

dicarbonamid, als bei der Reaktion infolge Versagens des Rückflußkühlers die Temperatur zu hoch stieg. Es gelang, durch Umkrystallisieren aus dem hellbraunen Reaktionsprodukt, aus Wasser eine Substanz vom Schmp. 209—211° zu isolieren. Die Analyse dieser Verbindung, der Mischschmelzpunkt mit synthetischem Glyoxylsäureester-semicarbazon sowie alle übrigen Eigenschaften stimmten mit denjenigen des Glyoxylsäure-äthylester-semicarbazons überein.

0.1973 g Sbst.: 0.2745 g CO₂, 0.0982 g H₂O. — 0.1906 g Sbst.: 45.35 cm N (20°, 752 mm).

C₅H₉O₂N₂ (159). Ber. C 37.73, H 5.66, N 26.41.
Gef. » 37.94, » 5.57, » 26.80.

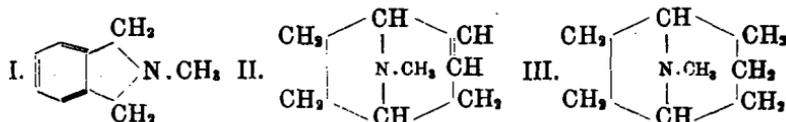
Zum Schlusse möchte ich nicht unterlassen, Hrn. Prof. Dr. August Darapsky für seine wertvollen Ratschläge, den HHrn. Dr. Herbert Berger, Dr. Ernst Fellmer und Walther Stötzer für ihre eifrige und geschickte Unterstützung bei dieser Untersuchung auch an dieser Stelle bestens zu danken.

429. J. v. Braun und E. Aust: Zur Kenntnis des Verhaltens β, γ -ungesättigter cyclischer Basen gegen Bromcyan.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 2. November 1914.)

Daß cyclische am Stickstoff methylierte Basen von Bromcyan im Ring gesprengt werden, falls sie in β, γ -Stellung zum Stickstoffatom eine doppelte Bindung aliphatischer oder aromatischer Art tragen, ist von dem einen von uns am Beispiel des *N*-Methyl-dihydro-isoindots¹⁾ (I) und des Tropidins²⁾ (II) gezeigt worden; daß beim Verschwinden der



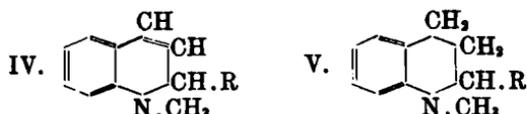
Doppelbindung die Reaktion im wesentlichen zu einer Entmethylierung wird, ergab sich aus dem Verhalten des Tropans³⁾ (III). Ein ideales Vergleichsmaterial lag indessen in dem Basenpaar II und III — neben dem Arecolin und Dihydro-arecolin wohl dem einzigen bis vor kurzem bekannten, welches die in Frage kommende konstitutive Bedingung erfüllt — deswegen nicht vor, weil hier die Gegenwart des leicht auf-

¹⁾ B. 43, 1353 [1910].

²⁾ Wallach, Festschrift S. 336 [1909].

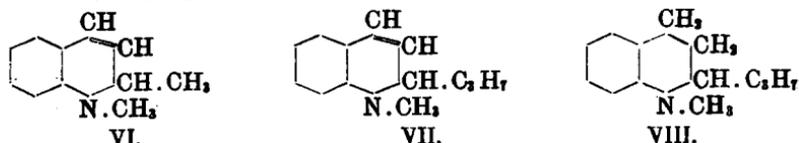
³⁾ B. 44, 1252 [1911].

lösbaren Pyrrolidinkerns auch beim gesättigten Ringamin III eine partielle Ringöffnung bedingt. Bei der Bedeutung nun, welche die ganze Frage nach unseren kürzlich publizierten Versuchen ¹⁾ für die Beurteilung der Konstitution des Morphins gewonnen hat, war es für uns im hohen Grade wünschenswert, noch weitere Beobachtungen über das Verhalten der β, γ -ungesättigten und der ihnen entsprechenden gesättigten Ringbasen, und zwar an etwas komplizierter gebautem Material, zu sammeln, und ein solches gelang es uns auch herbeizuschaffen dank den in letzter Zeit von Freund ausgeführten Untersuchungen über das Verhalten von Chinolin-jodmethylat gegen Grignardsche Lösungen ²⁾: Freund zeigte bekanntlich, daß hierbei dihydrierte Chinoline (IV) entstehen, in welchen die β, γ -Stellung der Doppelbindung zum Stickstoff streng bewiesen worden ist,



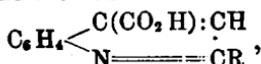
und welche durch Reduktion in gesättigte Tetrahydro-chinoline (V) übergeführt werden können.

Unsere Erwartung bezüglich der Reaktion mit Bromcyan ging nun völlig in Erfüllung: am Beispiel des bereits bekannten *N*-Methyl- α -methyl-dihydro-chinolins (VI) und des von uns neu dargestellten *N*-Methyl- α -propyl-dihydro-chinolins (VII):



konnten wir feststellen, daß das Bromcyan die Dihydro-chinoline mit Leichtigkeit aufspaltet, am Beispiel des *N*-Methyl- α -propyl-tetrahydro-chinolin (VIII) konnten wir ferner zeigen, daß bei Aufhebung der doppelten Bindung glatter Ersatz von *N*-Methyl durch Cyan erfolgt. Wir erblicken in unseren Versuchen einerseits eine wichtige Stütze unserer bezüglich des Morphins kürzlich ausgesprochenen Ansicht und glauben auf der anderen Seite, daß sie einen Weg zeigen, der glatter zu α -alkylierten Tetrahydro-chinolinen, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH}-\text{CHR} \end{matrix}$

führt, als die Döbnersche Methode mit den Cinchoninsäuren,



als Zwischenprodukt.

¹⁾ B. 47, 2312 [1914].

²⁾ B. 37, 4669 [1904]; 42, 1101 [1909].

N-Methyl- α -propyl-dihydro-chinolin (VII).

Zur Darstellung dieses Chinolinderivats verfahren wir ganz nach der Vorschrift von Freund: 1 Mol. Chinolin-jodmethylat (aus Alkohol umkrystallisiert) wurde in kleinen Portionen in eine aus 2 Mol. Propyljodid und 2 At. Magnesium hergestellte ätherische Grignard-Lösung eingetragen, wobei anfangs eine sehr lebhafte, weiterhin eine viel gelindere Reaktion stattfand. Die schließlich resultierende, aus einer geringen farblosen, leichtbeweglichen und einer viel größeren dunklen, dickölgigen Schicht bestehende Flüssigkeit wurde möglichst vollständig vom geringen festen Bodensatz abgegossen, mit verdünnter Salzsäure, dann mit Salmiak und konzentriertem Ammoniak versetzt, dreimal ausgeäthert und der Ätherauszug nach dem Trocknen über Stangenkali im Vakuum unter Durchleiten von Wasserstoff fraktioniert. Hierbei geht das Meiste unter Hinterlassung eines dunklen, harzigen Rückstandes unter 20 mm bei 165—180° über, beim nochmaligen Fraktionieren stellt sich der Siedepunkt, nachdem wenige Tropfen bis 168° (21 mm) übergegangen sind, recht scharf auf 168—170° ein und nur ein ganz geringer Nachlauf folgt innerhalb der nächsten 6 Grade. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt bei mehreren Darstellungen 45% der Theorie (z. B. 20.5 g Base aus 67 g Chinolin-jodmethylat).

Frisch destilliert, stellt das *N*-Methyl- α -propyl-dihydro-chinolin eine wenig gelb gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, chinolin-ähnlichem Geruch dar, die sich durch sehr geringe Haltbarkeit auszeichnet: schon nach wenigen Stunden — auch bei Luft- und Lichtabschluß — wird sie dicker, trübt sich und scheidet dunkle Tropfen ab. Gut stimmende Analysenresultate erhält man nur bei einem ganz frisch destillierten Präparat.

0.1303 g Sbst.: 0.3972 g CO₂, 0.1089 g H₂O.

C₁₃H₁₇N. Ber. C 83.42, H 9.09.

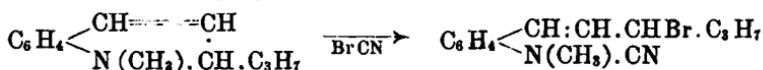
Gef. > 83.14, > 9.85.

In verdünnten Säuren löst sich die Base — im Gegensatz zu den von Freund und Richard (l. c.) beschriebenen Repräsentanten dieser Körperklasse stets vollkommen farblos auf¹⁾. Ihre Salze sind ebenso wenig krystallisationsfreudig, wie die der niederen Homologen.

Versetzt man sie mit Bromcyan, so löst sich letzteres zunächst unter schwacher Abkühlung auf; sehr bald setzt aber eine Erwärmung ein, und schließlich erfolgt eine explosionsartige Reaktion, bei

¹⁾ Die Gelbrot- bis Rotfärbung mit Säuren, die nach Freund und Richard bei Dihydro-chinolinen »meist« auftritt, scheint uns durch geringe zufällige Beimengungen bedingt zu sein; wir haben sie z. B. auch beim *N*-Methyl- α -methyl-dihydro-chinolin niemals wahrnehmen können.

der sich alles in eine amorphe, schwarze Masse verwandelt. Die Reaktion läßt sich mäßigen, wenn man von vornherein die etwa 20-fache Menge Äther als Verdünnungsmittel verwendet: es erfolgt innerhalb von ein paar Stunden die Abscheidung eines in Äther sehr schwer löslichen, festen Körpers, welcher dunkel gefärbt ist, sich in Säuren als unlöslich erweist, und nachdem er sorgfältig von den letzten Spuren Bromcyan befreit worden ist, sich als stark bromhaltig erweist. In analysenreiner Form ließ er sich leider bei der mangelnden Krystallisationsfähigkeit, ebensowenig fassen, wie das analog aus *N*-Methyl- α -methyl-dihydrochinolin (VI) entstehende, ganz ähnlich aussehende und gleichfalls stark bromhaltige Produkt. Primär dürfte sich der Vorgang hier zweifellos im Sinne des Schemas:



abspielen, wobei sekundäre Veränderungen des bromhaltigen, ungesättigten Produkts natürlich nicht ausgeschlossen sind.

N-Methyl- α -propyl-tetrahydro-chinolin (VIII).

Durch mehrstündiges Erwärmen der Dihydrochinolin-Base mit 2 Teilen Zinn und 10 Teilen Salzsäure (1.1), Übersättigen mit Alkali und Übertreiben mit Wasserdampf, kann man leicht die in der Überschrift genannte Verbindung — allerdings nur in einer 25 % der Theorie betragenden Menge — isolieren. Sie destilliert ohne nennenswerten Vor- und Nachlauf unter 20 mm bei 151—157°, ist nur ganz schwach gefärbt und völlig haltbar.

0.1512 g Subst.: 0.4590 g CO₂, 0.1396 g H₂O.

C₁₃H₁₉N. Ber. C 82.54, H 10.05.

Gef. » 82.81, » 10.33.

Ihr Chlorhydrat ist ölig, das Platinsalz fällt zunächst als Öl aus und verwandelt sich erst bei längerem Stehen, in eine feste, rote Masse, das Pikrat dagegen krystallisiert schön: in ätherischer Lösung, die auf Zusatz von Pikrinsäure zunächst klar bleibt, setzt es sich nach einigen Tagen in dicken, prismatischen Krystallen vom Schmp. 120° ab.

N-Cyan- α -propyl-tetrahydro-chinolin.

Die Reaktion der tetrahydrierten Base mit Bromcyan verläuft unter Erwärmung, ist aber lange nicht so heftig wie bei der Dihydroverbindung. Nachdem die freiwillige Wärmeentwicklung vorüber ist, erwärmt man 1 Stunde auf dem Wasserbade, setzt zur Abscheidung des quartären Brommethylats (das sich als dickes Öl abscheidet und nicht näher untersucht wurde) Äther zu, schüttelt die ätherische Lösung zur Entfernung kleiner Spuren Base mit verdünnter Säure aus,

wäscht mit Sodalösung und trocknet über Kaliumcarbonat. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein nur Spuren von Brom enthaltendes Öl, das im Vakuum (20 mm) fast der ganzen Menge nach, nur wenig Harz hinterlassend, bei 201—202° überdestilliert.

0.1091 g Sbst.: 14.6 ccm N (29°, 747 mm).

$C_{13}H_{16}N_2$. Ber. N 14.00. Gef. N 14.28.

Die Cyanverbindung, deren Ausbeute 75 % beträgt, zeigt den charakteristischen Geruch der alkylierten Cyanamide, ist schwach gelb gefärbt und beginnt bei starkem Abkühlen zu krystallisieren. Wir haben sie in den heißen Julitagen nicht in völlig krystallisierten Zustand überzuführen vermocht.



Beim 3-stündigen Erwärmen der Cyanverbindung mit konzentrierter Salzsäure auf 110° verwandelt sich der Rohrinhalt in eine feste, aus dem Chlorhydrat des sekundären Amins bestehende Masse. Das in der üblichen Weise isolierte und mit Wasserdampf übergetriebene α -Propyl-tetrahydro-chinolin geht der Hauptmenge nach unter 20 mm bei 152° über; bis 163° folgt ein geringer, ganz schwach bromhaltiger Nachlauf, dessen Halogengehalt in der geringen Verunreinigung des Cyanamids seine Erklärung findet.

0.1577 g Sbst.: 0.4743 g CO_2 , 0.1361 g H_2O .

$C_{12}H_{17}N$. Ber. C 82.28, H 9.71.

Gef. > 82.03, > 9.59.

Die Base liefert eine ölige, gelbe Nitrosoverbindung, ein festes, aus Äther in schönen Plättchen krystallisierendes Benzoylderivat vom Schmp. 97°, ein aus Alkohol-Äther in feinen, langen Nadeln krystallisierendes Pikrat vom Schmp. 143° und — als besonders charakteristisch — ein sehr schwer lösliches Chlorhydrat, das aus heißem Wasser in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisiert. Es schmilzt nach zweimaligem Umlösen bei 220°, nachdem es etwas vorher angefangen hat zu sintern.

Ob das in Beilsteins Handbuch (IV, 209) ohne Literaturzitat angeführte α -Propyl-tetrahydro-chinolin in seinen Eigenschaften mit unserer Base völlig übereinstimmt, ist beim Fehlen näherer Angaben leider nicht festzustellen.