„Acetonanil“ (**17**) reagiert in Form seines Hydrochlorids bemerkenswert rasch mit dem Fremyschen Radikal unter Bildung des gelben, bei $61-62^\circ$ schmelzenden Chinonimids **20**, das durch Sublimation gereinigt werden kann. **20** ist im Gegensatz zu seinen Analogen der Indolin-Reihe beim Aufbewahren unter Feuchtigkeitsausschluß beständig. Es riecht nur schwach chinonartig und wirkt stark oxydierend: Bereits neutrale Kaliumjodid-Lösung und Hydrazin-Derivate, z. B. Semicarbazidsalz, reduzieren, ebenso schweflige Säure, Dithionit und katalytisch angeregter Wasserstoff.

Ausgehend von *m*-Toluidin und 2,3-Dimethyl-anilin haben wir durch Umsetzung mit Aceton auch 2,2,4,7-Tetramethyl- und 2,2,4,7,8-Pentamethyl-1,2-dihydro-chinolin (**18**, **19**) bereitet, blaßgelbe Öle, die in Form ihrer Hydrochloride in methanolisch-wässriger Lösung oxydiert wurden. Wir erhielten die entsprechenden, gut kristallisierten, gelben Chinonimide **21** und **22** vom Schmp. $64-65^\circ$ bzw. $87-88^\circ$, deren Eigenschaften denjenigen des Trimethyl-Derivats **20** ähneln. Dies gilt auch für das Absorptionsspektrum, das für jede zusätzliche Methylgruppe eine Rotverschiebung der Hauptbande im Betrage von $10-14 \text{ m}\mu$ zeigt (Abbild. 2). Dieser Effekt entspricht

¹²⁾ G. Reddelien und A. Thurm, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1511 (1932); D. Craig, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1458 (1938); D. Craig und E. C. Gregg jr., ebenda **75**, 2252 (1953).

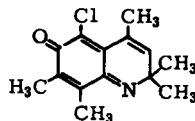
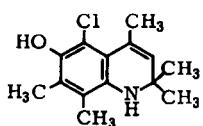
dem von konjugiert ungesättigten Ketonen her bekannten, der doppelt so groß ist wie der an Olefinen mit isolierter Doppelbindung beobachtete¹³⁾.

Die gelben bis orangeroten Lösungen der Chinolone **21** und **22** in Mineralsäuren werden beim Stehenlassen oder Aufkochen entfärbt. Ihre ätherische Lösung scheidet



Abbild. 2. UV-Spektren (in Methanol) von 2.2.4-Trimethyl-chinolon-(6) (20) —, von 2.2.4.7-Tetramethyl-chinolon-(6) (21) - - -, von 2.2.4.7.8-Pentamethyl-chinolon-(6) (22) - · - - - und von 2.2.4-Trimethyl-3.4-dihydro-chinolon-(6) (26) - - - -

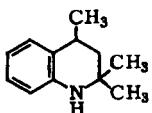
beim Einleiten von Chlorwasserstoff einen intensiv gelben Niederschlag ab, der sich nach einigen Tagen in ein farbloses, kristallines Hydrochlorid umwandelt. Das Salz des aminophenolartigen Addukts **23** wird seinerseits von Nitrosodisulfonat zu dem chlorierten, orangefarbenen Chinonimid **24** dehydriert.



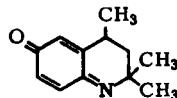
Die Bildung des Chinolons **24** beweist, daß das zweite Molekül Chlorwasserstoff in der Anlagerungsverbindung nur salzartig, nicht aber an die Doppelbindung in 3.4-Stellung gebunden vorliegt. Dies bestätigt auch das UV-Spektrum, das, von wenig höheren Extinktionen der Maxima abgesehen, mit dem Spektrum des Chinons **22** übereinstimmt, sich aber deutlich von dem Spektrum des nachstehend beschriebenen 3.4-Dihydro-chinolons **26** (Abbild. 2) unterscheidet.

¹³⁾ Vgl. Chemistry of Carbon-Compounds (E. H. Rodd), Bd. I, S. 90, dort Tab. 12; R. C. Cookson und S. H. Dandegaonker, J. chem. Soc. [London] 1955, 1651.

Hydriert man 2.2.4-Trimethyl-1.2-dihydro-chinolin (17) katalytisch an Platin, so entsteht unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff das Tetrahydrochinolin-Derivat 25. Kalium-nitrosodisulfonat oxydiert dieses zu dem gelben Chinonimid 26, das ähnlich niedrig (bei 72–73°) wie sein um zwei Wasserstoffatome ärmeres Analoges 20 schmilzt, sich von diesem aber durch seine hellere Farbe (Abbild. 2) und geringere Beständigkeit unterscheidet. Die letztgenannte Eigenschaft dürfte auf die Übertragbarkeit der in 3.4-Stellung befindlichen Wasserstoffatome auf den chinoiden Kern zurückzuführen sein.

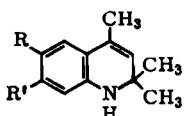
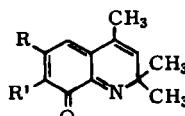
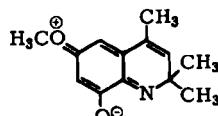


25



26

Wir haben unsere Oxydationsversuche schließlich auch auf „Acetonanile“ mit blockierter *p*-Stellung zum Stickstoff ausgedehnt, in der Absicht, die neu einzuführende Sauerstoff-Funktion in die *o*-Stellung, nämlich in 8-Stellung zu dirigieren und so zu cyclischen *o*-Chinonimiden zu gelangen. Die erforderlichen, in 2-Stellung disubstituierten Dihydrochinoline haben wir nach *Reddelien* und *Thurm*¹²⁾ durch Einfüßenlassen von Aceton in das flüssige Gemisch von aromatischem Amin und geringen Mengen Jod bei 170–175° erhalten. *p*-Toluidin und 3.4-Dimethyl-anilin ergeben so die 1.2-Dihydro-chinolin-Derivate 27 bzw. 28, *p*-Anisidin das entsprechende 6-Methoxy-Derivat 29. Es handelt sich um gelbe Öle, von denen die Dimethyl-Verbindung 28 alsbald kristallisiert.

27: R = CH₃, R' = H28: R = R' = CH₃29: R = OCH₃, R' = H30: R = CH₃, R' = H31: R = R' = CH₃32: R = OCH₃, R' = H

32a

Die Umsetzung mit Nitrosodisulfonat führt in allen drei Fällen zu roten Verbindungen, deren Eigenschaften von denen der oben beschriebenen *p*-Chinonimide deutlich verschieden sind. Die *o*-Chinonimide 30–32 haben keinen Chinongeruch, sind nicht flüchtig und lösen sich in Mineralsäuren mit rot- bis blauvioletter Farbe. Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherischen Lösungen ergibt hellbraune, voluminöse Niederschläge. Ähnlich den *p*-Chinonimiden sind die *o*-Verbindungen starke Oxydationsmittel: Aus neutraler Kaliumjodid-Lösung wird Jod entbunden, und schweflige Säure reduziert bereits in der Kälte. Die Schmelzpunkte liegen höher als bei den *p*-chinoiden Vertretern, von denen sich die *o*-Chinone auch im Absorptionspektrum unterscheiden (Abbild. 3). Das zusätzliche Maximum des nur hellroten Methoxy-chinons 32 bei 312 mμ lässt an eine Beteiligung der *p*-chinoiden Grenzstruktur 32a denken.

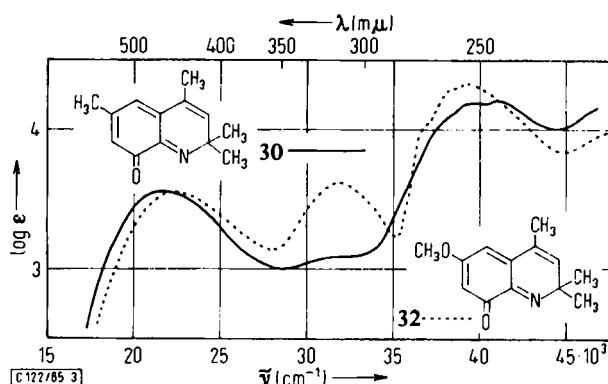
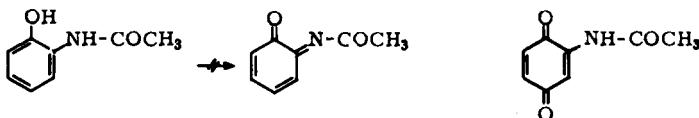


Abbildung. 3. UV-Spektren (in Methanol) von 2.2.4.6-Tetramethyl-chinolon-(8) (30) — und von 6-Methoxy-2.2.4-trimethyl-chinolon-(8) (32) - - -

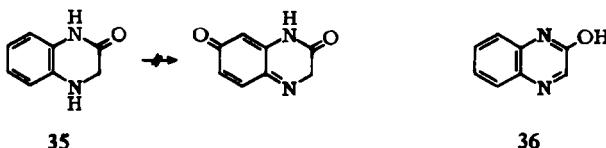
ANHANG

Ausgehend von acyclischen prim. oder sek. aromatischen Aminen hatten wir früher^{11,14)} das bei der Einwirkung von Nitrosodisulfonat zunächst gebildete Chinonimid gewöhnlich nicht fassen können, sondern dessen Folgeprodukte, Chinone und Chinonanile isoliert. Eine Ausnahme bildete das aus 2.6-Dimethoxy-anilin erhaltenen 2.6-Dimethoxy-benzochinon-(1.4)-1-imid. Das relativ stabile *o*-chinoide Naphthalin-chinon-(1.2)-1-imid wurde anderweitig erhalten¹⁵⁾.

Besonders stabil sind am Stickstoff acylierte oder sulfonierte Chinonimide¹⁶⁾, weshalb wir an die Möglichkeit dachten, daß *o*-Acetamino-phenol (33) vom Fremyschen Radikal zum entsprechenden *o*-Chinonimid dehydriert werden könnte. Tatsächlich jedoch hat die zum Acetamino-*p*-chinon (34) als der Verbindung mit dem geringeren Oxydationspotential führende Reaktion den Vorrang.



Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei dem Tetrahydrochinoxalin-Derivat 35, einem gleichsam cyclischen *N*-Monoacetyl-*o*-phenylen-diamin, das, obwohl formal mit 33 vergleichbar, von Kalium-nitrosodisulfonat nur dehydriert, nicht aber zum *p*-Chinonimid oxydiert wird (Bildung von 2-Hydroxy-chinoxalin (36)).



¹⁴⁾ H.-J. Teuber und R. Jellinek, Chem. Ber. 87, 1841 (1954).

¹⁵⁾ A. Lüttringhaus und H. Wulff, Angew. Chem. 67, 274 (1955).

¹⁶⁾ R. Adams und A. S. Nagarkatti, J. Amer. chem. Soc. 72, 4601 (1950) und folgende Mitteilungen.

Der Grund für die Verschiedenartigkeit der Reaktionswege dürfte im Gewinn an Aromatisierungsenergie bzw. in der Bevorzugung des energieärmeren Chinontyps zu suchen sein. Es handelt sich hier um zwei Beispiele, die verdeutlichen, wie sehr die Wirkungsweise des Fremyschen Radikals, nämlich die Zahl der von ihm betätigten Oxydationsäquivalente (3 oder 1), vom Substrat abhängt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, danken wir für eine Beihilfe, Herrn Th. Raabe für die Nacharbeitung einzelner Versuche.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁷⁾

A. Chinonimide der Indolin-Reihe

Versuche zur Synthese des Hydroxy-phenäthylamin-Derivats 1

o-Methoxy-benzylchlorid (3): 34 g *o-Methoxy-benzaldehyd* in 100 ccm Äthanol hydriert man an 2 g CuO/Cr₂O₃-Katalysator (nach Adkins) bei 150° und einem Anfangsdruck von 100 atü (Ende der Wasserstoff-Aufnahme nach 10 Min.) zu 33 g (96%) *o-Methoxy-benzylalkohol* vom Sdp.₁₆ 131–132° (Lit.¹⁸⁾: 246–247°/760 Torr).

In 27.6 g (200 mMol) *o-Methoxy-benzylalkohol* wird unter Eis/Kochsalz-Kühlung *Chlorwasserstoff* eingeleitet, bis die zunächst erhöhte Temperatur wieder auf 0° abgesunken ist. Dabei bilden sich zwei Schichten. Man trennt ab, wäscht mit Wasser, NaHCO₃-Lösung und nochmals mit Wasser und trocknet das gebildete, annähernd reine *o-Methoxy-benzylchlorid* (3) 1 Stde. über gepulvertem Calciumchlorid. Da die Destillation verlustreich ist, wird für die folgende Umsetzung das Rohprodukt verwendet.

2-[o-Methoxy-benzyl]-2-benzoyl-propan (5): 29.6 g (200 mMol) 4 in 120 ccm wasserfreiem Toluol werden mit 8.5 g gepulvertem *Natriumamid* 6 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei unter anfänglich starker Ammoniakentwicklung 4 in seine *Natriumverbindung* umgewandelt wird. Nach Erkalten wird 3 (Menge des vorstehend beschriebenen Ansatzes) langsam zugefügt und das Gemisch 12 Stdn. gekocht (Abscheidung von Natriumchlorid). Nach Erkalten wird vorsichtig mit Wasser und einigen ccm Eisessig zersetzt, die Toluolschicht abgetrennt, nach Trocknen mit Calciumchlorid eingedampft und der Rückstand fraktioniert destilliert: 28.5 g (53%) 5. Das blaßgelbe Öl erstarrt alsbald; Schmp. 79–80° (aus wenig Äthanol); leicht löslich in Aceton, Äther und Benzol. Mit konz. Schwefelsäure Gelbfärbung.

C₁₈H₂₀O₂ (268.3) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.62 H 7.60

Ketonspaltung von 5 zu 2,2-Dimethyl-3-[o-methoxy-phenyl]-propionsäureamid (6): 13.4 g (50 mMol) 5 werden in 50 ccm wasserfreiem Toluol mit 2.0 g fein gepulvertem *Natriumamid* 6 Stdn. gekocht. Nach Erkalten wird mit Wasser zersetzt, die Toluolschicht abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach Eindampfen erhaltene Öl kristallisiert in der Kälte beim Anreiben mit Petroläther: 6.7 g (64.5%) farblose Prismen vom Schmp. 132–133° (aus Benzol/Petroläther 1:2).

C₁₂H₁₇NO₂ (207.3) Ber. C 69.51 H 8.27 N 6.76 Gef. C 69.69 H 8.27 N 6.76

2,2-Dimethyl-pseudoindolone-(5) (2) aus 2-Amino-2-methyl-1-[o-amino-phenyl]-propan (8): Durch Kondensation von *o-Nitro-benzylchlorid* mit *2-Nitro-propan* in Gegenwart von *Natriummäthylat* (25°) gewonnenes *2-Nitro-2-methyl-1-[o-nitro-phenyl]-propan* (7) wird an Raney-Nickel bei 60–70°/100 atü zum Diamin 8¹⁰), einem farblosen Öl, hydriert.

¹⁷⁾ Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und in Schwefelsäure bestimmt. Die UV-Spektren (in Methanol) wurden mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer DK 1 der Firma Beckman Instruments aufgenommen.

¹⁸⁾ A. Lapworth und J. B. Shoesmith, J. chem. Soc. [London] 121, 1391 (1922).

Das **8-Dihydrochlorid** wird durch Einleiten von *Chlorwasserstoff* in die äthanol. Lösung von **8** und Eindampfen erhalten. Zers.-P. oberhalb von 250°.

1.42 g (6.00 mMol) **8-Dihydrochlorid**, in 10 ccm Aceton gelöst, werden mit der auf 5° vorgekühlten Lösung von 3.6 g *Kalium-nitrosodisulfonat* in 240 ccm *m/15 Phosphat-Puffer* (pH 7) vereinigt (Farbumschlag nach Gelbrot) und nach 10 Min. mit Chloroform (2×50 ccm) extrahiert. Die vereinigten, gelbroten Auszüge werden einige Stdn. über Natriumsulfat getrocknet. Scharfes Trocknen ist notwendig, da Wasserspuren bei der weiteren Aufarbeitung zersetzend wirken. Chromatographieren der Chloroformlösung an Aluminiumoxyd (nach Brockmann) ergibt als Eluat der untersten, farbigen Zone eine tiefgelbe Lösung, die, bei weniger als 20° i. Vak. zur Trockne gebracht, ein teilweise kristallines, gelbes, oberflächlich braunes Produkt ergibt, das auf Ton von anhaftendem Harz befreit wird: 240–270 mg (25–28%) 2 vom Schmp. 94 bis 96°. Nach Sublimieren bei 100–110°/12–14 Torr (teilweise Zers.) erhält man 2 blaßgelb und mikrokristallin; Zers.-P. 98–99°. Die stechend *p*-chinonähnlich riechende Substanz wird ohne Ausschluß von Licht und Luftfeuchtigkeit in wenigen Stdn. dunkelbraun und ist leicht löslich in Äthanol, Aceton, Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich löslich in Wasser und Petroläther. Mineralsäuren lösen tiefgelb. Aus der Lösung in 2*n* NaOH fällt alsbald ein braunes, amorphes Produkt aus. Verlust bei 20°/Hochvak. 5.6, 5.1%. UV-Spektrum (Abbildung 1): λ_{max} 272 m μ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$ (161.2) Ber. C 74.50 H 6.88 N 8.69 Gef. C 74.38 H 6.68 N 8.59

2.2-Pentamethylen-pseudoindololon-(5) (11)

1-Nitro-1-[o-nitro-benzyl]-cyclohexan (9): Zur Lösung von 2.3 g (0.10 g-Atom) *Natrium* in 200 ccm absol. Äthanol fügt man 14.2 g (0.11 Mol) *Nitrocyclohexan*. Nach einer Stde. setzt man 17.2 g (0.10 Mol) gepulvertes *o-Nitro-benzylchlorid* hinzu und läßt 24 Stdn. stehen. Das nach Abfiltrieren von Natriumchlorid und Eindampfen i. Vak. erhaltene gelbe Öl kristallisiert in der Kälte beim Anreiben mit Methanol; hieraus umgelöst 13.8 g (52%) blaßgelbe Prismen von **9**, Schmp. 94–95°; leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, mäßig löslich in Äther, Äthanol und Methanol, schwer löslich in Wasser, kaum in Petroläther.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (264.3) Ber. C 59.07 H 6.10 N 10.60 Gef. C 58.82 H 5.91 N 10.33

1-Amino-1-[o-amino-benzyl]-cyclohexan (10): 26.4 g Dinitroverbindung **9** in 300 ccm Äthanol werden an 5 g Raney-Nickel bei 70–80°/100 atü katalytisch hydriert. Die Reduktion ist nach 30 Min. beendet. Abfiltrieren vom Katalysator, Eindampfen i. Vak. und Destillieren ergeben 17.0 g (84%) farbloses Öl (10) vom Sdp.₁₄ 214–216°.

Das *Pikrat* erhält man beim Zusatz einer 1-proz. methanol. *Pikrinsäure-Lösung* zur Lösung von **10** in Methanol als orangefarbene Blättchen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ (433.4) Ber. C 52.65 H 5.35 N 16.16 Gef. C 53.04 H 5.91 N 16.32

Das **Dihydrochlorid** scheidet sich aus der äther. Lösung beim Zusatz von *HCl* in Äther ab: Prismatische Nadeln vom Zers.-P. 256–260° (aus Äthanol/Äther).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_2$ (277.2) Ber. N 10.10 Gef. N 9.87, 10.22

Oxydation zu 2.2-Pentamethylen-pseudoindololon-(5) (11): Die Lösung von 1.02 g Diamin **10** in 100 ccm Methanol wird mit der auf 5° vorgekühlten Lösung von 3 g *Kalium-nitrosodisulfonat* in 200 ccm *m/15 Phosphat-Puffer* (pH 6.9) versetzt (Farbumschlag nach Rotbraun). Chloroformextraktion (2×50 ccm), Trocknen der vereinigten Auszüge bei 0° über Natriumsulfat und Chromatographieren an Aluminiumoxyd ergeben nach Eluieren der untersten, gelben Zone und Einengen der erhaltenen Lösung i. Vak. bei <20° ein rotbraunes Konzentrat, das bei –20° orangegelbe Blättchen (228 mg, 23%) **11** vom Zers.-P. 107–108° abscheidet. Nach Vak.-Sublimation Schmp. der hellgelben Mikrokristalle 109–110°. UV-Spektrum (Abbildung 1): λ_{max} 279 m μ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$ (201.3) Ber. C 77.58 H 7.51 N 6.96 Gef. C 77.64 H 7.50 N 7.10

2,2-Tetramethylen-pseudoindolon-(5) (13) aus *Spiro[cyclopantan-1,2'-indolin]* (12): 210 mg **12-Hydrochlorid**¹⁹⁾ in 20 ccm Methanol ergeben bei Zusatz der Lösung von 0.6 g *Kalium-nitrosodisulfonat* in 40 ccm *m/15 Phosphat-Puffer* (pH 7) augenblicklich Farbumschlag nach Orangerot. Die 5 Min. später vorgenommene Chloroformextraktion (2×20 ccm) liefert nach Trocknen des Extrakts und Eindampfen (<20°) orangefarbene Kristalle, 178 mg (~99%) 13, nach fast verlustloser Vak.-Sublimation hellgelbe Prismen vom Zers.-P. 69–70°.



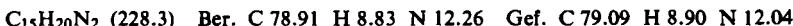
Das UV-Spektrum ist nahezu deckungsgleich (λ_{\max} 278 m μ , log ε 4.38) mit dem Spektrum der Pentamethylen-Verbindung 11 (Abbild. I).

Beim Einleiten von *Chlorwasserstoff* in die absol. äther. Lösung von 13 entsteht ein blaß-gelber, voluminöser Niederschlag, der sich nach Stehenlassen während einiger Tage unter seiner Mutterlauge in farblose Prismen (14) vom Zers.-P. 184–189° (aus Äthanol/Äther) umwandelt.



9-Methyl-dinor-eserolon-(5) (16)

*ind-2-Methyl-tryptamin*¹⁹⁾: 85 g (1.0 Mol) *Piperidin* werden unter Kühlung in 160 g 75-proz. Essigsäure eingetropft. Man fügt dann unter weiterer, guter Kühlung abwechselnd 120 ccm 25-proz. *Formalin-Lösung* und 131 g (1.00 Mol) *2-Methyl-indol* in Anteilen hinzu und schüttelt, bis alles gelöst ist. Nach einigen Stdn. wird mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt und in 1200 ccm 2*n* NaOH eingegossen. Die zunächst harzig anfallende Mannich-Base wird bald kristallin; nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Äthanol 220 g (96%) *2-Methyl-3-[piperidinomethylen]-indol*, farblose Prismen vom Schmp. 157–158° (aus Methanol).



Die Base ist leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, mäßig löslich in Äther, schwer in Petroläther, Methanol und Äthanol, unlöslich in Wasser.

Zur Suspension von 22.8 g (0.10 Mol) Mannich-Base in 100 ccm Methanol fügt man bei $\leq 25^\circ$ in Anteilen 14 g (0.15 Mol) *Dimethylsulfat*, wobei Lösung eintritt (orangegebl). Man läßt bei 5° stehen, gießt dann in eine Lösung von 10 g *Natriumcyanid* in 100 ccm Wasser und erhitzt 1 Stde. auf 90–100°, wobei sich ein orangegebltes Öl, *2-Methyl-indolyl-(3)-acetonitril*, abscheidet. Ätherextraktion, Waschen der vereinigten Auszüge mit Wasser, 2*n* NH₃, Wasser, 2*n* HCl sowie nochmals mit Wasser liefern nach Trocknen (Kaliumcarbonat) und Eindampfen ein alsbald erstarrendes, gelbes Öl; aus wenig Benzol 11 g (65%) farblose Prismen vom Schmp. 84–85° (Lit.⁷⁾: 85–86°).

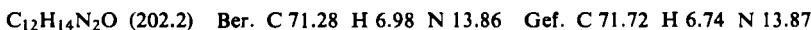
25.5 g (0.15 Mol) bei 190°/1 Torr dest. *2-Methyl-indolyl-(3)-acetonitril*, in 30 ccm bei 0° mit NH₃ gesättigtem Methanol gelöst, werden an 20 g Raney-Nickel bei 25°/100 atü 9 Stdn. katalytisch hydriert. Man fügt 0.5 g Aktivkohle hinzu, schüttelt durch, filtriert, dampft i. Vak. ein und erhält nach Destillieren des Rückstandes bei 176–177°/1.5 Torr 23.5 g (90%) blaß-gelbes, zähes Öl, *ind-2-Methyl-tryptamin*, das beim Anreiben mit absolutem Äther kristallisiert; Schmp. 108–109° (Lit.⁷⁾: 107–108°).

Durch Umsetzung mit *Äthylmagnesiumbromid* und Einwirkung von *Methyljodid* auf die gebildete Grignard-Verbindung erhält man *9-Methyl-dinor-desoxy-eserolin* (15)⁷⁾, farblose Rauten vom Schmp. 78–79° (aus Benzol/Petroläther).

9-Methyl-dinor-eserolon-(5) (16): 940 mg (5.00 mMol) 15, in 20 ccm Methanol gelöst und unter kräftigem Schütteln mit 3 g *Kalium-nitrosodisulfonat* in 200 ccm *m/15 Phosphat-Puffer* (pH 6.9) versetzt (Farbumschlag nach Orangerot), ergeben nach Stehenlassen wäh-

¹⁹⁾ Vgl. *H. Kühn* und *O. Stein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 567 (1937).

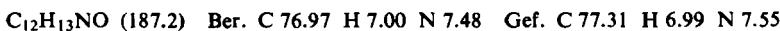
rend einer Stde. bei 5° und anschließendem Ausziehen mit Chloroform (3 × 30 ccm, Trocknen und Eindampfen bei <25°) ein rotes Öl, das bei -20° gelbrote Prismen abscheidet. Zur Reinigung kann es in Benzol an Aluminiumoxyd (nach Brockmann) chromatographiert werden: 910 mg (90%) 16 vom Schmp. 127–128° (nach Vak.-Sublimation bei 130–135° Badtemperatur). UV-Spektrum (Abbild. 1): λ_{max} 266 m μ .



Im Gegensatz zu den Chinonimiden der Indolin-Reihe ist 16 wochenlang haltbar; es wird nur oberflächlich tiefer rot. Es ist leicht löslich in Aceton, Äther, Äthanol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Petroläther. Auch in Wasser ist das Chinon schwer löslich, obwohl es sich nicht unmittelbar aus dem Reaktionsgemisch abscheidet. Konz. Mineralsäuren lösen gelb, zunehmend rotbraun bis braun.

B. p-Chinonimide der 1.2-Dihydro- und 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-Reihe

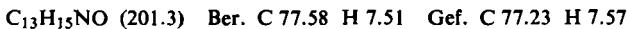
2.2.4-Trimethyl-chinolon-(6) (20) aus 2.2.4-Trimethyl-1.2-dihydro-chinolin-hydrochlorid (entspr. 17): 1.05 g (5.00 mMol) 17-Hydrochlorid, in 100 ccm Methanol gelöst und bei 0–10° unter kräftigem Umschütteln mit der Lösung von 3 g Kalium-nitrosodisulfonat in 200 ccm m/15 Phosphat-Puffer (pH 7) versetzt (Farbumschlag), ergeben nach Chloroformextraktion (2 × 25 ccm) einen blaßroten bis rotgelben Auszug, der, über Natriumsulfat getrocknet und bei <20° eingedampft, einen bei -20° kristallisierenden Rückstand liefert. Auf Ton von anhaftendem Harz befreit, wird dieser, 700 mg (~ 75%) 20, durch Chromatographieren in Benzol an Aluminiumoxyd gereinigt. Durch Sublimieren der so erhaltenen rötlichgelben Prismen i. Vak. bei 70–80° (Badtemp.) erhält man verlustreich das Analysenpräparat vom Zers.-P. 61–62°.



UV-Spektrum (Abbild. 2): λ_{max} 242, 252, 280 und 362 m μ .

Die unter Feuchtigkeitsausschluß beständige Verbindung löst sich leicht (gelb) in Äthanol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Wasser und Petroläther. Verd. Mineralsäuren lösen orangegelb, konzentrierte orangerot. Beim Stehenlassen, schneller beim Aufkochen, hellt sich die Farbe dieser Lösungen auf.

2.2.4.7-Tetramethyl-chinolon-(6) (21) aus 2.2.4.7-Tetramethyl-1.2-dihydro-chinolin-hydrochlorid (entspr. 18): Fügt man zur Lösung von 894 mg (4.00 mMol) 18-Hydrochlorid²⁰⁾ in 75 ccm Methanol die auf 5° abgekühlte Lösung von 2.4 g Kalium-nitrosodisulfonat in 160 ccm m/15 Phosphat-Puffer (pH 6.8), so trübt sich das Gemisch sofort infolge Abscheidung der freien, noch nicht umgesetzten Base 18. Beim Stehenlassen und gelegentlichen Umschütteln wird die Lösung jedoch wieder klar (rotgelb). Chloroformextraktion (2 × 50 ccm), Trocknen und schonendes Eindampfen des Auszugs ergeben 550 mg (68.5%) gelbrote bis gelbbraune Kristalle von 21, die durch Chromatographieren in Benzol an Aluminiumoxyd oder durch Sublimieren gereinigt werden. Schmp. 64–65°.



UV-Spektrum (Abbild. 2): λ_{max} 242, 294 und 370 m μ .

2.2.4.7.8-Pentamethyl-chinolon-(6) (22)

2.2.4.7.8-Pentamethyl-1.2-dihydro-chinolin (19): In 121 g (1.00 Mol) 2.3-Dimethyl-anilin werden in Gegenwart von 3 g Jod bei 170–175° unter kräftigem Rühren 300 ccm Aceton unter die Oberfläche der Schmelze so langsam eingetropft, daß über einen absteigend ange setzten Kühler etwa 1 Tropfen Flüssigkeit (Aceton/Wasser-Gemisch) pro Sek. abdestilliert.

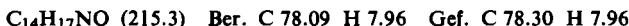
²⁰⁾ E. Knoevenagel, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1722 (1921).

Nach Beendigung dieses Vorgangs wird das braune Reaktionsgemisch i. Vak. fraktioniert destilliert. Der bei 150–175°/12 Torr übergehende Anteil wird nochmals destilliert: 64 g (32%) blaßgelbes Öl (**19**) vom Sdp.₁₂ 161–164°.

Das **19-Hydrochlorid** gewinnt man durch Zutropfen (Kühlung) von 2.5 ccm konz. *Salzsäure* zur Lösung von 5.0 g **19** in 40 ccm Äther: Farblose Prismen vom Schmp. 180–182° (aus Äthanol/Äther). Ausb. nahezu quantitativ.

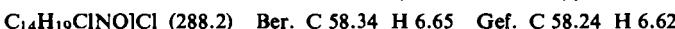


Oxydation von 19 zum Pentamethylchinolon 22: 1.19 g (5.00 mMol) **19-Hydrochlorid**, in 150 ccm Methanol gelöst und mit der Lösung von 3 g *Kalium-nitrosodisulfonat* in 300 ccm m/15 Phosphat-Puffer (pH 7) versetzt, ergeben ein trübes Reaktionsgemisch, das, nach 2–3 Min. orangegelb, im Verlauf von mehreren Std. (0°) 950 mg (88%) gelbe, sechseckige Blättchen vom Schmp. 87–88° abscheidet. Nach Vak.-Sublimation (95–105° Badtemp.) Schmp. 88–89°.



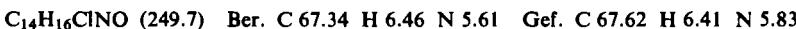
UV-Spektrum (Abbild. 2): λ_{\max} 241, 303 und 370 m μ .

5-Chlor-6-hydroxy-2.2.4.7.8-pentamethyl-1.2-dihydro-chinolin-hydrochlorid (entspr. 23): Beim Einleiten von *Chlorwasserstoff* in die absolut. äther. Lösung des *Chinolons 22* entsteht ein gelber Niederschlag, der, vorübergehend hellbraun, sich nach 24 Std. bei 5° in farblose Blättchen, **23-Hydrochlorid**, vom Zers.-P. 187–189° (nach Verfärbung ab 162°) umwandelt; Zers.-P. 1° höher nach Umkristallisieren aus Äthanol/Äther. Ausb. 87%.



Die methanol. Lösung des **23-Hydrochlorids** wird beim Stehenlassen infolge Autoxydation gelb.

5-Chlor-2.2.4.7.8-pentamethyl-chinolon-(6) (24): Die Lösung von 288 mg (1.00 mMol) **23-Hydrochlorid** in 35 ccm Methanol scheidet nach Zusatz von 600 mg *Kalium-nitrosodisulfonat* in 60 ccm m/15 Phosphat-Puffer (pH 6.8) (Farbumschlag nach Gelbrot) beim Stehenlassen über Nacht (5°) 170 mg orangegelbe Kristalle von **24**, Zers.-P. 59–60° (nach Sublimieren bei 70–80°/Hochvak.), ab.

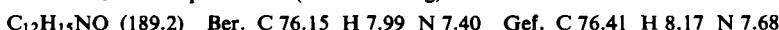


UV-Spektrum: λ_{\max} (log ε) 247 (4.15), 301 (4.30) und 369 m μ (3.65).

2.2.4-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-hydrochlorid (entspr. 25) aus 2.2.4-Trimethyl-1.2-dihydro-chinolin-hydrochlorid (entspr. 17): 2.1 g (0.10 Mol) **17-Hydrochlorid**, in 50 ccm Äthanol gelöst, nehmen bei der katalytischen Hydrierung an 50 mg PtO₂ während 2 Std. 0.10 Mol Wasserstoff auf. Die filtrierte und i. Vak. eingedampfte Lösung ergibt einen kristallinen Rückstand, farblose Prismen, **25-Hydrochlorid**, vom Schmp. 190–194° (aus Äthanol/Äther); Ausb. 95%.



2.2.4-Trimethyl-3.4-dihydro-chinolon-(6) (26) aus 2.2.4-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-hydrochlorid (entspr. 25): 1.06 g (5.00 mMol) **25-Hydrochlorid**, in 100 ccm Methanol gelöst, werden bei <10° mit 3 g in 200 ccm m/15 Phosphat-Puffer gelöstem *Kalium-nitrosodisulfonat* versetzt (Farbumschlag nach Gelbbraun). Der nach 10 Min. erhaltene Chloroformauszug liefert nach Trocknen über Natriumsulfat, Chromatographieren an Aluminiumoxyd und Eindampfen bei <20° gelbbraune Kristalle, 880 mg (92%) **26**; nach Vak.-Sublimation gelbe Prismen vom Schmp. 72–73° (Braunfärbung).



UV-Spektrum (Abbild. 2): λ_{\max} 274 und 358 m μ .

C. o-Chinonimide der 1,2-Dihydro-chinolin-Reihe

2.2.4.6-Tetramethyl-chinolon-(8) (30) aus 2.2.4.6-Tetramethyl-1,2-dihydro-chinolin-hydrochlorid (entspr. 27): Das sofort tiefrote Gemisch von 2.26 g (10 mMol) 27-Hydrochlorid in 100 ccm Methanol und von 6 g Kalium-nitrosodisulfonat in 400 ccm m/15 Phosphat-Puffer (pH 7) von 4° wird nach 10 Min. mit Chloroform (2 × 70 ccm) extrahiert. Die vereinigten roten Auszüge, mit Natriumsulfat getrocknet (0°), werden bei <15° i. Vak. stark eingeengt. Sie liefern bei -20° orangerote Prismen, die, in wenig absol. Äther aufgenommen (Filtrieren), nach Zusatz des doppelten Vol. Petroläther bei -60° in 1.85 g rote Nadelchen von 30, Schmp. 79—80°, übergehen.

$C_{13}H_{15}NO$ (201.3) Ber. C 77.58 H 7.51 N 6.96 Gef. C 77.68 H 7.54 N 7.05

UV-Spektrum (Abbild. 3): λ_{max} 243, 252 und 455 mp.

Aus neutraler, wäsr. Kaliumjodid-Lösung macht 30 Jod frei. Schweflige Säure und Dithionit reduzieren bereits in der Kälte. 2n Mineralsäuren sowie 12n HCl lösen rotviolett, konz. Schwefelsäure kornblumenblau. 2n NaOH löst gelbrot, zunehmend braun bis grünstichig mißfarben. Aceton, Äthanol und Chloroform lösen spielend, Äther und Benzol gut, Wasser mäßig, Petroläther kaum.

2.2.4.6.7-Pentamethyl-chinolon-(8) (31)

2.2.4.6.7-Pentamethyl-1,2-dihydro-chinolin (28): In 121 g (1.00 Mol) 3,4-Dimethyl-anilin und 3 g Jod läßt man bei 170—175° durch einen in die Schmelze eintauchenden Tropftrichter langsam 300 ccm Aceton einfließen, so daß pro Sek. nicht mehr als 1 Tropfen Aceton/Wasser-Gemisch abdestilliert. Sobald kein Destillat mehr übergeht, wird i. Vak. fraktioniert. Der bei 150—175°/14 Torr übergegangene Anteil wird nochmals destilliert: 96 g (48%) gelbes Öl vom Sdp.₁₄ 164—166°. Das Öl erstarrt alsbald kristallin; Schmp. 58—59°.

$C_{14}H_{19}N$ (201.3) Ber. C 83.53 H 9.52 Gef. C 83.46 H 9.58

Das 28-Hydrochlorid erhält man bei allmählicher Zugabe (0°) von 2.5 ccm 12n HCl zur Lösung von 5.0 g 28 in 40 ccm Äther als bald erstarrendes Harz; farblose Prismen vom Zers.-P. 210—213° (aus Äthanol/Äther).

$C_{14}H_{20}NCl$ (237.8) Ber. C 70.71 H 8.48 Gef. C 70.27 H 8.64

Oxydation von 28 zum Pentamethylchinolon 31: 2.30 g (0.10 Mol) 28-Hydrochlorid, in 100 ccm Methanol gelöst, werden mit der Lösung (0°) von 6 g Kalium-nitrosodisulfonat in 400 ccm m/15 Phosphat-Puffer (pH 6.82) versetzt. Beim Umschütteln wird das zunächst trübe Gemisch wieder klar (purpurrot). Nach 10 Min. wird auschloroformiert (2 × 75 ccm), da beim bloßen Stehenlassen des Ansatzes, auch nach Abziehen des Methanols, im Gegensatz zur Darstellung des p-Chinonimids 22, kein Reaktionsprodukt ausfällt. Die vereinigten, über Natriumsulfat (5°) getrockneten Chloroformauszüge werden i. Vak. bei tiefer Temperatur eingeengt. Der dunkelrote, ölige Rückstand kristallisiert gewöhnlich erst bei -20°. Aus Äther/Petroläther bei -60° tiefrote Nadeln von 31, Zers.-P. 142—143°. Ausb. 95%.

$C_{14}H_{17}NO$ (215.3) Ber. C 78.09 H 7.96 N 6.51 Gef. C 77.83 H 7.80 N 6.37

UV-Spektrum: λ_{max} (log ε) 256 (4.25) und 485 mp. (3.52).

6-Methoxy-2,2,4-trimethyl-chinolon-(8) (32)

6-Methoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydro-chinolin (29): 61.6 g (0.50 Mol) p-Anisidin werden mit 150 ccm Aceton in Gegenwart von 2 g Jod in der üblichen Weise kondensiert. Durch fraktionierte Vak.-Destillation erhält man 59 g (62%) gelbes Öl (29) vom Sdp.₁₃ 153—155°.

Das 29-Hydrochlorid erhält man bei der Zugabe von 2.5 ccm 12n HCl zur Lösung von 5.0 g 29 in 40 ccm Äther als farblose Prismen vom Zers.-P. 197—199° (aus Äthanol/Äther).

$C_{13}H_{18}NOCl$ (239.7) Ber. N 5.88 Gef. N 6.07

Oxydation von 29 zu 6-Methoxy-2,2,4-trimethyl-chinolon-(8) (32): Die Lösung von 1.2 g (5.0 mMol) 29-Hydrochlorid in 100 ccm Methanol wird beim Vereinigen mit der Lösung von 3 g Kalium-nitrosodisulfonat in 200 ccm m/15 Phosphat-Puffer (pH 6.8) zunächst trüb, beim kräftigen Umschütteln (1 Min.) jedoch wieder klar (Farbumschlag nach Orangegebel). Nach 5 Min. wird mit Chloroform ausgezogen (2 × 50 ccm) und in der üblichen, schonenden Weise aufgearbeitet. Man erhält so 350 mg ziegelrote Prismen von 32, Zers.-P. 157–158° (aus Äther).

$C_{13}H_{15}NO_2$ (217.3) Ber. C 71.85 H 6.96 N 6.45 Gef. C 72.01 H 7.43 N 6.88

UV-Spektrum (Abbild. 3): λ_{max} 253, 312 und 445 m μ .

32 verhält sich gegenüber Kaliumjodid, schwefliger Säure und Dithionit wie die *o*-Chinon-imide 30 und 31.

Anhang

2-Acetamino-benzochinon-(1,4) (34) aus o-Acetamino-phenol (33): Die Lösung von 756 mg (5.00 mMol) 33 in 50 ccm Aceton zeigt nach Zusatz von 3 g Kalium-nitrosodisulfonat, gelöst in 150 ccm m/15 Phosphat-Puffer (pH 6), Farbumschlag nach Ziegelrot. Sie wird nach 15 Min. mit Chloroform ausgezogen und ergibt dann 735 mg (89 %) kristallines Chinon 34 vom Schmp. 140–141° (nach Vak.-Sublimation) (Lit.²¹): Schmp. 142°.

$C_8H_7NO_3$ (165.1) Ber. C 58.20 H 4.28 N 8.48 Gef. C 58.28 H 3.94 N 8.54

Dehydrierung von 2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinoxalin (35) zu 2-Hydroxy-chinoxalin (36): 592 mg (4.00 mMol) 35, in 80 ccm Methanol gelöst und mit der Lösung von 2.4 g Kalium-nitrosodisulfonat in 160 ccm m/15 Phosphat-Puffer (pH 6.5) versetzt, ergeben ein blaßgelbes Reaktionsgemisch, das alsbald gelbliche Prismen abscheidet; nach mehreren Std. (0°) 520 mg (89 %) 36 vom Schmp. 260–261°. Nach Vak.-Sublimation Schmp. 263–264° (Lit.²²): 265°.

$C_8H_6N_2O$ (146.1) Ber. C 65.74 H 4.14 N 19.17 Gef. C 65.46 H 4.31 N 18.95, 18.88

²¹) F. Kehrmann und G. Bahatrian, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 2399 (1898).

²²) W. H. Perkin jr. und G. C. Riley, J. chem. Soc. [London] 123, 2399 (1923).