

329. J. v. Braun: Über das Festigkeitsverhältnis des Piperidin- und des Tetrahydrochinolin-Ringes.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. Juni 1909.)

Schlüsse auf die relative Festigkeit, die einem bestimmten Ring-system innewohnt, kann man im allgemeinen aus zwei Gruppen von Erscheinungen ziehen: aus dem Grade von Leichtigkeit, mit dem sich seine Bildung aus einem offenen Gebilde vollzieht, und aus der Höhe des Widerstandes, den es einer Ringaufsprengung entgegenbringt. Die Erscheinungen der ersteren Art kann man wohl im allgemeinen als weniger sicheren Maßstab betrachten, und zwar deshalb, weil bei Bildungsreaktionen oft Verhältnisse mitspielen, die zu der Festigkeit des fraglichen Endproduktes unter normalen Umständen in keiner direkten Beziehung stehen. Wenn man z. B. beobachtet, wie in der Reihe der Calciumsalze der zweibasischen Säuren von der allgemeinen Formel $(\text{CH}_2)_x \begin{matrix} < \text{CO}_2 \\ > \end{matrix} \text{Ca}$ die Tendenz zur Bildung cyclischer Ketone $(\text{CH}_2)_x > \text{CO}$, unter Abspaltung von Calciumcarbonat, von der Adipinsäure ab stetig abnimmt, um schon bei der Azelainsäure nahezu gleich Null zu werden, so könnte man schließen — und dieser Schluß ist wohl auch allgemein gezogen worden —, daß die Beständigkeit, also die Festigkeit des Gefüges, bei einem cyclischen Keton vom Cyclopentanon über das Cyclohexanon zum Suberon stark abnimmt, um beim Azelainketon, $(\text{CH}_2)_7 > \text{CO}$, nahezu gleich Null zu werden. Daß dem nicht so ist, daß an diesem Resultat vielleicht lediglich die zur Ausführung der Reaktion nötige sehr hohe Temperatur Schuld trägt, geht mit Evidenz aus den neuen Versuchen Demjanoffs¹⁾ und Wallachs²⁾ hervor, wonach Alkohole $(\text{CH}_2)_x > \text{CH.OH}$ des sieben- und achthgliedrigen Systems sich, wie es scheint, nicht schwieriger als die niederen Ring-homologen bilden, wenn man Basen $(\text{CH}_2)_{x-1} > \text{CH.CH}_2.\text{NH}_2$ mit salpetriger Säure behandelt; aus diesen Alkoholen können dann durch Oxydation glatt die zugehörigen Ringketone erhalten werden. Wenn ferner auf der anderen Seite z. B. das Resultat der intramolekularen Alkylierung des ϵ -Chloramylamins, $\text{Cl}.\text{(CH}_2)_5.\text{NH}_2$ ³⁾, und des o -7-Chlorpropyl-anilins, $\text{Cl}.\text{(CH}_2)_3.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2$ ⁴⁾, mit einander verglichen wird, so wäre es falsch, aus der Tatsache, daß in beiden Fällen ein quan-

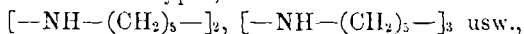
¹⁾ Chem. Zentralbl. 1903, I, 828; 1904, I, 1214.

²⁾ Ann. d. Chem. 353, 318 [1907].

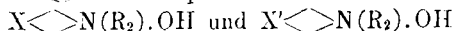
³⁾ Gabriel, diese Berichte 25, 415 [1892].

⁴⁾ Braun und Steindorff, diese Berichte 38, 850 [1905].

titativer Ringschluß zum Piperidin- resp. Tetrahydrochinolinchlorhydrat erfolgt, den Schluß zu ziehen, daß beide Ringsysteme, da sie gleiche Bildungstendenz aufweisen, auch annähernd gleiche Festigkeit besitzen müssen: wie weiter gezeigt wird, ist diese Festigkeit in Wirklichkeit außerordentlich verschieden, und das gleichartige Verhalten bei der intramolekularen Alkylierung beruht vielleicht nur darauf, daß in beiden Fällen der an sich möglichen Bildung anderer Produkte von verwandtem Typus, z. B.



ein viel größerer Widerstand entgegengesetzt wird. Und wenn man umgekehrt aus der Tatsache allein, daß das β -Bromäthyl-benzylamin, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, sich nicht nur intramolekular zum Bromhydrat des *N*-Benzyläthylenimins, sondern auch extramolekular zum Bromhydrat des Dibenzylpiperazins alkyliert¹⁾, den Schluß ziehen würde, daß der Äthyleniminring geringere Bildungstendenz, also auch geringere Festigkeit, wie z. B. das Piperidin, besitzen muß, so wäre dieser Schluß noch nicht bindend, da die Erscheinung darauf beruhen kann, daß der Bisäthyleniminring-Bildung kein größerer Widerstand als der Äthyleniminring-Bildung entgegengebracht wird, folglich auch beidenebeneinander herlaufen. Viel sicherere Schlüsse kann man offenbar auf die Festigkeit eines Ringkörpers durch sein Verhalten bei Aufspaltungsreaktionen ziehen, insbesondere wenn es gelingen würde, eine Reaktion ausfindig zu machen, die bei einem bestimmten Ringtypus entweder so verlaufen kann, daß der Ring intakt bleibt, oder so, daß er auseinander gerissen wird; wenn man dann den Betrag, in welchem unter gleichen Umständen zwei verschiedene Ringkörper vom gegebenen Typus die Ringsprengung erleiden, mit einander vergleicht, so kann man sich daraus ein, wie mir scheint, ziemlich sicheres Urteil über das Festigkeitsverhältnis der beiden Körper bilden, ja es kann dieses Verhältnis sogar zahlenmäßig zum Ausdruck gebracht werden. Für ringförmige Verbindungen mit einem bloß aus Kohlenstoff bestehenden Skelett dürfte eine solche Methode meines Wissens noch nicht existieren. Für stickstoffhaltige Ringbasen stellt auf den ersten Blick die Hofmannsche Aufspaltung durch erschöpfende Alkylierung eine im Prinzip gut geeignete Methode dar, denn man könnte erwarten, daß aus dem Betrage, in welchem die zwei Ringkomplexen $\text{X} \langle \rangle \text{N}-$ und $\text{X}' \langle \rangle \text{N}-$ entsprechenden Ammoniumhydroxyde

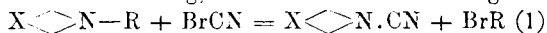


in offene Verbindungen ($\text{Y}-\text{NR}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Y}'-\text{NR}_2 + \text{H}_2\text{O}$) und in tertiäre Ringbasen ($\text{X} \langle \rangle \text{NR} + \text{R} \cdot \text{OH}$ und $\text{X}' \langle \rangle \text{NR} + \text{R} \cdot \text{OH}$) über-

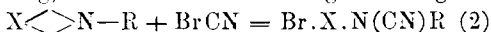
¹⁾ Gabriel und Stelzner, diese Berichte **29**, 2384 [1896].

geben, sich ein Schluß auf die Festigkeit der Komplexe $X\langle\rangle N-$ und $X'\langle\rangle N-$ würde ziehen lassen. Leider trifft dies bei näherer Betrachtung nicht zu, da sich der Verlauf der Hofmannschen Reaktion bei einem gegebenen Ringkomplex sprungweise und scheinbar ohne einfache Gesetzmäßigkeit je nach der Art und Größe der Radikale R ändert: Dimethyl-piperidiniumhydroxyd liefert z. B. beim Zerfall quantitativ das offene Produkt (das leider mit einem irreführenden Namen behaftete »Dimethylpiperidin* $CH_2 : CH.(CH_2)_3.N(CH_3)_2$), während das analoge Tetrahydrochinolinprodukt quantitativ Methylalkohol abspaltet; und andererseits erleiden weder das Methyl-äthylpiperidinium-¹⁾, noch das Methyl-äthyl tetrahydrochinolinhydroxyd ²⁾ eine Ringöffnung, während dieselbe beim Methyl-isoamylderivat des Piperidins wieder ganz in den Vordergrund tritt³⁾; aus dem Vergleich der Methyl-äthylverbindungen könnte man folgern, daß der Piperidin- und der Tetrahydrochinolinring ein gleiches und zwar sehr festes inneres Gefüge besitzen, aus dem Vergleich der Dimethyl-ammoniumhydroxyde aber, daß der Tetrahydrochinolinring unendlich viel fester als der Piperidinring gebaut ist.

Eine Methode nun, welche in einer, wie es scheint, einwandsfreien Weise die Festigkeitsverhältnisse einer Reihe von cyclischen, stickstoffhaltigen Systemen mit einander zu vergleichen erlaubt, stellt die Bromcyan-Aufspaltung tertiärer Ringbasen dar; diese Aufspaltung ist dadurch charakterisiert⁴⁾, daß bei Verbindungen $X\langle\rangle N-R$ mit Alkylresten von mittlerer Größe sich ein bestimmtes Verhältnis herstellt zwischen dem Umfang, in welchem die Ablösung von R



und dem Umfang, in welchem die Öffnung des Ringes



erfolgt, derart, daß der Betrag der Reaktion (2) mit abnehmender Größe von R stufenweise und ohne überraschende Sprünge immer geringer wird. Je größer nun bei Gegenwart eines bestimmten Restes R der Umfang der Reaktion (2) bei einem Komplex $X\langle\rangle N-$ gegenüber einem Komplex $X'\langle\rangle N-$ ist, um so geringer muß dessen innere Festigkeit sein, und wenn man ein gleiches Resultat bei Anwendung verschiedener Reste R erhält, so muß damit eine Grundlage zur eindeutigen Ableitung des Festigkeitsverhältnisses geschaffen werden.

Ich habe diesen Gedankengang einstweilen auf das Piperidin und das Tetrahydrochinolin angewandt und bin dabei zu dem

¹⁾ Hofmann, diese Berichte **14**, 660 [1881].

²⁾ Eigene Beobachtung.

³⁾ Schotten, diese Berichte **15**, 422 [1882].

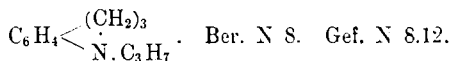
⁴⁾ Vergl. diese Berichte **42**, 2035 [1909].

überraschend einfachen Resultat gekommen, daß das Äthyl-tetrahydrochinolin etwa zweimal so schwer, wie das Äthyl-piperidin und das Propyl-tetrahydrochinolin auch etwa zweimal so schwer wie das Propyl-piperidin von Bromcyan aufgespalten wird. Streng genommen folgt daraus natürlich bloß, daß 1:2 das Verhältnis der Festigkeiten der beiden Ringkomplexe gegenüber dem Bromcyan ist; ungefähr wird man aber in diesem Verhältnis (so lange nicht etwa bei anderen Aufspaltungsreaktionen ein ganz anderes Resultat zutage tritt) auch ein Maß für ihre Festigkeit im allgemeinen zu erblicken haben. Versuche, auf ähnlicher Grundlage auch das Verhältnis zwischen dem Pyrrolidin- und dem Piperidinring zu ermitteln, sind im Gange, werden aber wegen der Schwierigkeit, mit der die Beschaffung größerer Mengen tertiärer Pyrrolidine verknüpft ist, voraussichtlich noch einige Zeit in Anspruch nehmen.

N-Propyl-tetrahydrochinolin und Bromcyan.

Das Propyltetrahydrochinolin kann schnell und in sehr guter Ausbeute (bis zu 90 %) aus Tetrahydrochinolin und Propyljodid namentlich dann gewonnen werden, wenn man größere Mengen auf einmal verarbeitet, und zwar indem man die Komponenten im molekularen Verhältnis zusammenbringt, auf dem Wasserbade erwärmt und die nach einiger Zeit einsetzende, recht energische Reaktion nicht durch Herabnehmen vom Wasserbade oder durch Kühlung zu mäßigen versucht, sondern die bedeutende Reaktionswärme ruhig weiter wirken läßt. Die Vereinigung geht unter diesen Umständen sehr vollständig vor sich, während sie bei Verarbeitung nur kleiner Mengen Base und Jodid oder bei einer Ableitung der Reaktionswärme zu Beginn der Reaktion keine großen Beträge erreicht. Zur Reindarstellung der tertiären Base wird die bald erstarrende Masse mit Alkali versetzt, mit etwas Benzoylchlorid durchgeschüttelt, dem von Äther aufgenommenen Gemenge von Propyljodid, Benzoyl- und Propyl-tetrahydrochinolin die tertiäre Base mit verdünnter Säure entzogen und mit Alkali in Freiheit gesetzt. Sie siedet unter 16 mm Druck völlig konstant bei 146°, riecht schwach nach Tetrahydrochinolin und ist farblos, färbt sich aber beim Stehen allmählich rötlich-braun.

0.1977 g Sbst.: 14 ccm N (13°, 738 mm).



Von den Salzen der Base zeichnet sich das Pikrat, welches sich in Äther ölig abscheidet und erst nach längerer Zeit fest wird, auch aus Alkohol, worin es sich in der Kälte schwer löst, zunächst ölig herauskommt, durch seinen niedrigen Schmelzpunkt (73°) aus.

0.1532 g Sbst.: 17.7 ccm N (13°, 746 mm).

$C_{12}H_{17}N.C_6H_5N_3O_7$. Ber. N 13.15. Gef. N 13.40.

Charakteristisch — namentlich zur Unterscheidung vom Tetrahydrochinolin (die für die folgenden Versuche von Wichtigkeit war) — ist das Jodhydrat, welches in kaltem Wasser fast ganz unlöslich ist und in schönen Nadeln vom Schmp. 178° krystallisiert,

0.2635 g Sbst.: 0.2062 g AgJ. — 0.2347 g Sbst.: 10 ccm N (21°, 739 mm).

$C_{12}H_{17}N.HJ$. Ber. J 41.91, N 4.63.

Gef. » 42.29, » 4.71,

während das Tetrahydrochinolinjodhydrat, welches 10° niedriger schmilzt, sich in Wasser sehr leicht löst. Weniger prägnante Löslichkeitsdifferenzen zeigen sich bei den Bromhydraten, da, ebenso wie das BrH-Salz der tertiären Base (Schmp. 177°), auch das Salz der sekundären (Schmp. 167°) von Wasser in der Kälte ziemlich schwer aufgenommen wird.

Das Chlorhydrat des Propyltetrahydrochinolins endlich ist sehr leicht löslich und schmilzt bei 162°.

Bringt man Propyl-tetrahydrochinolin mit Bromcyan zusammen, erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade und versetzt die resultierende braune Flüssigkeit mit verdünnter Säure, so gehen geringe Mengen (etwa 5 %) Propyltetrahydrochinolin in Lösung, während ein undestillierbares, nach Propylbromid deutlich riechendes Gemenge von Tetrahydrochinolyl-cyanamid, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{(CH}_2\text{)}_3 \\ \text{N.CN} \end{matrix}$, Propylbromid, C_3H_7Br , und *o*- γ -Brompropyl-cyanpropylanilin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{(CH}_2\text{)}_3 \cdot Br \\ \text{N(CN)C}_3 \cdot H_7 \end{matrix}$, zurückbleibt. Die Bestandteile dieses Gemenges lassen sich wie folgt nachweisen und bestimmen:

1. Tetrahydrochinolyl-cyanamid. Wenn man das Gemenge mit irgend einer Base (Piperidin, Anilin usw.) vermischt und erwärmt, so wird das Brom im Propylbromid und im Brompropylanilin-Derivat gegen die basischen Reste ($C_5H_{10}N.$, $C_6H_5.NH.$ usw.) unter Bildung säurelöslicher Verbindungen ausgetauscht, während das Tetrahydrochinolylecyanamid intakt bleibt und durch Behandeln der Reaktionsmasse mit verdünnter Säure von seinen Begleitern befreit werden kann. Man erhält es als Öl, welches nach dem Aufnehmen in Äther und Trocknen über geschmolzener Pottasche bei 185—188° (17 mm Druck) als farblose, nahezu geruchlose Flüssigkeit überdestilliert.

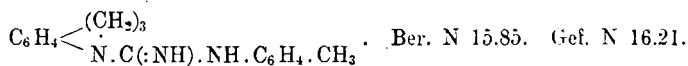
0.1270 g Sbst.: 19.6 ccm N (14°, 750 mm).

$C_6H_4 \begin{matrix} \text{(CH}_2\text{)}_3 \\ \text{N.CN} \end{matrix}$. Ber. N 17.72. Gef. N 18.07.

Durch Kochen mit Säuren wird es schnell in Tetrahydrochinolin verwandelt, durch Erhitzen mit halogenwasserstoffsäuren Salzen von

Basen liefert es mit derselben Leichtigkeit wie das Piperidocyanamid¹⁾ Derivate des Guanidins. Von diesen ist die Tetrahydrochinolyphenyl-Verbindung ein Öl, das auch nach wochenlangem Stehen nicht erstarrt; sehr schön krystallisiert läßt sich dagegen das *p*-Tolyl-derivat erhalten, das man durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Erhitzen der Cyanverbindung mit salzsaurem *p*-Toluidin auf 150°, Zusatz von Alkali und Durchleiten von Wasserdampf zunächst als bräunliche, feste Masse gewinnt. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und krystallisiert aus letzterem in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 108°.

0.1310 g Sbst.: 18.8 ccm N (16°, 741 mm).



Das Pikrat ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 206°.

0.1187 g Sbst.: 17.6 ccm N (18.5°, 745 mm).

Ber. N 17.07. Gef. N 16.8.

Was die Ausbeute an Tetrahydrochinolycyanamid betrifft, so werden aus 35 g Propyltetrahydrochinolin 14—15 g gewonnen.

2. Propylbromid. Das bei der Einwirkung von Bromcyan auf Propyltetrahydrochinolin entstehende Propylbromid kann leicht dadurch nachgewiesen werden, daß man es mit Wasserdampf abdestilliert, oder, mit Rücksicht auf frühere Beobachtungen²⁾ über die Zersetzung gebromter Cyanamide bei höherer Temperatur, noch sicherer dadurch, daß man in dem Gemenge von Produkten, welches bei der Kondensation mit einer primären resp. sekundären Base in der oben beschriebenen Weise entsteht, das Propylderivat dieser Base nachweist. Besonders glatt gelingt dies bei Anwendung von Anilin: das nach Entfernung von Tetrahydrochinolycyanamid resultierende Gemenge von basischen Verbindungen liefert (da die Kondensationsprodukte von *o*-Brompropyl-cyanpropylanilin mit Dampf nicht flüchtig sind) bei der Behandlung mit Wasserdampf ein Destillat, welches außer überschüssigem Anilin nur das Propyl-anilin enthält. Durch Behandeln mit Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung läßt sich dieses leicht in Form der Benzolsulfoverbindung fassen, die mit einem aus reinem Propylanilin dargestellten Präparat völlige Identität zeigte. Der Körper ist leicht löslich in Äther, schwer in Ligroin und scheidet sich auf Zusatz von Ligroin zu seiner nicht zu konzentrierten Lösung in Äther allmählich als ein schneeweißes Krystallpulver vom Schmp. 54° ab.

0.2657 g Sbst.: 12.7 ccm N.

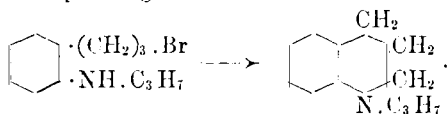
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Ber. N 5.1. Gef. N 5.41.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 2038 [1909]. ²⁾ Diese Berichte **42**, 2035 [1909].

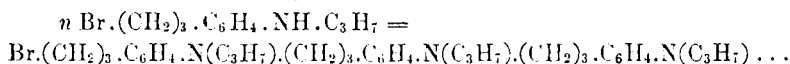
Die größten Schwierigkeiten bot es, das

3. *o*- γ -Brompropyl-cyanpropylanilin quantitativ nachzuweisen. Die Kondensationsprodukte, die es mit Basen, selbst mit Äthyl- und Diäthylamin, liefert, lassen sich nicht unzersetzt destillieren, sie zeigen auch keine Neigung zur Krystallisation, und auch die Versuche, an Stelle des Broms Reste wie .CN oder .OC₆H₅ einzuführen, ergaben kein günstiges Resultat: Schließlich zeigte sich, daß man auf einem indirekten Wege zum Ziele kommen kann. Wenn man das Gemenge der bei der Behandlung des Propyltetrahydrochinolins mit Bromcyan entstehenden Produkte mit 48-prozentiger Bromwasserstoffsäure etwa eine Stunde lang kocht, so tritt vollständige Verseifung aller Cyangruppen ein, und man erhält beim Eindampfen ein Gemenge von Ammoniumbromid, bromwasserstoffsäurem Tetrahydrochinolin und dem Bromhydrat des *o*- γ -Brompropyl-propylanilins. Ich hoffte ursprünglich, es würde sich eine Trennung dieser Salze durchführen und insbesondere das letztere rein fassen lassen. Dies war nun allerdings nicht möglich: das Bromammonium läßt sich zwar durch Behandlung mit absolutem Alkohol wegbringen, aber aus dem in Alkohol löslichen Salzgemenge läßt sich durch Umkrystallisieren aus Wasser bloß etwa die Hälfte des darin enthaltenen, in Wasser schwer löslichen Tetrahydrochinolin-Bromhydrats fassen. (Schmp. 167°. Gef. N 6.84 %. Ber. N 6.54 %.) Das im Filtrat enthaltene Gemisch läßt eine saubere Zerlegung in die Komponenten nicht zu.

Ich war also genötigt, noch einen Schritt weiter zu gehen und die intramolekulare Veränderung der gebromten Anilinbase zu Hilfe zu nehmen. Versetzt man das Gemenge der Bromhydrate mit Alkali, erwärmt einige Zeit — das zunächst abgeschiedene braune, bromhaltige, basische Öl färbt sich dabei grünlich — und leitet Wasserdampf durch, so verflüchtigt sich das gesamte Tetrahydrochinolin und derjenige Teil (A) der ursprünglichen gebromten Base, welcher der intramolekularen Alkylierung anheimfällt:



Ein Teil (B) bleibt als braunes, zähes, schwach bromhaltiges Öl im Rückstand und verdankt offenbar seine Entstehung einem extramolekularen Alkylierungsprozes:



Das Tetrahydrochinolin kann aus dem Destillat in Form z. B. der Benzolsulfoverbindung isoliert werden, und da seine Menge ziem-

lich genau der Menge des Tetrahydrochinolyl-cyanamids, die bei anderen Versuchen gefunden wurde, entspricht, so kann man schließen, daß das rückständige Öl B keine irgend erheblichen Quantitäten des Kondensationsproduktes von Tetrahydrochinolin mit Brompropylpropylanilin enthält, dessen Bildung man von vornherein nicht außer acht lassen durfte. Die Summe von B und A (dieses letztere kann bequem durch das Jodhydrat charakterisiert werden) beträgt 12—13 g bei Verarbeitung von 35 g Propyltetrahydrochinolin, und da etwa 2 g tertiäre Base mit Bromcyan nicht in Reaktion treten, so kann man sagen, daß von 33 g Propyltetrahydrochinolin rund $\frac{3}{7}$ aufgespalten und $\frac{4}{7}$ entalkyliert werden. Während also beim Propylpiperidin (l. c.) auf je 4 Moleküle, die eine Entalkylierung erleiden, 6 kommen, bei denen der Ring gesprengt wird, beträgt diese letztere Zahl beim Tetrahydrochinolin ungefähr bloß 3.

N-Äthyl-tetrahydrochinolin und Bromcyan.

Das Äthyltetrahydrochinolin, welches bereits verschiedene Forscher¹⁾ unter den Händen gehabt haben, wird, nachdem man Tetrahydrochinolin mit Jodäthyl umgesetzt hat, am besten gleichfalls mit Hilfe von Benzoylchlorid gereinigt. Unter 16 mm geht die Base, die bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck eine geringe Zersetzung erleidet, konstant zwischen 134° und 135° über. Ihr noch nicht beschriebenes und zur Identifizierung gut geeignetes Pikrat ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 122°.

0.1625 g Sbst : 19.5 ccm N (12.5°, 745 mm).

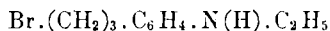
$C_{11}H_{15}N.C_6H_5N_3O_7$. Ber. N 13.5. Gef. N 13.9.

Die Reaktion mit Bromcyan wurde wie beim Propyltetrahydrochinolin durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt; da die weitere Verarbeitung der Reaktionsmasse, die Isolierung des Tetrahydrochinolyl-cyanamids einerseits und die Verseifung und nachfolgende Behandlung mit Alkali andererseits in genau derselben Weise wie bei der Propylverbindung durchgeführt wurde, so kann von einer detaillierten Wiedergabe der Versuche abgesehen werden, und ich möchte mich damit begnügen, das Hauptergebnis hier anzuführen.

Aus 32 g Äthyl-tetrahydrochinolin ließen sich einerseits etwa 23 g Cyanverbindung isolieren, und andererseits ergab sich, daß nach dem Verseifen der auch aus 32 g resultierenden Reaktionsmasse mit Bromwasserstoffsäure, Zusatz von Alkali und Erwärmen gegen 19 g

¹⁾ Wischnegradsky, diese Berichte **13**, 2400 [1880]; Claus und Stegelitz, das. **17**, 1329 [1884].

Tetrahydrochinolin, welches in Form der Benzolsulfoverbindung gefaßt wurde, mit Wasserdampf fortgeführt werden; die Menge des diesem Tetrahydrochinolin beigemengten Äthyltetrahydrochinolins, das seine Entstehung der intramolekularen Alkylierung von

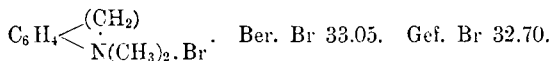


verdankt, plus der Menge des auch hier auftretenden, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Produkts der extramolekularen Alkylierung beträgt rund 6 g. Das heißt also: auf je 4 Moleküle Äthyltetrahydrochinolin, die durch Bromcyan entäthylt werden, wird nur ein Molekül im Ring gespalten, während beim Äthylpiperidin auf je vier entalkylierte Moleküle zwei im Ring aufgespaltene entfallen. Dasselbe einfache Verhältnis wie in der Propylreihe kommt also auch bei den Äthylverbindungen zum Vorschein.

N-Methyl-tetrahydrochinolin und Bromcyan.

Daß das *N*-Methyltetrahydrochinolin durch Bromcyan überhaupt nicht mehr aufgespalten werden würde, war mit Sicherheit vorauszu- sehen und konnte in der Tat leicht festgestellt werden. Wenn man zu dem sich stark erwärmenden und grün färbenden Gemenge von Kairolin und Bromcyan nach Beendigung der Reaktion Äther zusetzt, so geht ein Öl in Lösung, welches, abgesehen von ganz geringen Mengen der Ausgangsbasis, aus Tetrahydrochinolyl-cyanamid besteht. Es bleibt ungelöst eine schwach grün gefärbte Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther in schönen, weißen Krystallen vom Schmp. 233° erhalten wird und die Zusammensetzung des Dimethyl-tetrahydrochinoliniumbromids besitzt.

0.1508 g Subst.: 0.1159 g AgBr.



Die Verbindung entsteht natürlich — wie in zahlreichen anderen Fällen bei der Behandlung methylhaltiger Basen mit BrCN — durch Addition des abgespaltenen Brommethyls an noch unangegriffenes Ausgangsmaterial.