

in Ammoniak gelöst, und das Filtrat abermals mit Salpetersäure übersättigt, wobei sich ein starker Chlorsilber-Niederschlag abschied.

Das alkoholische Filtrat wurde mit Essigsäure verrührt und mit heißem Alkohol verdünnt. Darauf wurde abfiltriert und das Filtrat erkalten gelassen. Es schieden sich 0.4 g eines Körpers aus, der sowohl Trimethylamin, als auch Phosphorsäure enthielt, sich jedoch chlorfrei erwies. Diese Substanz konnte nicht mehr in analysenreiner Form erhalten werden. Sie enthielt wahrscheinlich Produkte der partiellen Verseifung beigemischt. Es ist kaum anders möglich, als daß hier Stearinsäure-Lecithin vorlag, das aus dem salzsauren Salz durch Silberoxyd abgeschieden wurde.

Wir konnten wegen Erschöpfung des Materials dieses Resultat nicht mehr kontrollieren. Nachdem es uns auch seit zwei Jahren nicht möglich war, die Untersuchung wieder aufzunehmen, teilen wir ihre vorläufigen Ergebnisse mit; über die Ergänzung der Arbeit, die der eine von uns in Angriff nehmen wird, soll seinerzeit berichtet werden.

447. J. v. Braun und B. Bartsch: Zur Kenntnis der cyclischen Imine.

VI.: Das Ring-Homologe des Tetrahydro-chinolins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

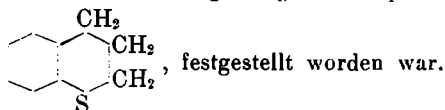
(Eingegangen am 22. November 1912.)

Hexamethylenimin, $(\text{CH}_2)_6 > \text{NH}^1$, bildet sich aus dem 6-Chlor-hexylamin, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2$, nur in sehr untergeordneter Menge, da der Hauptteil der gechlorten Base — offenbar infolge des Widerstandes gegen die Bildung eines siebengliedrigen Ringes — der extramolekularen Veränderung anheimfällt. Daß der Ringschluß voraussichtlich leichter eintreten wird, wenn 2 C-Atome der offenen Kohlenstoffkette die Kante eines Benzolsechsecks bilden werden, das ist von dem einen von uns seinerzeit aus zwei Gründen prognostiziert worden: einmal, weil das sogenannte Homohydrocarbostyryl, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \right.$, sehr viel glatter durch Wasseraustritt aus der *o*-Amino-phenylbuttersäure, $(o)\text{-NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, entsteht als das Lactam, $(\text{CH}_2)_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \right.$, aus der ϵ -Amino-capronsäure, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}^2$, und zweitens infolge des Parallelismus, der zwischen cyclischen Iminen

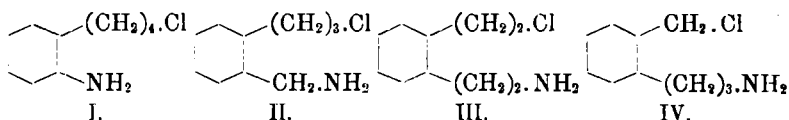
¹) J. v. Braun, B. 38, 1083 [1905]; 43, 2853 [1910].

²) J. v. Braun, B. 40, 1834 [1907].

und cyclischen Sulfiden aufgefunden wurde¹⁾: bei der analogen Bildungstendenz zwischen dem 6-gliedrigen Pentamethylen-imin, $(\text{CH}_2)_5 > \text{NH}$, und dem 5-gliedrigen Tetramethylen-sulfid, $(\text{CH}_2)_4 > \text{S}$, zwischen dem 7-gliedrigen Hexamethylen-imin, $(\text{CH}_2)_6 > \text{NH}$, und dem 6-gliedrigen Pentamethylen-sulfid, $(\text{CH}_2)_5 > \text{S}$, und endlich zwischem 8-gliedrigen Heptamethylen-imin, $(\text{CH}_2)_7 > \text{NH}$, und dem 7-gliedrigen Hexamethylen-sulfid, $(\text{CH}_2)_6 > \text{S}$, war für ein siebengliedriges Benzohexamethylen-imin eine ähnlich große Bildungstendenz zu erwarten, wie sie für das sechsgliedrige Benzopentamethylen-sulfid (Thiochroman),



Um diese Voraussicht experimentell zu prüfen, haben wir versucht, von den vier theoretisch denkbaren gechlorten Basen, die in der vorhin präzisierten Weise einen Benzolkern im Molekül tragen, nämlich:



zunächst diejenigen zwei zu fassen, deren Synthese mit Hilfe der heute bekannten Methoden im Prinzip durchführbar erschien; es sind dies das *o*-[δ -Chlor-butyl]-anilin (I.) und das *o*-[γ -Chlor-propyl]-benzylamin (II.), während es für die Gewinnung von reinem einheitlichem *o*- β' -Chloräthyl-phenyl-äthylamin (III.) und *o*-Chlormethyl-phenyl-propylamin (IV.) zur Zeit noch völlig an geeignetem Ausgangsmaterial mangelt, und ihre Synthese eine längere Vorarbeit erforderlich machen wird.

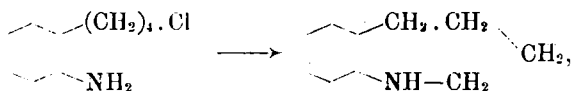
Die Darstellung von *o*-[γ -Chlor-propyl]-benzylamin (II.) ließ sich leider nicht verwirklichen: wohl konnten wir vom *o*- γ -Chlor-propyl-anilin, (*o*)- $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Cl}$, ausgehend glatt zum *o*- γ -Chlor-propyl-benzonitril, (*o*)- $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Cl}$, gelangen, aber sowohl dieses, als auch seine durch Austausch von Chlor gegen Reste OR entstehenden Derivate [z. B. (*o*)- $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$] erleiden bei der Reduktion im wesentlichen eine Verseifung der Cyangruppe und liefern die Benzylamin-Base in so minimaler Ausbeute, daß an ein weiteres Arbeiten nach dieser Richtung nicht zu denken war.

Um so glücklicher waren wir bei den Versuchen, die auf die Synthese des interessantesten der vier gechlorten Benzohexylamine,

¹⁾ J. v. Braun, B. 43, 545, 3220 [1907].

des *o*-[δ -Chlor-butyl]-anilins hinzielten. Durch Reduktion sowohl des Äthylesters der γ -[*o*-Amino-phenyl]-buttersäure, (*o*)-NH₂.C₆H₄·

(CH₂)₃.CO
 (CH₂)₃.CO₂C₂H₅, als auch des Lactams C₆H₄—NH kann man nämlich zum Aminoalkohol, (*o*)-NH₂.C₆H₄·(CH₂)₄.OH, gelangen. und dieser Alkohol, der sich in ganz erträglicher Ausbeute fassen läßt, gestattet einen glatten Ersatz des Hydroxyls durch Chlor. Als wir nun endlich das Verhalten des so gewonnenen [Chlor-butyl]-anilins bei der Chlorwasserstoff-Entziehung untersuchten, stellten wir fest, daß es sich dabei im wesentlichen — ganz unserer Erwartung entsprechend — intramolekular verändert und eine sekundäre cyclische Base C₁₀H₁₃N liefert, deren Konstitution als die eines Homo-tetrahydro-chinolins,



wir zwar nicht durch oxydativen Abbau, wohl aber — wie kürzlich beim Dihydro-*p*-indol¹⁾ mit Hilfe der Chlorphosphor-ringöffnung einwandfrei festlegen konnten: Sie liefert nämlich dabei *o*-[δ -Chlor-butyl]-benzanilid, C₆H₅.CO.NH.C₆H₄·(CH₂)₄.Cl, das weiterhin in die bereits bekannte δ -[*o*-Benzamido-phenyl]-valeriansäure, C₆H₅.CO.NH.C₆H₄·(CH₂)₄.CO₂H übergeführt werden konnte, so daß die Anwesenheit der unverzweigten Kette —(CH₂)₄— in der Ausgangsringbase keinem Zweifel unterliegen kann.

Das Homo-tetrahydrochinolin ähnelt in seinem Gesamtverhalten — bis auf seine hervorragende Krystallisationsfähigkeit — dem isomeren Tetrahydro-chinaldin und den beiden niedrigeren Ringhomologen (Tetrahydro-chinolin und Dihydro-indol) ganz außerordentlich, und insbesondere war es uns nicht möglich, Anzeichen dafür zu finden, daß sein siebengliedriger Ring ein merklich schwächeres Gefüge aufweist: er ist ganz beständig gegenüber hydrolytisch und reduzierend wirkenden Agenzien und wird auch von Oxydationsmitteln nicht leicht angegriffen; im Gegensatz zu den hydrierten Indolbasen²⁾ wird das Homo-tetrahydrochinolin selbst bei der Destillation mit Silbersulfat kaum verändert. Welche Festigkeit seine *N*-Alkyl-Derivate gegenüber Bromcyan zeigen³⁾, soll etwas später untersucht werden.

Auf anderen Wegen als auf dem der intramolekularen Alkylierung scheint die Bildung der Benzohexamethylen-imine sehr großen Schwierigkeiten zu begegnen: wenigstens waren wir nicht im Stande, aus dem

¹⁾ B. 45, 1274 [1912].

²⁾ Tafel und Kann, B. 27, 826 [1894].

³⁾ Vergl. J. v. Braun, B. 42, 2219 [1909]; 44, 1252 [1911].

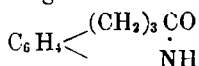
Chlorhydrat des *o*- δ -Aminobutyl-anilins, $(o)\text{-NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{NH}_2$ durch Destillation das Homotetrahydrochinolin zu gewinnen — ganz entsprechend dem analogen negativen Versuch von Thiele und Dimroth mit *o,o'*-Diaminostilben, $(o)\text{-NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2\text{-}(o)$ ¹⁾ —, und auch die Behandlung von γ -Phenyl-propylamin, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\cdot\text{NH}_2$ mit Methylal führt nicht, analog wie beim Phenyläthylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{NH}_2$ ²⁾, zum monomolekularen Ringimin $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_3 \\ \text{CH}_2- \end{array}\right\rangle\text{NH}$, sondern zu einem zähen, nicht unzersetzt siedenden, hochmolekularen Produkt. Dagegen halten wir es für sicher, daß der mit Erfolg beschrittene Weg der intramolekularen Alkylierung, der das Chinolin als eigentlichen Ausgangspunkt hat, noch bei einer ganzen Reihe von Chinolinabkömmlingen Anwendung finden kann ³⁾, so daß das Homotetrahydrochinolin im Gegensatz zum Hexamethylenimin zweifellos nicht vereinzelt bleiben wird, sondern zur Stammsubstanz einer Reihe von Derivaten werden dürfte; ihr Studium im Vergleich zu den hydrierten Chinolinabkömmlingen wird wohl in mancher Hinsicht — u. a. auch in pharmakologischer — Interesse bieten.

Experimentelles.

Das für die im Folgenden beschriebenen Versuche als Ausgangsmaterial dienende *o*-[γ -Chlor-propyl]-benzanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{Cl}$, stellten wir nach früheren Angaben ³⁾ aus Tetrahydrochinolin her; bei Verarbeitung größerer Mengen fanden wir es zweckmäßig, die nach dem Absaugen des gechlorten Amids resultierenden Laugen, in denen sowohl unverändertes Benzoyltetrahydrochinolin als auch noch gechlortes Amid enthalten sind, durch mehrtägiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure zu verseifen. Nach dem Alkalisigmachen kann man daraus durch Destillation mit Wasserdampf eine erhebliche Quantität des leider heute noch recht teuren Tetrahydrochinolins in einer für eine zweite Aufspaltung genügend reinen Qualität isolieren.

o-[δ -Oxy-butyl]-anilin, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{OH}$.

Vom Chlorpropyl-benzanilid gelangt man durch Kondensation mit Cyankalium und Verseifung zu der in der Lactamform



¹⁾ B. 28, 1413 [1895]. ²⁾ Pictet und Spengler, B. 44, 2030 [1911].

³⁾ Alkylierte Chinoline lassen sich, wie neuerdings im hiesigen Institut festgestellt worden ist, z. T. noch glatter wie Chinolin selbst zu Derivaten des *o*- γ -Chlorpropyl-anilins aufspalten.

³⁾ B. 37, 2915 [1904].

faßbaren Aminosäure, und von dem Lactam aus weiter zum Ester, (*o*)-NH₂.C₆H₄.(CH₂)₃.CO₂C₂H₅¹⁾.

Wird der Ester mit der doppelten Gewichtsmenge Natrium in Alkohol behandelt, so hängt das Ergebnis der Reaktion, mehr als wir je bisher bei Reduktionsversuchen von Estern beobachtet haben, von der Trockenheit des Alkohols ab: wird er nicht sehr sorgfältig von den letzten Spuren Feuchtigkeit erst durch Kochen und dann durch längeres Stehen über Calcium befreit, so findet fast nur Verseifung zur Aminosäure statt, die zum größten Teil in Form ihres Anhydrids wiedergewonnen werden kann. Mit ganz trockenem Alkohol läßt sich dagegen die Operation, wenn man schnell und mit nicht zu großen Quantitäten auf einmal (bis zu 15 g Ester) arbeitet, so leiten, daß etwa ein Drittel der Verseifung entgeht und in Form des Aminoalkohols gefaßt werden kann. Dieser scheidet sich nach dem Abdestillieren des größten Teils des Äthylalkohols und reichlichem Zusatz von Wasser als dickes, ziemlich geruchloses Öl ab, das nach dem Aufnehmen in Äther und Trocknen auch bei längerem Stehen nicht erstarrt und sich auch nicht ganz ohne Zersetzung destillieren läßt: im Vakuum findet bei 160—171° geringe Wasserabspaltung statt, und bei 180—183° (12 mm) destilliert die Flüssigkeit in etwas trüber Form und in nicht ganz analysenreinem Zustande über.

0.2661 g Sbst.: 18.6 ccm N (20°, 754 mm).

C₁₀H₁₅NO. Ber. N 8.48. Gef. N 7.84.

Ganz rein lassen sich dagegen die Derivate des Aminoalkohols gewinnen, wenn man von seiner Destillation Abstand nimmt.

Die Dibenzoylverbindung C₆H₅.CO.NH.C₆H₄.(CH₂)₄.O.CO.C₆H₅ scheidet sich nach Schotten-Baumann fest ab, ist nicht sehr leicht löslich in kaltem Äther, sehr schwer löslich in Petroläther und wird durch Waschen mit wenig Äther und langsames Krystallisieren aus einem heißen Äther-Ligroin-Gemisch in Form schneeweißer Blättchen erhalten, die bei 127° sintern und bei 130° schmelzen.

0.1100 g Sbst.: 0.3110 g CO₂, 0.0640 g H₂O. — 0.1064 g Sbst.: 3.8 ccm N (17°, 750.5 mm).

C₂₄H₂₃NO₃. Ber. C 77.2, H 6.2, N 3.92.

Gef. » 77.1, » 6.5, » 3.75.

Das Platinsalz scheidet sich in dunkelroten Blättchen ab und wird durch heißes Wasser leicht zersetzt. Es schwärzt sich bei 168° und ist bei 175° geschmolzen.

0.1416 g Sbst.: 0.1680 g CO₂, 0.0573 g H₂O. — 0.1412 g Sbst.: 0.0375 g Pt.

C₂₀H₃₂N₂O₂Cl₆Pt. Ber. C 32.43, H 4.38, Pt 26.38.

Gef. » 32.35, » 4.53, » 26.42.

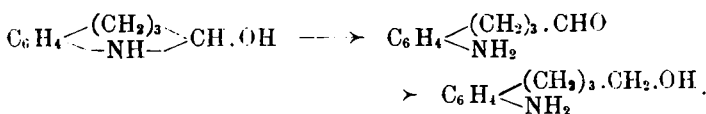
¹⁾ B. 40, 1834 [1907].

Das Pikrat fällt in ätherischer Lösung erst ölig aus, erstarrt aber allmählich zu einer grünen blättrigen Krystallmasse, die sich aus wenig Alkohol (von dem sie leicht aufgenommen wird) gut umkrystallisieren läßt. Schmp. 179°.

0.1231 g Subst.: 16.1 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{16}H_{18}O_3N_4$. Ber. N 14.52. Gef. N 14.67.

Ob sich auch aus dem Lactam der *o*-Aminophenyl-buttersäure der Aminoalkohol würde gewinnen lassen, war im voraus nicht zu sagen: denn mit Rücksicht darauf, daß z. B. das Carbostyryl ohne Ringöffnung mit Hilfe von Natrium und Alkohol in Tetrahydro-chinolin übergeführt werden kann¹⁾, war auch beim Homo-hydrocarbostyryl u. a. mit der Möglichkeit eines glatten Ersatzes von $>C:O$ durch $>CH_2$ zu rechnen. Wie sich indessen zeigte, ist das auch nicht spurenweise der Fall: das Amiuophenyl-buttersäure-lactam wird vielmehr in ganz derselben Weise wie der Aminoester zu $\frac{2}{3}$ zur Aminosäure aufgespalten und zu $\frac{1}{3}$ (falls mit richtig getrocknetem Alkohol gearbeitet wird) zum Aminoalkohol reduziert, der sich mit dem aus dem Ester erhaltenen Produkt in allen Stücken identisch erwies. Das ist praktisch von Bedeutung, weil das Lactam leichter als der Ester gewonnen werden kann, und somit der vom Tetrahydrochinolin zu seinem Ringhomologen führende Weg um eine Etappe verkürzt wird. Die Bildung des Alkohols aus dem Lactam ist wohl nur so zu erklären, daß zunächst Reduktion von $>CO$ zu $>CHOH$ erfolgt, dann infolge der bekannten Unverträglichkeit des Stickstoffs mit einem am benachbarten Kohlenstoff befindlichen Hydroxyl Ringöffnung zum Aminoaldehyd, und endlich dessen Reduktion zum Alkohol stattfindet:



Andere Reduktionsmittel als Natrium und Äthylalkohol (z. B. Natrium und Amylalkohol, Natriumamalgam, Reduktion in saurer Lösung) haben uns schlechtere Resultate geliefert.

o-[*o*-Chlor-butyl]-anilin, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2)_4 \cdot Cl$.

Weun man das Oxybutylanilin mehrere Male mit konzentrierter Salzsäure eindampft, oder 24 Stunden im Rohr im Wasserbade erwärmt, so findet vollständiger Ersatz des Hydroxyls durch Chlor statt, zugleich macht sich aber eine geringe Zersetzung bemerkbar: der Eindampfungsrückstand ist dunkelbraun gefärbt und enthält neben Chlor-

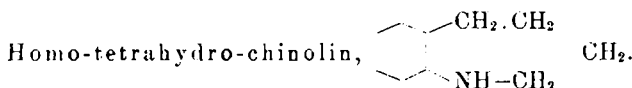
¹⁾ Knorr und Klotz, B. 19, 3299 [1886].

butyl-anilin-Chlorhydrat geringe Verunreinigungen, die ihm eine zähe klebrige Konsistenz verleihen und die Herausarbeitung des ganz reinen Salzes ungemein erschweren: erst durch öfteres Lösen in Alkohol, von dem das Salz ebenso wie von Wasser (im Gegensatz zum α -[γ -Chlor-propyl]-anilin-Chlorhydrat)¹⁾ sehr leicht aufgenommen wird, und Fällen mit Äther geht die klebrige Konsistenz verloren, aber auch dann hält das Salz noch färbende Verunreinigungen fest. Verhältnismäßig leicht läßt sich nur das Platinsalz der gechlorten Base fassen, wenn man das rohe Chlorhydrat in Wasser löst und nun sehr vorsichtig Platinchlorwasserstoffsäure zusetzt. Man filtriert von den ersten dunklen Fällungen, setzt, sobald ein hellgelbes Platinsalz sich abzuschcheiden beginnt, das Fällungsmittel im Überschuß zu und konzentriert bei gewöhnlicher Temperatur im Schwefelsäure-Exsiccator. Nach und nach krystallisiert das Platindoppelsalz in hellgelben Blättchen, die bei 182—183° scharf schmelzen und sich ganz rein erweisen.

0.1523 g Sbst.: 0.1715 g CO₂, 0.0548 g H₂O. — 0.1002 g Sbst.: 0.1484 g AgCl. — 0.1240 g Sbst.: 0.0314 g Pt.

C₂₀H₃₀Cl₂N₂Pt. Ber. C 30.88, H 3.86, Cl 36.55, Pt 25.1.

Gef. » 30.71, » 4.02, 36.75, » 25.3.



Wird aus dem (rohen) Chlorbutyl-anilin-Chlorhydrat die gechlorte Base mit Alkali in Freiheit gesetzt und schwach erwärmt, so verwandelt sie sich schnell in das chlorfreie, mit Wasserdampf flüchtige, in der Überschrift genannte Produkt. Quantitative, mit abgewogenen Mengen Oxybutyl-anilin ausgeführte Versuche zeigten uns, das ca. 75% des Aminoalkohols über das Chloramin in die Ringbase übergeführt werden und da — wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist — der Ersatz von Hydroxyl durch Chlor keinesfalls quantitativ verläuft, so kann man sagen, daß der monomolekulare Ringschluß des Chlorbutylanilins ein nahezu vollständiger sein dürfte. — Zur Darstellung des Homo-tetrahydrochinolins ist die Isolierung sämtlicher Zwischenprodukte überflüssig: man reduziert das Aminophenyl-buttersäurelactam, vertreibt den Äthylalkohol mit Wasserdampf, macht salzsauer, dampft unter 2-maliger Erneuerung der Salzsäure ein, setzt Alkali in Überschuß zu und destilliert die neue cyclische Base mit Wasserdampf über. Aus dem Rückstand kann durch mehrmaliges Eindunsten mit Ammoniak²⁾ Homo-hydrocarbostyryl zurückgewonnen

¹⁾ J. v. Braun und Steindorff, B. 38, 850 [1905].

²⁾ Vergl. B. 40, 1843 [1907].

werden. Man ist so im Stande, mit relativ nicht viel Mühe aus 100 g Homo-hydrocarbostyryl bis zu 20 g Homo-tetrahydrochinolin zu gewinnen¹⁾.

Die neue Ringbase stellt, nachdem sie dem wäßrigen Destillat mit Äther entzogen und getrocknet worden ist, ein schwach gefärbtes Öl dar, welches unter 16 mm ohne Vorlauf und Rückstand bei 131—133°, bei gewöhnlichem Druck bei 253—255° siedet.

Das farblose Destillat erstarrt nach dem Erkalten sehr bald zu einer weißen, bei 32° schmelzenden Krystallmasse, und die Krystallisationstendenz der Base ist eine so große, daß selbst nicht destillierte Präparate bei einer Zimmertemperatur von 25°, wie sie im vergangenen Sommer herrschte, nach kurzem Stehen fest wurden.

0.1492 g Sbst.: 0.4447 g CO₂, 0.1202 g H₂O.

C₁₀H₁₃N. Ber. C 81.63, H 9.2.

Gef. » 81.71, » 8.85.

Die Dichte der Verbindung (d₄²⁰) fanden wir zu 1.0325; sie ist also geringer als beim Tetrahydrochinolin (1.06), welches seinerseits hinter dem Dihydroindol (1,07) zurücksteht.

Das Homo-tetrahydrochinolin ist an der Luft ziemlich beständig und bräunt sich erst nach längerer Zeit; es löst sich in Wasser nur ganz wenig, besitzt einen an Tetrahydrochinolin erinnernden Geruch und entfärbt eiskalte Permanganatlösung nicht.

Das Chlorhydrat ist fest, luftbeständig, und kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol trotz der ziemlich bedeutenden Löslichkeit leicht rein gewonnen werden. Es schmilzt bei 186°.

0.1750 g Sbst.: 0.1378 g AgCl.

C₁₀H₁₄NCl. Ber. Cl 19.34. Gef. Cl 19.54.

Das Platinsalz ist hellgelb, feinkörnig, in Wasser sehr schwer löslich, schwärzt sich bei 192° und schmilzt bei 194°.

0.3231 g Sbst.: 0.0901 g Pt.

Ber. Pt 27.7. Gef. Pt 27.9.

Das Pikrat löst sich schwer in kaltem Alkohol und krystallisiert daraus in gelbroten Nadeln vom Schmp. 179°.

0.1851 g Sbst.: 25.3 ccm N (23.5°, 747 mm).

C₁₆H₁₆N₄O₇. Ber. N 14.9. Gef. N 14.9.

Die Benzoyl-Verbindung ist fest und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in rein weißer Form vom Schmp. 96°.

0.1186 g Sbst.: 0.3533 g CO₂, 0.0773 g H₂O.

C₁₇H₁₇NO. Ber. C 81.28, H 6.77.

Gef. » 81.24, » 6.72.

¹⁾ Versuche, im Homo-hydrocarbostyryl erst den Sauerstoff durch Chlor zu ersetzen und dann — ohne vorhergehende Ringsprengung — direkt zum Ringimin zu reduzieren, haben uns kein günstiges Resultat geliefert.

Die Benzolsulfo-Verbindung endlich löst sich auch nicht spurenweise in Alkali und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, von dem sie nicht sehr leicht aufgenommen wird, den Schmp. 109°.

0.1407 g Sbst.: 0.3444 g CO₂, 0.0696 g H₂O.

C₁₆H₁₇NSO₂. Ber. C 66.9, H 5.92.

Gef. » 66.76, » 5.62.

Im Einklang mit der Alkaliunlöslichkeit der Benzolsulfo-Verbindung des Homo-tetrahydrochinolins steht das Resultat der erschöpfenden Methylierung, welches gleichfalls die sekundäre Natur der Base bestätigt. Wir stießen hierbei allerdings insofern auf Schwierigkeiten, als sich das Jodmethylat einerseits nicht leicht bildet, andererseits durch große Löslichkeit und geringe Krystallisationstendenz auszeichnet. Wenn man z. B. die Base in der üblichen Weise mit überschüssigem Jodmethyl und Alkali in Methylalkohol 12 Stunden erwärmt, so resultiert ein fast ohne Rückstand in Äther lösliches Produkt.

Erst wenn dieses weiter 24 Stunden mit Jodmethyl im Rohr auf 95° erwärmt wird, erhält man einen nach dem Versetzen mit Alkali in Äther zum allergrößten Teil unlöslichen Körper, der aber lange ölig bleibt und sich spielend leicht in Wasser und in Alkohol löst. Zur Analyse wurde er daher in Wasser gelöst, die von geringen Verunreinigungen filtrierte Lösung mit Chlorsilber behandelt und mit Platinchlorid versetzt: man erhält ein hellgelbes, auch in heißem Wasser schwer lösliches Platinsalz, welches scharf bei 197° schmilzt und den zu erwartenden Eintritt von zwei Methylgruppen in das Molekül der Ringbase anzeigt.

0.0983 g Sbst.: 0.0252 g Pt.

[C₁₀H₁₂N(CH₃)₂]₂Cl₆Pt. Ber. 25.6. } Gef. 25.6.
[C₁₀H₁₂N(CH₃)₂]₂Cl₆Pt. Ber. 24.68. }

Die Nitrosoverbindung des Homo-tetrahydrochinolins stellt wie das analoge Tetrahydrochinolin-Derivat ein gelbes Öl dar.

Ringsprengung des Homo-tetrahydro-chinolins.

Die große Leichtigkeit, mit welcher der Chlorwasserstoffaustritt innerhalb des Chlorbutylanilin-Moleküls erfolgt, legte von vornherein die Vermutung nahe, daß umgekehrt die Sprengung des einmal gebildeten Homo-tetrahydrochinolin-Ringes schwer von statten gehen würde. Wir überzeugten uns in der Tat bald, daß durch bloße Hydrolyse eine Ringöffnung nicht erzielt werden kann: selbst 6-stündiges Erhitzen mit überschüssiger rauchender Salzsäure auf 180° läßt die Base völlig intakt. Auch die verschiedenen Oxydationsmittel greifen sie, wie wir uns in Reagenzglasversuchen überzeugen konnten, nur wenig an. Trotzdem schien uns der Weg des oxydativen Abbaus zunächst am aussichtsreichsten, um den Beweis zu erbringen, daß unser Imin der Siebenring-Reihe angehört und nicht etwa ein durch intramolekulare Atomverschiebungen beim Ringschluß zustande gekomme-

nes alkyliertes Hydro-indol- oder -chinolinderivat darstellt; wie sich nämlich Piperidin¹⁾ und Tetrahydrochinolin²⁾ (in Form ihrer Benzoylverbindungen) recht glatt in Derivate von Aminosäuren mit gleicher Kohlenstoffzahl umwandeln lassen, so war es auch hier nicht ausgeschlossen, daß man zur *o*-Aminophenyl-buttersäure werde gelangen können. Das ist indessen nicht der Fall.

Wenn man Benzoyl-homotetrahydrochinolin in nahezu kochendem Wasser suspendiert und unter energischem Rühren eine wäßrige Lösung von Permanganat und Soda zutropfen läßt, so schreitet die Oxydation sehr langsam fort. Nimmt man die berechnete Menge Permanganat, so bleibt der allergrößte Teil des Benzoylimins unangegriffen, nimmt man nahezu die doppelte Quantität, so läßt sich aus dem Mangauschlamm immer noch rund die Hälfte des Ausgangsmaterials in unveränderter Form isolieren. Dementsprechend stellt die in der sodaalkalischen Lösung enthaltene Säure das Produkt eines weitergehenden Abbaus dar: sie wird durch Schwefelsäure als schnell fest werdendes Öl gefällt, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol scharf bei 173°, also viel höher als die Benzoylamino-phenylbuttersäure (156°) und erweist sich kohlenstoffärmer: ihre Zusammensetzung stimmt recht genau mit der noch nicht näher bekannten *o*-Benzamido-phenyl-essigsäure $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$ überein,

0.1018 g Sbst.: 0.2630 g CO_2 , 0.0482 g H_2O .

$C_{15}H_{13}NO_3$. Ber. C 70.59, H 5.1.

Gef. » 70,40, » 5,3,

so daß offenbar das primäre Produkt der Ringöffnung leichter der weiteren Oxydation anheimfällt als das noch unveränderte Ausgangsmaterial.

Unter diesen Umständen griffen wir, um in die Konstitution unserer Base genaueren Einblick zu erhalten, auf die von dem einen von uns ausgearbeitete Methode der Ringsprengung von Basen mit Hilfe von Chlorphosphor zurück und fanden nach einigen Vorversuchen, daß gerade beim Homo-tetrahydrochinolin dieser Weg ein besonders leicht gangbarer ist.

Wenn man Benzoyl-homotetrahydrochinolin mit Phosphor-pentachlorid (1 Mol.) bei 120° zusammenschmilzt und noch ca. $\frac{3}{4}$ Stunden auf 150° erwärmt, so erhält man nach dem Schütteln der erkalteten Masse mit Eiswasser ein schnell fest werdendes gelblich gefärbtes Öl. Durch Zusatz von Alkohol zur wäßrigen Suspension, bis beim Sieden klare Lösung erfolgt, und langsames Erkalten gewinnt man eine in prachtvoll silberglänzenden Blättchen krystallisierende Verbindung, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 117° schmilzt und die erwartete Zu-

¹⁾ Schotten, B. 17, 2545 [1884].

²⁾ Bamberger u. Dieckmann B. 26, 1205 [1893].

sammensetzung des δ -[*o*-Benzamido-phenyl]-butylchlorids $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.(CH_2)_4Cl$ besitzt.

0.1032 g Sbst.: 0.0520 g AgCl. — 0.1073 g Sbst.: 4,7 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{17}H_{18}NClO$. Ber. Cl 12.35, N 4.87.
Gef. » 12.48, » 5.0.

Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe, so daß wir es hier mit der glattesten der bisher beobachteten Ringsprengungen durch Chlorphosphor zu tun haben.

Gegen verseifende Mittel ist das gechlorte Benzamid sehr beständig: bei 120° im Rohr wirkt Salzsäure auch bei 8-stündigem Erwärmen nur wenig ein und erst bei 150° ist die Verseifung beendet. Nach der Entfernung der Benzoesäure erhält man das Chlorhydrat einer chlorhaltigen Base, das in seinem unerquicklichen Aussehen und seinen Löslichkeitsverhältnissen die größte Ähnlichkeit mit dem auf S. 3381 beschriebenen Produkt zeigt und damit durch Überführung in das bei 183° schmelzende Platiusalz identifiziert werden konnte.

0.1275 g Sbst.: 0.0323 g Pt und 0.1869 g AsCl.

$C_{20}H_{30}Cl_8N_2Pt$. Ber. Cl 36.55, Pt 25.1.
Gef. » 36.31, » 25.35.

Daraus folgt, daß im Homo-tetrahydrochinolin dieselbe Kohlenstoffkette enthalten sein muß wie im Produkt der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf den Aminoalkohol aus Aminophenyl-buttersäure-ester. Wenn auch an dessen normaler Struktur kaum gezweifelt werden kann, so schien es uns doch nicht überflüssig, sie noch durch einen weiteren direkten Beweis zu stützen. Ein solcher ließ sich leicht erbringen.

Wenn man das Benzamido-phenyl-butylchlorid in alkoholischer Lösung mit etwa 2 Mol. Jodnatrium kocht und das leicht in üblicher Weise zu isolierende feste Benzamido-phenylbutyljodid (welches wir nicht weiter gereinigt haben) in der gewöhnlichen Weise mit Cyankalium umsetzt, dann vollzieht sich der Ersatz des Halogens durch Cyan sehr schnell. Das δ -[*o*-Benzamido-phenyl]-valeronitril, $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.(CH_2)_4.CN$, fällt aus der alkoholisch-wäßrigen Lösung durch Wasser als schnell erstarrendes Öl aus und wird durch einmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol rein vom Schmp. 114° erhalten,

0.1026 g Sbst.: 0.2916 g CO_2 , 0.0614 g H_2O . — 0.1518 g Sbst.: 13.8 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{18}H_{18}N_2O$. Ber. C 77.7, H 6.47, N 10.07,
Gef. » 77.58, » 6.69, » 10.32,

und liefert, wenn man es mit alkoholischem Alkali (doppelte Gewichtsmenge) ca. 6 Stunden erwärmt, den Alkohol entfernt, dann filtriert und ansäuert, eine feste Säure, die nach dem Auskochen mit wenig heißem Wasser (und Entfernung kleiner Mengen Benzoesäure) reine δ -[*o*-Benzamido-phenyl]-valeriansäure, $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.(CH_2)_4.CO_2H$, darstellt. Sie zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser fast denselben Schmelzpunkt ($125-126^\circ$) wie die früher von dem einen von uns¹⁾ aus Benzamido-phenyl-propylchlorid, $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.(CH_2)_3.Cl$ und Malonester gewonnene Verbindung (127°), ergab bei der Analyse:

0.1100 g Sbst.: 4.8 ccm N (21° , 750 mm).

$C_{18}H_{19}O_3N$. Ber. N 4.70. Gef. N 4.87,

und erlitt keine Schmelzpunktsdepression beim Vermischen mit dem aus Malonester dargestellten Produkt. Da aber dessen normale Struktur nicht gut in Zweifel gezogen werden kann, so kann die Gegenwart des Siebenringes im Homo-tetrahydro-chinolin als mit aller Strenge bewiesen gelten.

Wie leicht sich dieser Ring durch intramolekularen Halogenwasserstoff-Austritt bildet, das ersieht man aus dem Verhalten von Benzamido-phenyl-butylchlorid gegen Natriumalkoholate: es gelingt auch nicht, spurenweise das Chlor gegen Reste .OR (z. B. .OC₂H₅) auszutauschen, es findet vielmehr lediglich — ganz wie in der niederen Reihe — die Bildung von Benzoyl-homo-tetrahydrochinolin statt²⁾.

Wie widerstandsfähig der Ring andererseits gegen chemische Angriffe ist, folgt außer aus schon mitgeteilten Beobachtungen auch aus dem Verhalten gegen Silbersulfat: beim Destillieren von mit Silbersulfat und Kieselgur vermischtem Homo-tetrahydrochinolin verflüchtigt sich ein dunkles Öl, das sich bis auf eine kleine Menge Harz leicht in verdünnten Säuren löst und unveränderte Ausgangsbasis darstellt.

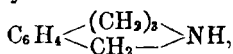
Das um vier Wasserstoffatome ärmere Imin, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH:CH \cdot CH:CH \\ \dots \dots \dots NH \end{matrix}$, haben wir bis jetzt nicht zu fassen vermocht.

Alles in allem kann man sagen — und dies erscheint uns recht bemerkenswert —, daß das Einfügen einer weiteren Methylengruppe in den Iminring des Tetrahydrochinolins auf das chemische Verhalten dieser Base ohne merklichen Einfluß ist.

¹⁾ J. v. Braun, B. 40, 1842 [1907].

²⁾ Aus diesem Grunde ist es schwer, aus salzsaurem Chlorbutyl-anilin nach Schotten-Baumann reines Chlorbutyl-benzanilid darzustellen.

Die eingangs gestreiften Versuche, welche einerseits die Ammoniakabspaltung aus *o*- δ -Aminobutyl-anilin und andererseits die Synthese des mit dem Homo-tetrahydrochinolin isomeren Imins,



zum Ziele hatten, sollen, da sie zunächst ergebnislos verlaufen sind, im Folgenden nur ganz kurz wiedergegeben werden¹⁾.

o-[δ -Amino-butyl]-anilin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH}_2$,

bildet sich, wenn man das Nitril der *o*-Benzamido-phenyl-buttersäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CN}$, in der gewöhnlichen Weise mit Natrium und Alkohol reduziert. Es stellt eine farblose, stark basisch riechende Verbindung dar, die unter 14 mm Druck bei 172° siedet.

0.1443 g Sbst.: 0.3862 g CO_2 , 0.1282 g H_2O . — 0.1062 g Sbst.: 16 ccm N (19°, 753 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$. Ber. C 73.17, H 9.75, N 17.07.

Gef. » 72.99, » 9.94, » 17.07.

Weder aus der Base selbst — durch Destillation resp. längeres Kochen am Rückflußkühler —, noch aus ihrem Chlorhydrat durch Trockendestillation konnte Ammoniakabspaltung unter Bildung von Homo-tetrahydrochinolin erzielt werden.

o-[γ -Chlor-propyl]-benzouitril, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Cl}$.

kann aus dem Chlorpropyl-anilin-chlorhydrat durch Diazotieren und Umsetzung mit Kupfercyanür als ein mit Wasserdampf flüchtiges Öl gewonnen werden, das unter 19 mm Druck bei 153° siedet und hellgelb gefärbt ist. Die Ausbeute beträgt 35%.

0.3775 g Sbst.: 0.9240 g CO_2 , 0.1920 g H_2O . — 0.2001 g Sbst.: 0.1663 g AgCl . — 0.0994 g Sbst.: 57.6 ccm N (17°, 764 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NCl}$. Ber. C 66.85, H 5.57, Cl 19.8, N 7.80.

Gef. » 66.76, » 5.69, » 20.5, » 7.71.

Durch Verseifung mit Salzsäure im Rohr bei 150° liefert es die *o*-[γ -Chlor-propyl]-benzoesäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Cl}$, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 79° schmilzt.

0.2368 g Sbst.: 0.5180 g CO_2 , 0.1120 g H_2O . — 0.1130 g Sbst.: 0.0830 g AgCl .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$. Ber. C 60.4, H 5.54, Cl 17.9.

Gef. » 59.7, » 5.29, » 18.16.

¹⁾ Das Nähere vergl. in der Dissertation von W. Gawrilow (»Synthetische Versuche im Gebiet der cyclischen Basen«), Breslau 1912.

Durch Kondensation mit Phenolnatrium in alkoholischer Lösung entsteht das

o-[γ -Phenoxy-propyl]-benzonnitril, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$, das unter 23 mm Druck bei 210° als hellgelbes Öl destilliert,

0.2236 g Sbst.: 0.6616 g CO_2 , 0.1230 g H_2O . — 0.1300 g Sbst.: 7 ccm N (20° , 764 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}$. Ber. C 81.01, H 6.33, N 5.91,
Gef. » 80.70, » 6.15, » 6.15,

und mit alkoholischem Kali zur *o*-[γ -Phenoxy-propyl]-benzoesäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ (Schmp. 120°), verseift werden kann.

0.0841 g Sbst.: 0.2301 g CO_2 , 0.0474 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 75.0, H 6.25.
Gef. » 74.65, » 6.31.

Bei der Reduktion des Chlorpropyl- und Phenoxypropyl-benzonnitrils konnten greifbare Mengen säurelöslicher Produkte nicht isoliert werden: die Nitrilgruppe fällt fast ausschließlich der Verseifung anheim.

Methylal und γ -Phenylpropyl-amin.

Wird γ -Phenylpropyl-amin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}_2$, in salzsaurer Lösung mit Methylal unter denselben Bedingungen behandelt, wie sie Pictet und Spengler¹⁾ beim Phenyläthyl-amin angewandt haben, so erhält man nach dem Eindampfen und Alkalischemachen ein zähes, nicht destillierbares, mit Wasserdampf nicht flüchtiges Produkt. Es liefert eine gleichfalls zähe, in Äther nur wenig lösliche Nitrosoverbindung, so daß mit Methylal zweifellos keine Verknüpfung des Stickstoffs mit dem *ortho*-ständigen C-Atom des Benzolrings durch die CH_2 -Brücke, sondern eine kompliziertere Umwandlung erfolgt.

448. P. Friedlaender und St. Kielbasinski:

Über Bis-Phenylthiophen-Indigo.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule zu Darmstadt.]

(Eingegangen am 12. November 1912.)

Nach allen bisherigen Erfahrungen läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß beim Indigoblau und analogen aromatischen Farbstoffen die innige Vereinigung der chromophoren Gruppen mit den beiden Benzolkernen einen wesentlichen Einfluß auf die Farbstärke wie auf die Stabilität des Moleküls ausübt. In welchem

¹⁾ B. 44, 2030 [1911].