

eingetan, und darauf werden 4.2 g Ammoniumthiocyanat zugesetzt. Dieses Gemisch wird in einer Porzellanschale in 2~3 Stunden allmählich auf dem Wasserbade ausgetrocknet. Der krystallinische Rückstand wird, pulverisiert und diesem 50 ccm Wasser hinzugefügt, wiederum langsam abgedampft. Der ausgetrocknete graue Rückstand wird auf dem Wasserbade 4 Stunden lang erhitzt. Dieses Gemisch vom rohen Thioharnstoffderivat und Ammoniumchlorid wird pulverisiert und in 50 ccm Wasser suspendiert, langsam auf 70° unter Rückfluss erwärmt, dann auf 35° abgekühlt und die Krystalle aufgenommen. Krystallinisches Pulver aus abs. EtOH, Schmp. 207°. Die Ausbeute: 5.5 g (42% d. Theorie). $C_{13}H_{12}O_2N_2S$ —Ber.: C, 60.0; H, 4.7; N, 10.1. Gef.: C, 63.04; H, 4.42; N, 11.23.

[4-(4-Hydroxyphenoxy)-phenyl]-cyanamid—Nach Kurzer, aus 5.2 g (0.02 Mol) Thioharnstoff hergestellt; Schuppen aus Tetrahydrofuran, Schmp. 120°. Die Ausbeute: 1.5 g (33% d. Theorie). Leicht löslich in EtOH, schwer in Et_2O . Labil gegen Hitze.

1-[4-(4-Hydroxyphenoxy)-phenyl]-3-methylguanidin—Aus 1.1 g (0.005 Mol) Cyanamid hergestellt. Feine Nadelchen aus Wasser, Schmp. 220°. Ziemlich löslich in heissem Wasser. $C_{14}H_{15}O_2N_3$ —Ber.: C, 65.4; H, 5.9; N, 16.3. Gef.: C, 57.99; H, 5.62; N, 15.05. Hydrochlorid: Schuppen aus 5%iger HCl, Zers. Pkt. ca. 215°. $C_{14}H_{16}O_2N_3Cl$ —Ber.: C, 57.2; H, 5.5; N, 14.3. Gef.: C, 57.55; H, 5.63; N, 14.21.

Zusammenfassung

Von den Brommethyl-derivaten des Diphenyläthers ausgehend, Sommelet'sche Reaktion, wurden die Aldehyde dergestellt; die letzteren wurden, über Nitrostyrole und Phenyläthylamine, in die Guanidinoäthyl-derivate übergeführt. Drei Methylguanidino-diphenyläther wurden aus den Amino-Verbindungen, über Thioharnstoff- und Cyanamid-derivate, abgeleitet. Tuberkulostatische Wirkung dieser Verbindungen *in vitro* wurde zugleich berichtet.

(Eingegangen am 15. Mai, 1957)

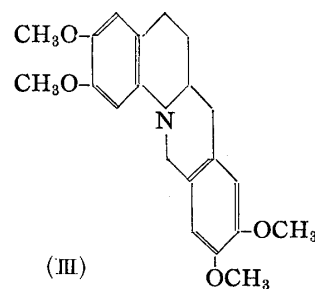
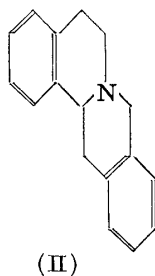
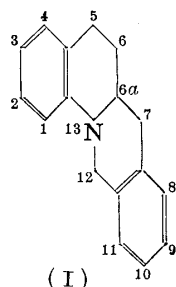
UDC 547.837

11-3

70. Eiji Ochiai und Sachiko Suzuki: Synthese des Dibenzo[*b, f*]chinolizidins.

(Phamaz. Institut, medizin. Fakultät, Universität Tokyo*)

Dieser Versuch wurde mit dem Ziel durchgeführt, das 6,6a,7,12-Tetrahydro-5*H*-benzo[*b, f*]chinolizin (I), das dem Grundskelett (II) des Tetrahydroberberins entsprechenden Chinolin-Analogen herzustellen. Ein Tetramethoxyderivat dieser Verbindung (III) wurde schon von Sugawara, Kodama und Inagaki¹⁾ kernsynthetisch dargestellt. Sie beschrieben, dass (III) an der Luft veränderlich ist.



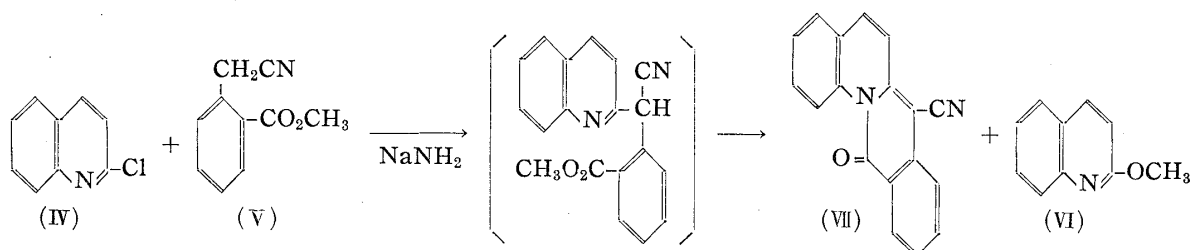
Zu diesem Zweck haben wir zuerst die Kondensation von 2-Chlorchinolin (IV) und *o*-(Methoxycarbonylphenyl)-acetonitril (V) mittels Natriumamides untersucht. Die Reak-

* Hongo, Tokyo (落合英二, 鈴木幸子).

1) J. Pharm. Soc. Japan, **61**, 491(1941); Ber. **74**, 457(1941).

tion vollzog sich in indifferentem Medium wie Äther, Benzol, Toluol oder flüssigem Ammoniak, und als Reaktionsprodukt wurde ein neutrales kristallinisches Produkt neben einer kleinen Menge 2-Methoxychinolin (VI) erhalten. Es bildete gelbe Nadeln vom Schmp. 190°, deren Analysenzahlen mit der Formel $C_{18}H_{10}ON_2$ übereinstimmten. In seinem IR-Spektrum ist bei 4.51μ eine CN-Bande und bei 5.92μ eine CO-Bande eines Laktams bemerkbar. Für seine Konstitution wurde somit die Formel (VII) aufgestellt. Die Nebenentstehung des 2-Methoxychinolins ist damit verständlich und den Reaktionsverlauf kann man sich wie folgt vorstellen.

Die Ausbeute an (VII) war nicht befriedigend und zwar höchstens nur 43% der Theorie, trotz der verschiedenen Reaktionsbedingungen, wie die Tabelle I zeigt. Es



war umso merkwürdiger, weil das 2-Chlorchinolin mit dem Phenylacetonitril selbst unter analoger Bedingung mit fast quantitativer Ausbeute kondensierte.²⁾

TABELLE I.

Nr.	Lösungsmittel	A : B : NaNH_2^* Mol-äquiv.	Reaktionsbedingungen	Ausbeute von (VII)
1	Äther	1 : 1.2 : 5	(A) u. NaNH_2 in Äther wurden 1 Std. bei Zimmertemp. stehengelassen, dann (B) in Äther zugesetzt u. 5 Std. unter Rückfluss erhitzt.	8%
2	Benzol	1 : 1.8 : 5	(A) u. NaNH_2 in Benzol wurden 10 Min. unter Rückfluss erhitzt, dann (B) in Benzol zugesetzt u. 6 Std. unter Rückfluss erhitzt.	26%
3	Toluol	1 : 1.1 : 2.5	(A) u. NaNH_2 in Toluol wurden 2 Std. unter Rückfluss erhitzt, dann (B) in Toluol zugesetzt u. 8 Std. unter Rückfluss erhitzt.	37%
4	"	1 : 1.5 : 2	(A) u. NaNH_2 in Toluol wurden 30 Min. unter Rückfluss erhitzt, dann (B) in Toluol zugesetzt u. 9 Std. unter Rückfluss erhitzt.	37%
5	"	1 : 1.4 : 5	Analog wie Nr. 4.	43%
6	"	1 : 2 : 2.5	Analog wie Nr. 4.	29%
7	fl. NH_3	1 : 2 : 2.5 (KNH_2)	Zuerst (A) zugesetzt, nach 15 minütigem Umrühren (B) hinzugefügt u. noch 3 Std. umgerührt.	18.5%

* (A) *o*-(Methoxycarbonylphenyl)-acetonitril (B) 2-Chlorchinolin

(VII) ist sehr beständig gegen saurige Hydrolyse. So blieb es fast unverändert, selbst bei 45 stündiger Einwirkung von konz. H_2SO_4 bei Zimmertemperatur oder beim Erhitzen im Rohr mit konz. HCl -Äthanol (4 : 1) auf 150° . Erst bei längerem Erhitzen in alkoholischer Natron-Lösung konnte man eine farblose prismatische Aminosäure $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ vom Zers. Pkt. 221° erhalten, deren Konstitution aus den unten angegebenen Gründen als 2-(*o*-Carboxybenzoyl)-chinolin (VIII) festgestellt wurde.

- Ihr UV-Spektrum ist mit demselben des 2-Acetylchinolins ähnlich (Fig. 1).
- Sie bildet ein Anhydrid des Hydrazons (IX) bzw. Oxims (X).
- In ihrem IR-Spektrum sind zwei CO-Banden bei 5.90μ (Arylcarbonsäure) und

2) Mizuno, *et al.* : Dieses Bulletin, 3, 225(1955).

5.97 μ (Diarylketon) vorhanden.

Die Entstehung von (VIII) aus (VII) kann man verstehen, wenn man die Eingreifung einer Oxydation während der Hydrolyse annimmt. In Bestätigung dieser Annahme konnte man beim Ansäuern der Reaktionslösung die Entwicklung von Blausäure bemerken und die Vermehrung der Ausbeute an (VIII) durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd erzielen. Der Reaktionsverlauf ist unten angezeigt. Solch autonome Oxydation wurde schon beim 4-(α -Cyanobenzyl)-2,6-lutidin bemerkt.³⁾

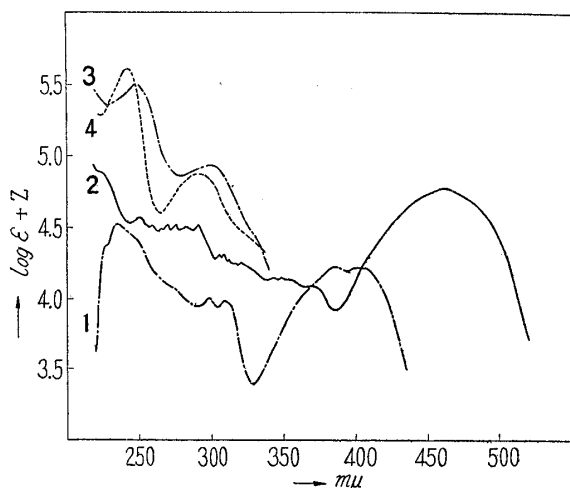
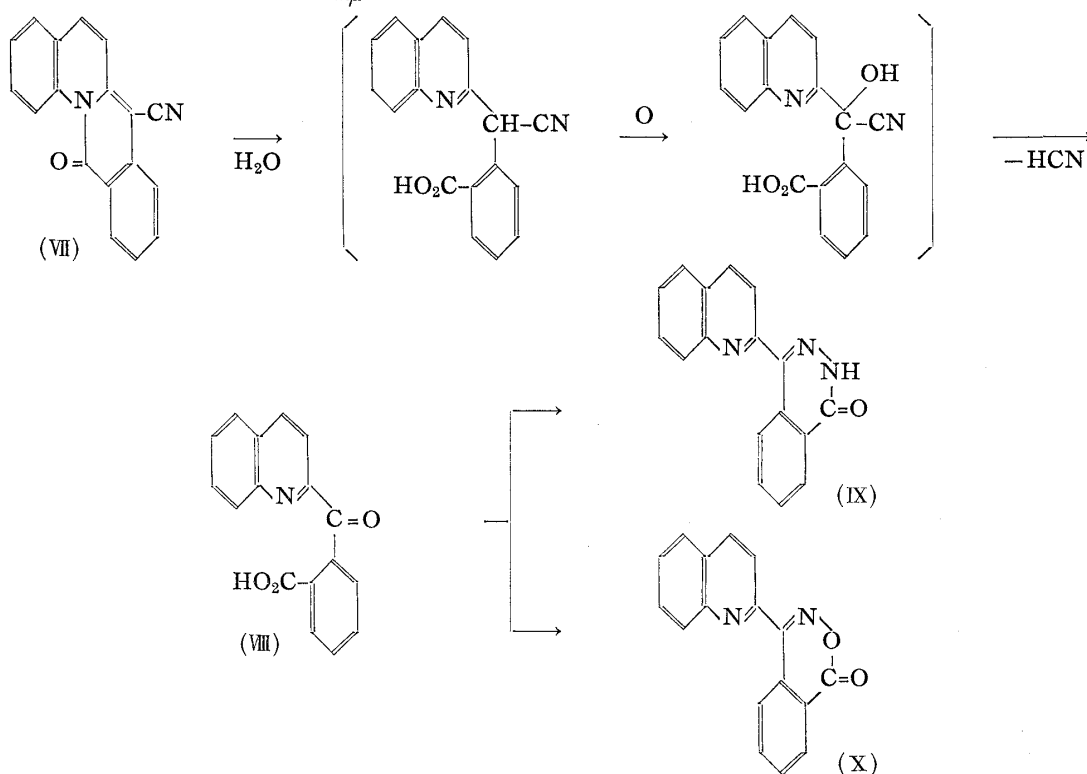


Fig. 1.
Ultraviolette-Absorptionsspektren
(in EtOH)

1. (Z=0) 12-Oxo-dibenzo[*b,f*]chinolizin-7-carbonitril (in EtOH)
2. (Z=0.4) Der rote Farbstoff (in EtOH)
3. (Z=1) 2-(*o*-Carboxybenzoyl)-chinolin (in 0.1N NaOH)
4. (Z=1) 2-Acetylchinolin (in EtOH)



Bei dieser Hydrolyse entstand nebenbei ein roter Farbstoff in kleiner Menge, welcher bei der Abkürzung der Reaktionsdauer sogar hauptsächlich erhalten wurde. Der letztere bildete pulverige Kriställchen vom Zers. Pkt. 280~283° mit der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_2N_2$, die dem Säureamid von (VII) entspricht. Die Banden seines IR-Spektrums bei 3.20 μ (gebundene NH-St.), 5.95 μ (Amid I, CO-St.) und 6.15 μ (Amid II, NH-d.) und das Verschwinden der CN-Bande in ihm kann man vorläufig mit der Annahme der Säureamid-

3) T. Kato : J. Pharm. Soc. Japan, 75, 1228(1955).

Bildung erklären. Es ist kaum löslich in Äther, Benzol, Aceton bzw. Alkohol und ein wenig löslich in Chloroform. Es ist löslich in konz. Chlorwasserstoffsäure sowie konz. Natronlauge je unter Verfärbung zu schwach gelber Lösung, aus welcher dasselbe beim Verdünnen mit Wasser unverändert ausfiel. Diese Eigenschaften weisen auf eine Betain-Struktur wie z.B. (XI) hin. In Übereinstimmung damit wurde es bestätigt, dass der Farbstoff bei weiterem Erhitzen in alkoholischer Natron-Lösung in (VIII) übergeht konnte man jedoch die Entwicklung von Blausäure auch bemerken, als man die Reaktionslösung ansäuerte. Die letzte Reaktion ist mit der Formel (XI) nicht vereinbar.

Nun haben wir die Reduktion von (VIII) untersucht, um dasselbe in (I) überzuführen.

Die katalytische Reduktion von (VIII) mit Platinoxid in Alkohol-Lösung, wobei ca. 5.5 Molen Wasserstoff aufgenommen wurden, gab drei kristallinische Produkte vom Schmp. 164~165°(a), Schmp. 149~150.5°(b) und Schmp. 183~187°(c).

(a) entsprach einer Zusammensetzung $C_{17}H_{19}O_2N$ oder $C_{17}H_{21}O_2N$. Es ist basisch, ist aber nicht mehr säurig. Sein UV-Spektrum (Fig. 2) stimmte nicht mit dem 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin, sondern mit der Benzoesäure überein. In seinem IR-Spektrum ist die Bande eines γ -Lactons bei 5.68μ vorhanden, jedoch keine Bande eines Enamins ($5.92 \sim 6.10 \mu$) bemerkbar. Diese Data zeigen, dass (a) der Formel (XII) entspricht.

Die Analysenzahlen und das UV-Spektrum von (b) stimmten mit denen von (a) beinahe überein. Ob es eine stereoisomere Verbindung von (a) vorstellt, konnte man wegen Mangel des Materials nicht feststellen (Fig. 2). (c) wurde wegen des Material-Mangels nicht untersucht.

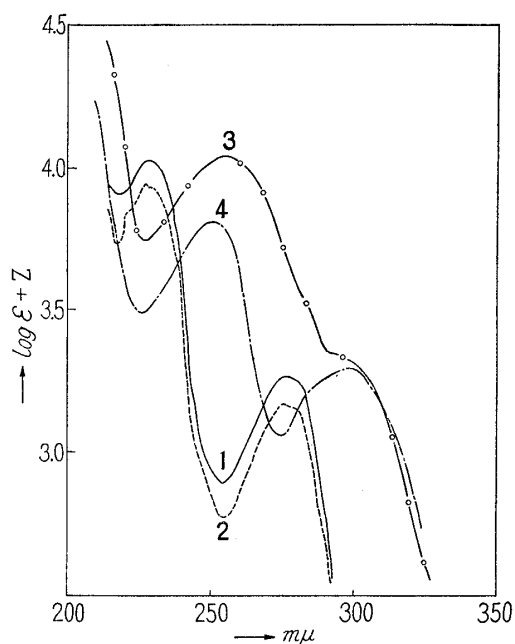
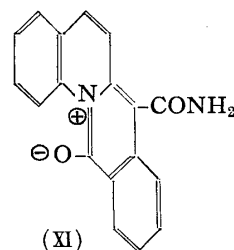
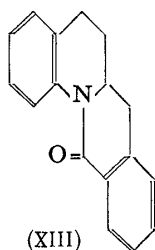
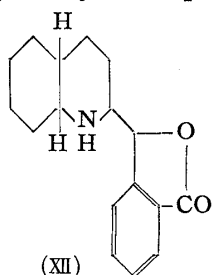


Fig. 2.

Ultraviolettabsorptionsspektren
(in EtOH)

1. ($Z=0$) (XIIa)
2. ($Z=0.1$) (XIIb)
3. ($Z=0$) 6,6a,7,12-Tetrahydro-5H-dibenzo[*b,f*]chinolizin
4. ($Z=0$) 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin

Es wurde dann die Wolff-Kishner'sche Reduktion von (VIII) untersucht. Die nach Huang-Minlon durchgeführte Reaktion gab nur Hydrazon-Anhydrid (IX), d.h. 4-(2-Chinolyl)-1,2-dihydro-1-phthalazon.



Schliesslich wurde (VIII) nach Clemmensen reduziert und als Reduktionsprodukt ein neutrales rhombisches Kristall vom Schmp. $127\sim 128^\circ$ von der Zusammensetzung $C_{17}H_{15}ON$ erhalten. Im IR-Spektrum des letzteren ist eine Bande bei 6.12μ vorhanden, welche der CO-Bande nicht von einem γ -Laktam, sondern von einem δ -Laktam zuzuschreiben ist. Hierbei liegt also kein Verdacht der Umlagerung⁴⁾ vor, sodass seine Konstitution der Formel (XIII) entspricht.

(XIII) geht bei der Reduktion mit $LiAlH_4$ in die erzielte Base (I) über. Die letztere ist ölig, an der Luft nicht beständig, färbt sich bald rötlich und wurde als nadelförmiges Chlorhydrat vom Zers. Pkt. $184\sim 186^\circ$ charakterisiert. Sein UV-Spektrum (Fig. 2) ist mit demselben des 1,2,3,4-Tetrahydrochinolins sehr ähnlich, in Übereinstimmung mit der Formel (I). Zu bemerken ist noch, dass das Hydrochlorid nicht ganz beständig ist. An der Luft färbte es sich allmählich rotbräunlich und wurde bei wiederholten Umkristallisation harzig.

So wurde versucht, die Verbindung (I) mit Jod zu dehydrieren. Als Reaktionsprodukt konnte man orangegelbe Kriställchen vom Zers. Pkt. $204\sim 205^\circ$ erhalten, dessen Analysenzahlen mit der Formel $C_{17}H_{14}NJ\cdot\frac{1}{2}H_2O$ übereinstimmten. Für seine Konstitution sind die Formel (XIVa) und (XIVb) denkbar. Auf Grund des Vergleiches seines UV-Spektrums (Fig. 3), welches nicht mit demselben von Chinolin-jodmethylat, sondern

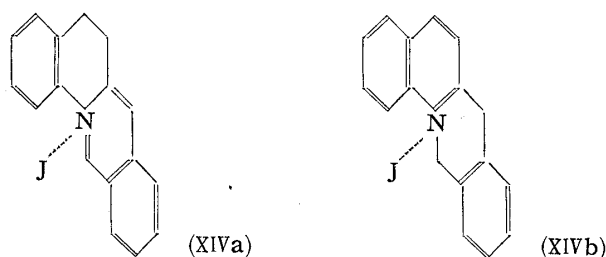
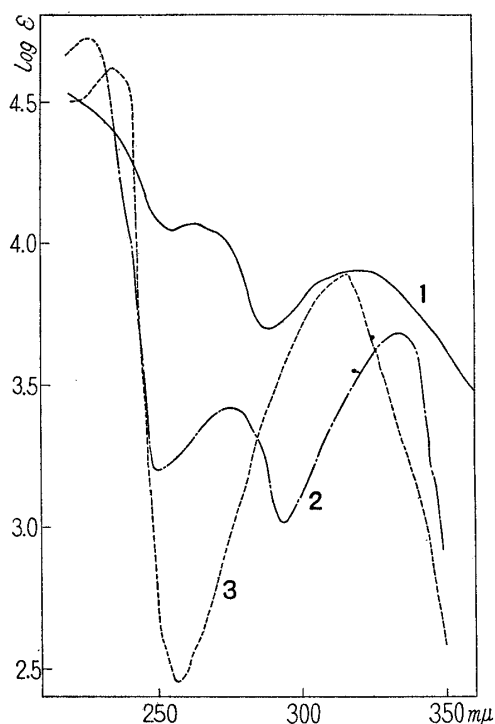
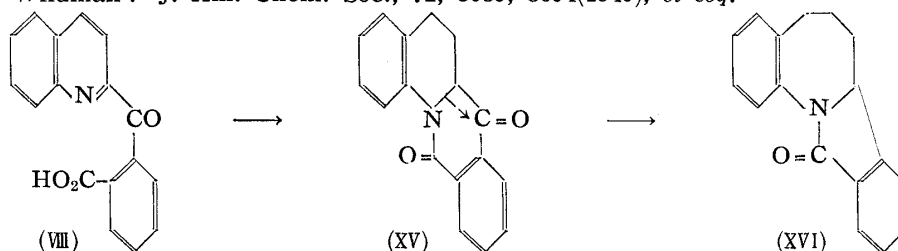


Fig. 3.
Ultravioletabsorptionsspektren
(in EtOH)

1. (XIV)
2. Chinolin-jodmethylat
3. Isochinolin-chlorhydrat

4) Eine Umlagerung ist möglich, wenn hierbei der Pyridin-Teil der Carbonylgruppe vorangehend hydriert wird. Das entstandene β -Aminoketon (XV) könnte dann in die Verbindung der Formel (XVI) übergehen, wie Leonard und seine Forschungsgruppe oftmals gezeigt haben. Vgl. dazu Leonard, Wildman: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3089, 3094(1949), *et seq.*



von Isochinolin-chlorhydrat sehr ähnlich war, wurde ihm die Formel (XIVa) vermutet. Das letztere stellt das dem Grundskelett des Berberins entsprechende Chinolin-Analogen dar.

Diese Versuche wurden mit der Unterstützung des Unterrichtsministeriums zur Förderung der Chemie durchgeführt.

Experimental

Kondensation des 2-Chlorchinolins mit *o*-(Methoxycarbonylphenyl)-acetonitril—1.88 g (0.011 Mol) *o*-(Methoxycarbonylphenyl)-acetonitril wurden in 10 ccm wasserfreiem Toluol gelöst, 1 g (0.026 Mol) fein pulverisiertes NaNH_2 zugesetzt und unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein blaugrüner Niederschlag unter Entwicklung von NH_3 -Gas ausschied. Nach 5 Minuten wurde die Erhitzung unterbrochen, eine Lösung von 3.5 g 2-Chlorchinolin (0.021 Mol) in 10 ccm wasserfreiem Toluol zugesetzt und unter Rückfluss noch 2 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmischung auf ca. 70 g Eis gegossen und die hierbei ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Beim Umkristallisieren aus Me_2CO wurden 650 mg gelbe Nadeln (VII) vom Schmp. 190° erhalten. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ —Ber.: C, 79.98; H, 3.73; N, 10.37. Gef.: C, 79.40; H, 3.35; N, 9.87.

Das Filtrat wurde in die Wasser- resp. Toluol-Schicht getrennt. Die Toluol-Schicht wurde mit 2*N* HCl geschüttelt und die Toluol-Lösung nach dem Einengen mit Äther behandelt. Der in Äther unlösliche Teil gab beim Umkristallisieren aus Aceton 220 mg gelbe Nadeln vom Schmp. 190° , die mit oben erhaltenen (VII) identifiziert wurden. Der in Äther lösliche Teil gab 2.35 g öligen Rückstand, welcher ein Pikrat vom Schmp. $118\sim 120^\circ$ gab. Beim Umkristallisieren des letzteren aus EtOH bildete es Nadeln vom Schmp. $122\sim 122.5^\circ$, und es wurde durch eine Mischprobe mit dem 2-Chlorchinolin-Pikrat identifiziert. Die 2*N* HCl-Lösung wurde mit Soda-alkalisch gemacht und mit Äther ausgezogen. Der Äther-Auszug (380 mg) gab ein Pikrat vom Schmp. $155\sim 160^\circ$, welches beim wiederholten Umkristallisieren aus EtOH Nadeln vom Schmp. 180° bildete. Die letztere wurden durch eine Mischprobe mit dem 2-Methoxychinolin-Pikrat identifiziert.

Hydrolyse von 12-Oxodibenzo(*b,f*)chinolizin-7-carbonitril (VII) mit alkoholischer Natronlauge—i) 480 mg (VII) wurden in 20 ccm 10%iger alkoholischen Natronlauge (bereitet aus 2 g NaOH und 20 ccm 70%igem EtOH) zugesetzt und auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich die Lösung bald rötlich färbte und dann allmählich zu orangegelber Farbe übergang. Nach 12 stündigem Erhitzen wurde diese Lösung mit CO_2 gesättigt, unter vermindertem Druck der EtOH abdestilliert und der Rückstand nach Zusatz einer kleinen Menge Wassers mit CHCl_3 extrahiert. Aus der CHCl_3 -Lösung wurden 50 mg roter Farbstoff vom Zers. Pkt. 255° erhalten, welcher aus AcOH umkristallisiert wurde. Zers. Pkt. $280\sim 283^\circ$. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ —Ber.: C, 74.99; H, 4.20; N, 9.72. Gef.: C, 75.01; H, 3.82; N, 9.51.

Die wässrige Schicht gab beim Neutralisieren mit AcOH schwach gelbe Kristalle, die aus MeOH umkristallisiert wurden. Farblose Prismen, Zers. Pkt. $220\sim 221^\circ$ (VIII). Die Ausbeute: 130 mg (30%). $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ —Ber.: C, 73.64; H, 4.00; N, 5.05. Gef.: C, 73.50; H, 3.99; N, 5.10.

Oxim-anhydrid (X): Nadeln aus EtOH, Schmp. 224.5° . Es ist löslich in 6*N* HCl und unlöslich in 10%iger NaOH. $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ —Ber.: C, 74.44; H, 3.68; N, 10.21. Gef.: C, 74.79; H, 3.96; N, 9.70.

Hydrazon-anhydrid (IX): Nadeln aus EtOH, Schmp. 286° , löslich in 6*N* HCl und unlöslich in 10%iger NaOH. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ —Ber.: N, 15.38. Gef.: N, 15.60.

ii) 0.9 g (VII) wurden mit einer Lösung von 2 g NaOH in 20 ccm 70%igem EtOH und 0.5 ccm 30%igem H_2O_2 auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 4 Stunden wurden noch 0.5 ccm H_2O_2 hinzugefügt und weiter 8 Stunden erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit CO_2 eingeleitet und die abweichenden Gase in NaOH aufgenommen. Die NaOH-Lösung zeigte positive Berlinerblau-Reaktion von Cyanidion. Die Reaktionslösung wurde analogerweise wie bei (i) aufgearbeitet und 0.4 g (VIII) (45% d. Theorie) erhalten.

iii) 0.5 g (VII) wurden mit 5 ccm 10%iger äthanolischer NaOH-Lösung 45 Minuten lang unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde nach dem Abdestillieren von EtOH mit 10%iger AcOH neutralisiert und der ausgeschiedene rote Farbstoff aus AcOH umkristallisiert. Zers. Pkt. $280\sim 281^\circ$. Die Ausbeute, 130 mg.

Katalytische Reduktion von 2-(*o*-Carboxybenzoyl)-chinolin (VIII)—0.33 g (VI) wurden mit 0.1 g PtO_2 in 20 ccm EtOH katalytisch reduziert. Die H_2 -Aufnahme: 184 ccm (28°). Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung gab beim Abdampfen des Lösungsmittels 320 mg Rückstand, welcher sich zum Teil kristallisierte. Der letztere wurden in Benzol gelöst und durch eine Alumina-Säule chromatographisch gereinigt. Die früher ausfließenden Fraktionen gaben beim Umkristallisieren aus Petrolbenzin 50 mg Nadeln (a) vom Schmp. $164\sim 165^\circ$. $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$ —Ber.: C, 75.24; H, 7.80; N, 5.16. Gef.: C, 75.36; H, 7.63; N, 5.09.

Die nächst ausfließenden Fraktionen gaben beim Umkristallisieren aus Petrolbenzin 30 mg schup-

penartiges Kristall (b) vom Schmp. 149~150.5°. $C_{17}H_{19}O_2N$ —Ber.: C, 75.81; H, 7.11. $C_{17}H_{21}O_2N$ —Ber.: C, 75.24; H, 7.80. Gef.: C, 76.00; H, 7.52. Eine Mischprobe mit dem oben erhaltenen Kristall (a) schmolz bei 115~121°.

Die zuletzt ausfließenden Fraktionen gaben 20 mg pulverige Substanz (c) vom Schmp. 183~187°.

Reduktion von (VIII) nach Huang-Minlon—180 mg (VIII) wurden in 20 ccm Triäthylenglykol gelöst, 0.25 ccm 85%iges Hydrazinhydrat und 4 g KOH zugesetzt und 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Hiernach wurde der Kühler vom Kolben weggenommen, unter Abdampfen von Wasser und Hydrazinhydrat eingengt bis die Temperatur der Reaktionsmischung auf 195~200° stieg. Hiermit wurde der Kühler nochmals auf den Kolben gesetzt und 2 Stunden lang auf 195~200° erhitzt. Der Reaktionsmischung wurde 5 ccm Wasser zugesetzt, mit HCl neutralisiert und die ausgeschiedenen Kristalle aus EtOH umkristallisiert. 110 mg Nadeln vom Schmp. 286°. Eine Mischprobe mit (IX) schmolz bei 286°.

Clemmensen'sche Reduktion von (VIII)—Zu einem Gemisch aus 1 g (VIII) und 5.5 g Zinkamalgam wurden 15 ccm konz. HCl gegossen, wobei eine heftige Reaktion eintrat. Die Reaktionsmischung wurde dann unter Rückfluss erhitzt. Nach 7 Stunden wurden noch 5 ccm konz. HCl hinzugefügt und 8 Stunden weiter im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene ölige Substanz durch Dekantieren aufgenommen, mit konz. Ammoniak zersetzt und mit Äther ausgezogen. Der Äther-Auszug wurde in Benzol gelöst und durch eine Alumina-Säule chromatographisch gereinigt. 420 mg farblose Rhomben (XIII) aus MeOH vom Schmp. 127~128°. $C_{17}H_{15}ON$ —Ber.: C, 81.90; H, 6.06; N, 5.62. Gef.: C, 81.89; H, 5.90; N, 5.74.

6,6a,7,12-Tetrahydro-5H-dibenzo[b, f]chinolizin (I)—Eine Lösung von 230 mg (XIII) in 30 ccm abs. Äther wurde zu einer Suspension von 200 mg $LiAlH_4$ in 10 ccm abs. Äther unter Eiskühlung eingetropft und dann 5 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde zuerst mit wasserhaltigem Äther und dann mit Wasser zersetzt, mit 10%iger H_2SO_4 neutralisiert und mit Äther ausgezogen. Die Äther-Lösung wurde nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 , mit getrocknetem HCl-Gas eingeleitet und das ausgeschiedene Chlorhydrat aus EtOH umkristallisiert. 240 mg farblose Nadeln vom Zers. Pkt. 184~186°. $C_{17}H_{17}N \cdot HCl$ —Ber.: C, 74.84; H, 6.28; N, 5.15. Gef.: C, 74.49; H, 6.29; N, 5.00.

Dehydrierung von (I) mit Jod—Zu einer Lösung von 90 mg (I) in 5 ccm EtOH wurde eine Lösung von 150 mg Jod in 6 ccm EtOH zugesetzt und unter Rückfluss 30 Minuten lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die Reaktionslösung wurde abgedampft, der harzige Rückstand mit Na_2SO_3 -Lösung behandelt und der unlöslich bleibende Teil nach dem Trocknen im Exsikkator aus EtOH- Me_2CO umkristallisiert. Zers. Pkt. 204~205.5°. Die kristallform ist nicht klar. $C_{17}H_{14}NJ \cdot \frac{1}{2}H_2O$ —Ber.: C, 55.43; H, 4.01. Gef.: C, 55.70; H, 4.30.

Zusammenfassung

Durch Kondensation von 2-Chlorchinolin und *o*-(Methoxycarbonylphenyl)-acetonitril mittels Natriumamides wurde das 12-Oxodibenzo[b, f]chinolizin-7-carbonitril (VII) neben dem 2-Methoxychinolin erhalten. (VII) ist beständig gegen säurige Hydrolyse und durch alkalische Hydrolyse wurde des 2-(*o*-Carboxybenzoyl)-chinolin (VIII) erhalten. (VIII) wurde reaktiv in 6,6a,7,12-Tetrahydro-5H-benzo[b, f]chinolin (I) übergeführt.

(Eingegangen am 20. März 1957)