

Aceton-*p*-phenetidil.

64 g (1 Mol.) Aceton, 300 g (2 Mol.) *p*-Phenetidin wurden mit 3.5 g Jod 40 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei der Destillation im Vakuum ging bei 13 mm ein hellgelbes, stark lichtbrechendes Öl über. Fraktion 1 von 140—150° (11 g); 2 von 150—160° (7 g); 3 von 160—170° (51 g). Eine Fraktion von 169°, die in der Kälte nur glasig erstarrte, wurde analysiert.

0.1982 g Sbst.: 0.5424 g CO₂, 0.1502 g H₂O.

C₁₁H₁₅ON. Ber. C 74.53, H 8.53.

Gef. > 74.63, > 8.48.

Das Jodmethylat des Aceton-*p*-phenetidils schmolz roh bei 175—177° aus Alkohol umkrystallisiert, bei 179°.

Methyl-äthyl-keton-anil.

36 g (1 Mol.) Methyl-äthyl-keton, 93 g (2 Mol.) Anilin und 1.5 g Jod wurden 40 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Hauptmenge ging bei der Destillation von 152—153° (14 mm) über in einer Ausbeute von 21 g, entspr. 20% der Theorie, auf das Keton berechnet.

0.2062 g Sbst.: 0.6153 g CO₂, 0.1669 g H₂O.

C₁₀H₁₃N. Ber. C 81.59, H 8.90.

Gef. > 81.38, > 9.04.

Das Jodmethylat des Methyl-äthyl-keton-anils schmolz roh bei 205—211°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 208—211°. Genau wie alle übrigen Jodmethylate der Anile ließ es sich mit verd. Natronlauge spalten, wobei ein von 157—164° (14 mm) siedendes Öl abgeschieden wurde.

202. Adolf Sonn und Fritz Benirschke: Darstellung einiger Alkyloxy-chinoline und ihrer Tetrahydro-Derivate.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 14. Mai 1921.)

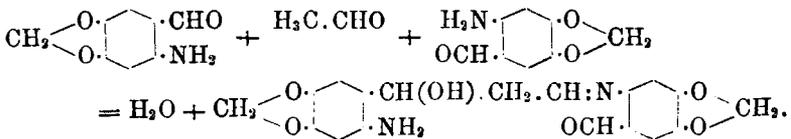
Durch die Arbeiten von Morgenroth¹⁾ ist gezeigt worden, daß die chemotherapeutische Wirkung des Hydro-chinins sich recht stark verändert, wenn an Stelle der Methylgruppe die Homologen in das Hydro-cuprein eintreten. Es war von Interesse festzustellen, ob schon bei einfachen Alkyloxy-tetrahydro-chinolinen, von denen man bekanntlich früher einige als Arzneimittel (z. B. Thallin = 6-Methoxy-tetrahydro-chinolin; Kairolin = *N*-Methyl-tetrahydro-chinolin) zu verwenden versucht hat, auch größere Verschiedenheiten in der physiologischen Wirkung zu beobachten seien.

¹⁾ Vgl. Ber. D. Pharm. Ges. 27, 376 ff. [1917].

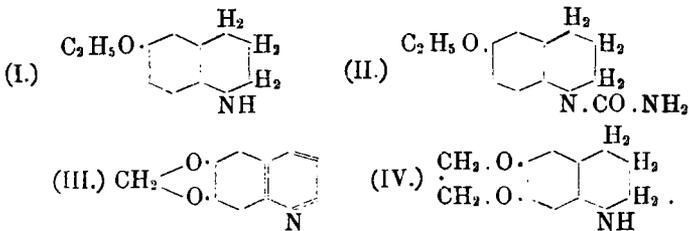
Wir haben zu dem Zwecke zunächst das 6-Äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (I.) dargestellt. Mit Cyansäure wurde daraus das *p*-Äthoxy-tetrahydro-chinolin-*N*-[carbonsäure-amid] (II.) erhalten.

Wir stellten uns weiter die Aufgabe, ein Isomeres des Hydrastinins, das sich vom Chinolin ableiten sollte, darzustellen. Wir gelangten zwar zum 6.7-Methylendioxy-chinolin (III.), mußten aber die Versuche wegen der geringen Ausbeute abbrechen.

Als wir versuchten, 6-Amino-piperonal mit Acetaldehyd nach dem Verfahren von Friedländer und Gohring¹⁾ zum Chinolin zu kondensieren, erhielten wir eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_6N_2$. Wahrscheinlich sind 2 Mol. Amino-piperonal mit 1 Mol. Acetaldehyd in Reaktion getreten im Sinne folgender Gleichung:



An Stelle des schwer zu bereitlegenden Brenzcatechin-methylenäthers stellten wir schließlich den Brenzcatechin-äthylenäther und daraus über die Aminoverbindung das entsprechende Chinolin- und Tetrahydro-chinolin (IV.) dar.



Die pharmakologische Prüfung von *p*-Äthoxy-tetrahydro-chinolin, *p*-Äthoxy-tetrahydro-chinolin-*N*-carbonsäure-amid und Äthylendioxy-tetrahydro-chinolin hatte die pharmakologische Abteilung der Höchster Farbwerke übernommen²⁾. Man teilte uns darüber Folgendes mit: »Das *p*-Äthoxy-tetrahydro-chinolin und Äthylendioxy-tetrahydro-chinolin üben bei subkutaner Anwendung in Dosen von 0.1—0.3 einen gewissen antipyretischen Einfluß aus. Intravenös injiziert, beeinflussen sie Blutdruck und Atmung, aber nur vorübergehend. Am Frosch sieht man nach Applikation der Präparate zentrale und Herz-Lähmung. — Das *p*-Äthoxy-tetrahydro-chinolin-*N*-[carbonsäure-amid] war in drei Versuchen antipyretisch vollkommen unwirksam.«

¹⁾ B. 16, 1833 [1883].

²⁾ Wir sagen den Herren auch an dieser Stelle dafür unsern besten Dank.

Versuche.

p-Äthoxy-chinolin¹⁾.

Nach der Knüppelschen²⁾ Methode wurde ein Gemisch von 30 g *p*-Phenetidin, 70 g entwässertem Glycerin, 60 g konz. Schwefelsäure und 31.5 g trockner, feingepulverter Arsensäure 3 Stdn. am Rückflußkühler im schwachen Sieden erhalten. Die Ausbeute an Äthoxy-chinolin betrug nur 20 %, und sie war noch geringer, als das Reaktionsgemisch stärker erhitzt worden war.

Glatter verläuft die Kondensation, wenn man Nitro-benzol als Oxydationsmittel anwendet. Man gibt 20 g *p*-Phenetidin allmählich zu einer Mischung von 60 g Glycerin, 45 g konz. Schwefelsäure und 10 g Nitro-benzol und erwärmt dann das Gemisch 2 Stdn. auf dem Wasserbad, bis sich die ersten Tröpfchen Reaktionswasser am Kolbenhals ansetzen. Es wird der Kolben dann in ein Ölbad getaucht, dessen Temperatur man ganz allmählich auf 130° steigert. Es zeigen sich hier die ersten Dampfblasen, und die Reaktion beginnt stürmisch zu werden. Man hebt den Kolben aus dem Ölbad heraus und mäßigt die Reaktion durch Kühlen mit Wasser. Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, hält man das Gemisch noch etwa 3 Stdn. im Ölbad bei 138—140° im gelinden Sieden. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser und destilliert die geringe Menge unverbrauchten Nitro-benzols im Wasserdampf-Strom ab. Hierauf wird die Flüssigkeit stark alkalisch macht und das noch mit etwas Phenetidin verunreinigte *p*-Äthoxy-chinolin mit Wasserdampf übergetrieben. Das Phenetidin ist an der Rotfärbung zu erkennen, die es in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid gibt. Man reinigt das Äthoxy-chinolin von den Spuren Phenetidin durch Umkrystallisieren des Chlorhydrats aus Alkohol. Die Ausbeute an Äthoxy-chinolin nach diesem Verfahren betrug 53 % d. Th.

Der Schmelzpunkt des Chlorhydrats lag bei 224° (unkorr.). Das Chlorhydrat ist auch schon von Grimaux dargestellt, doch gibt er keinen Schmelzpunkt an. Es enthält nicht, wie er angibt, 1.5 Mol., sondern 2 Mol. Krystallwasser, die es beim Erhitzen bei 110—120° verliert.

0.3350 g Sbst. (lufttrocken) verloren: 0.0498 g H₂O. — 0.1822 g Sbst. (lufttrocken) verloren: 0.0276 g H₂O.

C₁₁H₁₁ON, HCl + 2H₂O (245.6). Ber. H₂O 14.7. Gef. H₂O 14.87, 15.15.

Das Chlorhydrat krystallisiert in langen, schmalen, prismenartigen Nadeln.

p-Äthoxy-tetrahydro-chinolin (I).

Beim Erwärmen von *p*-Äthoxy-chinolin mit Zinn und starker Salzsäure auf dem Wasserbad beginnt nach einigen Stunden die Abscheidung des Zinndoppelsalzes der Base in schönen weißen Kry-

¹⁾ Vgl. Grimaux, Bl. [3] 15, 23. · ²⁾ B. 29, 706 [1896].

stallen. Man löst das Salz in viel heißem Wasser und fällt das Zinn in der Hitze mit Schwefelwasserstoff aus. Dampft man das Filtrat im Vakuum zur Trockne ein, so bleibt das Chlorhydrat des hydrierten Chinolins als gelbliches Pulver zurück. Das mit Alkali in Freiheit gesetzte Öl wird ausgeäthert, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und das Öl nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert. Es geht bei 164—166° unter 17 mm Druck über. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 52 % d. Th.

0.2078 g Sbst.: 0.5675 g CO₂, 0.1561 g H₂O.

C₁₁H₁₃ON (177.19). Ber. C 74.53, H 8.53.

Gef. • 74.50, » 8.41.

Das grünlichgelbe Tetrahydro-chinolin färbt sich nach einiger Zeit dunkel.

Das salzsaure Salz krystallisiert aus Alkohol oder Wasser in weißen Nadeln, die unter dem Mikroskop als derbe Prismen erscheinen. Es schmilzt bei 218° (unkorr.). Der Geschmack ist scharf, bitter und etwas sauer.

p-Äthoxy-tetrahydro-chinolin-[*N*-carbonsäure-amid] (II).

Zu einer Lösung von 3.5 g *p*-Äthoxy-tetrahydro-chinolin in 10 ccm Eisessig und 40 ccm Wasser gibt man etwas mehr als die berechnete Menge Kaliumcyanat. Es erfolgt bald Abscheidung des Harnstoffderivats (2.7 g). Aus der Mutterlauge erhält man auf Zusatz von Cyanat noch etwas eines weniger reinen Materials. Man krystallisiert aus 20 ccm Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle um.

0.1650 g Sbst.: 17.8 ccm N (16.5°, 767 mm, über 33-proz. KOH).

C₁₂H₁₆O₂N₂ (220.21). Ber. N 12.73. Gef. N 12.69.

Das *p*-Äthoxy-tetrahydro-chinolin-*N*-[carbonsäure-amid] schmilzt nach vorherigem Sintern bei 154—155° (unkorr.) zu einer klaren Flüssigkeit. Es bildet weiße, glänzende, tafelförmige Krystalle. Es ist leicht löslich in heißem Benzol und Essigester, so gut wie unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. Von verdünnten Säuren wird es nicht aufgenommen.

O, O'-Methylen-brenzcatechin.

Das Methylen-brenzcatechin ist schon von Moureu¹⁾ und von Perkin jun.²⁾ dargestellt worden; die Ausbeute war nach ihrer eigenen Angabe wenig befriedigend.

Man erhält 55 % d. Th. nach folgendem Verfahren: 41 g Brenzcatechin werden in ungetähr 100 ccm Wasser aufgeschwemmt und 30 g Ätzkali in 150 ccm Wasser zugegeben, nachdem die Luft

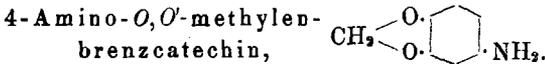
¹⁾ Bl. [3] 15, 388, 654.

²⁾ Soc. 95, 1979.

im Kolben durch Wasserstoff verdrängt ist. Man fügt hierauf eine Mischung von 100 g Methylenjodid und 130 ccm Alkohol hinzu und erhitzt 12 Stdn. am Rückflußkühler unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoff. Im Wasserdampf-Strom wird dann Methylenbrenzcatechin und unverbrauchtes Methylenjodid überdestilliert. Nachdem man das Methylenjodid durch Kochen mit konz. alkoholischer Kalilauge zersetzt hat, äthert man aus, trocknet die ätherische Lösung mit Calciumchlorid und destilliert, nach dem Abdunsten des Äthers das zurückbleibende Öl. Der Siedepunkt liegt bei 175°.

Nimmt man soviel Alkohol (s. o.), daß eine völlig homogene Lösung entsteht, so geht beim Adestillieren des Alkohols auf dem Wasserbade nahezu alles Methylenbrenzcatechin mit über, selbst bei Anwendung eines Dephlegmators. Man muß dann den Alkohol mit viel Wasser versetzen und das Methylenbrenzcatechin ausäthern. Die Ausbeute ist geringer.

Wir versuchten auch, das billigere Methylenchlorid zur Einführung der Methylengruppe zu verwenden. Bei seinem niedrigeren Siedepunkt konnte aber anscheinend die zur Umsetzung erforderliche Temperatur nicht erreicht werden; die Ausbeute war minimal. Bei Anwendung von Methylenchlorid wird man unter Druck arbeiten müssen.



Das Amino-methylenbrenzcatechin ist bereits von Perkin jun.¹⁾ und von O. Hesse²⁾ dargestellt worden.

Bei der Reduktion des 4-Nitro-methylenbrenzcatechins fügten wir das Zinn und die konz. Salzsäure allmählich hinzu und erhitzen auf dem Wasserbad, bis bei 50° alles in Lösung gegangen war. Die entzinnnte Lösung wurde im Vakuum bei 50° zur Trockne eingedampft. Dampft man auf dem Wasserbade ein, so ist die Aubeute geringer. Das Chlorhydrat schmilzt bei 198° unter Dunkelfärbung. Die freie Base geht bei 156° unter 30 mm Druck als schwach gelbes Öl über. Das Amin riecht wie Ammoniak und bräunt sich beim Stehen an der Luft bald. Die Ausbeute an reinem Amin betrug 50 % d. Th.

6.7-Methylendioxy-chinolin (III).

Ein Gemisch von 42 g Glycerin, 8 g Nitro-benzol, 14 g 4-Amino-methylenbrenzcatechin und 35 g konz. Schwefelsäure wurde zunächst 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, dann im Ölbad allmählich auf 125° gebracht. Die Hauptreaktion ging hier ohne stürmisches Aufsieden vor sich. Zur Vollendung der Reaktion erhitze man noch

¹⁾ Soc. 95, 1979.

²⁾ A. 199, 341.

3 Stdn. auf 135—140°. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt und in saurer Lösung das überschüssige Nitro-benzol mit Wasserdampf abgetrieben. Die mit Stangenalkali hierauf alkalisch gemachte Flüssigkeit wurde mehrfach ausgeäthert, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Es blieb wenig eines braunen, stark riechenden Öles zurück. Bei der Destillation unter vermindertem Druck (25 mm) ging bei 125° ein farbloses Öl über. Es hatte intensiven Chinolin-Geruch und bräunte sich bald an der Luft. Die Analyse gab über die Zusammensetzung keinen Aufschluß. Der im Destillationskolben verbliebene feste Rückstand ging bei 22 mm Druck von 180—182° als schwach gelbliches Öl über; es erstarrte in der Vorlage strahlig krystallinisch. Es zeigte deutlichen Chinolin-Geruch und färbte sich beim Aufbewahren auch im Vakuum allmählich braun. Der Schmelzpunkt lag bei 77°. Die Ausbeute war gering.

Die Wasser-Bestimmung ging bei der Analyse verloren.

$C_{10}H_7O_2N$ (173.12). Ber. C 69.34, H 4.08.

Gef. » 69.60, —

Das Chlorhydrat krystallisiert in bräunlich gefärbten, glänzenden Nadeln, die sich unter dem Mikroskop als zerklüftete Platten erweisen. Es schmilzt bei 273° (unkorr.) unt. Zers.

0.2039 g Subst.: 11.9 ccm N (19.7°, 763.5 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{10}H_7O_2N.HCl$. Ber. N 6.69. Gef. N 6.74.

6-Amino-piperonal.

Das nur auf umständliche Weise zu erhaltende Amino-piperonal ist bereits von Rilliet¹⁾ beschrieben. Da seine Angaben jedoch etwas unklar sind, beschreiben wir die Reduktion des 6-Nitro-piperonals etwas genauer.

Es wird zunächst die Aldehydgruppe durch Kondensation mit *p*-Toluidin geschützt. Dazu erhitzt man ein Gemisch äquimolek. Mengen Nitro-piperonal und *p*-Toluidin auf 120°, bis kein Wasserdampf mehr entweicht. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man hellgelbe, am Licht sich dunkelrot färbende Nadeln von *N*-[6-Nitro-piperonyliden]-*p*-toluidin, die, vor Licht geschützt, getrocknet werden.

Zur Reduktion erhitzt man eine heiß gesättigte Lösung des Kondensationsproduktes in Alkohol mit frisch vorbereitetem Natriumsulfid (1.5 g Sulfid auf 1 g Nitroverbindung) 5—10 Min. zum Sieden. Bei Verarbeitung größerer Mengen muß man zuerst kühlen oder das

¹⁾ C. r. 157. 782; C. 1911, 1 24.

Natriumsulfid allmählich eintragen, da sonst die Reaktion leicht zu heftig wird. Beim Abkühlen in einer Kältemischung fällt die Amino-verbindung aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt sie bei 143°. (Rilliet gibt den Schmp. 134.5° an.)

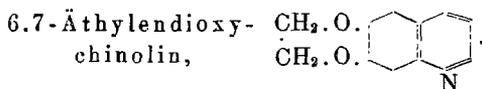
Die Spaltung des [Amino-piperonyliden]-*p*-toluidins wird in der Weise durchgeführt, daß man das Kondensationsprodukt mit schwach alkalischem Wasser (0.3 g Natriumhydroxyd auf 400 ccm Wasser) ungefähr 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Es wird in der Siedehitze filtriert; beim Abkühlen krystallisiert das 6-Amino-piperonal in braunen Nadeln aus. Es wird aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 107°. Es löst sich in Mineralsäuren mit lebhaft roter Farbe.

Kondensation von 6-Amino-piperonal mit Acetaldehyd.

Zu einer Lösung von 6 g Amino-piperonal in wäßrigem Alkohol wurden 20 Tropfen verd. Natronlauge und 7 g Acetaldehyd zugegeben. Die Mischung blieb 2 Tage lang in verschlossenem Gefäß sich selbst überlassen. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein gelber Niederschlag aus. Aus Benzol oder Chloroform krystallisierte die Verbindung in intensiv gelben Nadeln, die unter dem Mikroskop die Struktur derer, anscheinend hexagonaler Säulen zeigten. Der Schmelzpunkt lag bei 177° (unkorr.). Aus der Benzol-Mutterlauge wurde noch eine gelbe Verbindung gewonnen, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol oder aus Chloroform eine dem oben beschriebenen Kondensationsprodukt ähnliche Krystallform zeigte, aber schon bei 116° (unkorr.) schmolz.

Die Verbindung vom Schmp. 177° löst sich in Mineralsäuren mit lebhaft roter Farbe, ebenso wie das Amino-piperonal, so daß die Vermutung nahe liegt, daß noch eine freie Aminogruppe vorhanden ist und ihr die in der Einleitung angegebene Formel zukommt.

$C_{18}H_{16}O_6N_2$ (356.24). Ber. C 60.66, H 4.53, N 7.87.
Gef. » 61.25, » 4.97, » 7.90.



Zur Darstellung von Brenzcatechin-äthylenäther¹⁾ werden 23.7 g Brenzcatechin mit 8 ccm Wasser übergossen und, nachdem man die Luft in dem Reaktionsgefäß durch Wasserstoff verdrängt hat, 17.5 g Kaliumhydroxyd in wenig Wasser und 30 g Äthylenbromid

¹⁾ Vorländer, A. 280, 205.

in alkoholischer Lösung durch den Rückflußkühler hinzugegeben. Ist die Flüssigkeit nicht homogen, so fügt man noch etwas Alkohol hinzu. Die Lösung wird 12 Stdn. zum schwachen Sieden erhitzt. Man übersättigt dann mit Alkali und schüttelt mit Äther aus. Die Ausbeute an reinem Öl beträgt 7,6 g.

Die Darstellung des 4-Nitro-brenzcatechin-äthylensäthers nach Vorländer¹⁾ bereitet keine Schwierigkeiten; auch die Reduktion zur Amino-Verbindung nach Moureu²⁾ geht glatt, wenn die Vorschrift genau befolgt wird.

Zur Chinolin-Synthese gibt man zu einem Gemisch von 55 g Glycerin, 10 g Nitro-benzol und 40 g konz. Schwefelsäure allmählich 18 g 4-Amino-brenzcatechin-äthylensäther und erhitzt zunächst 1 Stde. auf kochendem Wasserbad unter öfterem Schütteln, bringt dann den Kolben in ein auf 100° angewärmtes Ölbad und steigert dessen Temperatur allmählich. Bei ungefähr 105° ist das erste Reaktionswasser am Kolbenhals zu bemerken, bei ungefähr 125° setzt die Hauptreaktion ein. Sie muß durch sofortiges Herausnehmen aus dem Ölbad gemäßigt werden, so daß nur leichtes Sieden eintritt. Schließlich erhitzt man noch 3 Stdn. auf ungefähr 130°. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser, destilliert das überschüssige Nitro-benzol im Wasserdampf-Strom ab und macht den Rückstand stark alkalisch. Das ausgeschiedene Öl wird ausgeäthert und die ätherische Lösung mit ausgeglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein braunes Öl, das bald erstarrt. Unter vermindertem Druck (18 mm) geht es bei 196° als schwach gelb gefärbtes Öl über; in der Vorlage erstarrt es bald zu strahligen Krystallen von unscharfem Schmelzpunkt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol schmilzt das 6.7-Äthylendioxy-chinolin bei 97°. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 62 % d. Th.

0.1847 g Sbst.: 11.95 ccm N (15.5°, 771.5 mm, über 33-proz. KOH).
 $C_{11}H_9O_2N$ (187.14). Ber. N 7.49. Gef. N 7.69.

Die aus Alkohol erhaltenen derben Krystalle bräunen sich beim Aufbewahren auch im Vakuum allmählich. Sie sind löslich in Äther, Essigester und Aceton, unlöslich in Wasser.

Das Chlorhydrat des Äthylendioxy-chinolins krystallisiert aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 223° (unkorr.). Es darf mit Eisenchlorid nicht die dem salzsauren Amino-brenzcatechin-äthylensäther zukommende Reaktion — Grünfärbung, die alsbald in indigo-ähnliches Blau übergeht — geben.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ A. ch. [7] 18, 98.

6.7-Äthylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (IV.).

Man reduziert das Chinolin mit Zinn und Salzsäure durch 9-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad. Schon nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen beginnt das auch in der Hitze unlösliche Zinndoppelsalz sich abzuscheiden. Die entzinnte Lösung des Doppelsalzes wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei das salzsaure Salz der Tetrahydroverbindung als schwach gelb gefärbtes Pulver zurückbleibt. Die mit Alkali in Freiheit gesetzte freie Base siedet unter 20 mm Druck bei 207°; das dicke, gelbe Öl erstarrt in der Vorlage nach einiger Zeit in strahlenförmigen Büscheln. Die Krystalle ziehen an der Luft leicht Feuchtigkeit an und werden bald gelbbraun. Nach dem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol erscheinen sie dem freien Auge als spießige Nadeln. Sie schmelzen nach scharfem Trocknen im Vakuum über Phosphorperoxyd nicht ganz scharf bei 78°.

0.1950 g Sbst.: 0.4942 g CO₂, 0.1193 g H₂O

C₁₁H₁₃O₂N (191.17). Ber. C 69.08, H 6.85.

Gef. » 69.14, » 6.85.

Das Chlorhydrat des Äthylendioxy-tetrahydro-chinolins schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 201° (unkorr.). Es krystallisiert in feinen, glänzenden Nadelchen.

203. K. v. Auwers und W. Schaich: Über *N*-Alkylderivate und *N*-Carbonsäure-ester des Indazols.

(Eingegangen am 26. April 1921.)

In früheren Mitteilungen¹⁾ wurde eine Reihe von Verfahren angegeben, nach denen sich die strukturisomeren 1- und 2-Alkylderivate des Indazols gewinnen lassen; zugleich wurde gezeigt, daß *N*-Acylverbindungen des Indazols nicht nur in diesen beiden strukturisomeren Arten auftreten, sondern viele 2-Derivate überdies räumlich verschiedene labile Nebenformen zu bilden vermögen. Versuche, derartige Stereoisomere auch von Alkyl-indazolen zu gewinnen, waren erfolglos geblieben — vielleicht deswegen, weil die Radikale Methyl und Äthyl, um die es sich bei jenen Versuchen gehandelt hatte, zu leicht beweglich waren; denn bei der Untersuchung über die räumlich verschiedenen Acyl-indazole hatte sich ergeben, daß die Schwere der Säure-Reste anscheinend nicht ohne Bedeutung für die Beständigkeit der labilen Isomeren ist.

¹⁾ Auwers, B. 52, 1330 [1919]; Auwers und Duesberg, B. 53, 1179 [1920]; Auwers und Schwegler, B. 53, 1211 [1920].