

2-maliges fraktioniertes Destillieren die reine, dem Geraniumsäure-ester homologe Verbindung, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3):\text{C}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, bei 126—128° siedend mit 60% isoliert werden kann.

0.1391 g Sbst.: 0.3760 g CO_2 , 0.1305 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ber. C 74.20, H 10.50. Gef. C 73.75, H 10.50.

Reines Trimethyl-octenol (Homo-citronellol) kann man hieraus, im Gegensatz zur Reduktion des Geraniumsäure-esters, schon durch einmalige Behandlung mit absol. Alkohol und Natrium fassen. Es ist leichtflüssig, wie Citronellol, und siedet unter 20 mm bei 125—127°.

0.1207 g Sbst.: 0.3420 g CO_2 , 0.1399 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. C 77.57, H 13.03. Gef. C 77.30, H 12.98.

$n_D^{17} = 0.8860$; $n_D^{17} = 1.4725$; Mol.-Refr. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O} | \bar{\text{T}}$. Ber. 54.05. Gef. 53.85.

Im Geruch nähert es sich dem Citronellol bedeutender als die Alkohole VI und VII mit der Endgruppierung $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{C}$, und es ist charakteristisch, daß die Geruchsnüance sich beim Aufbewahren ändert und zwar verfeinert wird; es ist möglich, daß sich, wie dies beim Citronellol nicht ausgeschlossen ist, auch hier ein Gleichgewicht der zwei Formen mit den Endgruppierungen $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}$. und $\text{CH}_3.\text{C}(:\text{CH}_2).\text{C}$. herstellt.

72. Julius v. Braun, Walter Gmelin und Adolf Petzold: Über *Bz*-Tetrahydro-chinoline und ihre Derivate (IV.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. Januar 1924.)

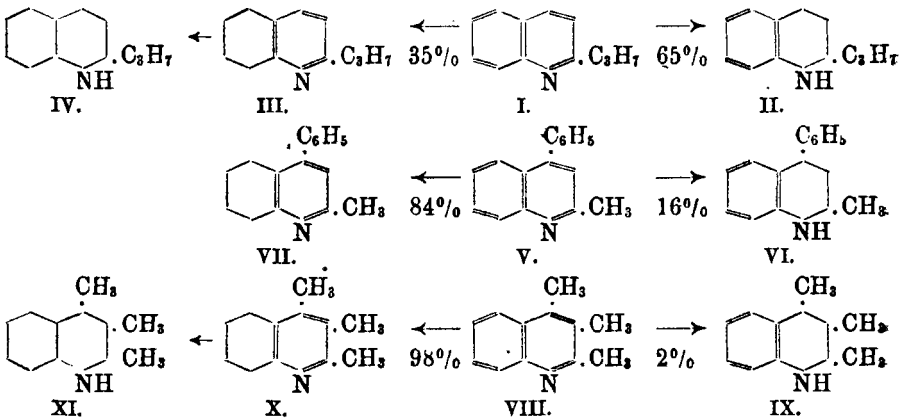
Die bisher von uns auf dem Gebiete der Hydrierung von Chinolin-Derivaten ausgeführten Versuche¹⁾ haben gezeigt, daß bei Gegenwart von Nickel²⁾ im Pyridinkern mit Alkylresten beladene Chinoline den Wasserstoff zum Teil in der stickstoff-freien Hälfte des Moleküls aufnehmen, statt ihn, wie das beim Chinolin selber und seinen *Bz*-Alkylderivaten der Fall ist, ausschließlich in die stickstoff-haltige Hälfte zu dirigieren. Dieser, der *Bz*-Hydrierung anheimfallende Teil beträgt 4% beim 2-Methyl-chinolin (Chinaldin), 33% beim 3-Methyl-chinolin, ebensoviel beim 4-Methyl-chinolin (Lepidin) und erfährt eine Steigerung auf 50% beim 3-Amyl-chinolin, auf 44% beim 2,3-Dimethyl-chinolin und auf 80% beim 2,4-Dimethyl-chinolin; wie zwei getrennte Alkylreste wirkt auch eine geschlossene Polymethylenkette, denn die *Bz*-Hydrierung erreicht einen Betrag von 48% beim 2,3-Trimethylen-chinolin und von 49% beim 2,3-Tetramethylen-chinolin (Tetrahydro-acridin). Es geht also aus diesen Zahlen hervor, daß je größer die Belastung der Pyridinhälfte durch Alkylreste ihrer Zahl und Größe nach ist, um so weniger empfänglich der stickstoff-haltige Kern im Vergleich zum stickstoff-freien für eine Wasserstoff-Aufnahme sein muß, ein Resultat, das an die Feststellung von Skita bei den Pyridinen³⁾ erinnert, wonach sie mit zunehmender Alkylierung immer schwieriger hydrierbar werden.

¹⁾ B. 55, 3779 [1922], 56, 1338, 1347 [1923].

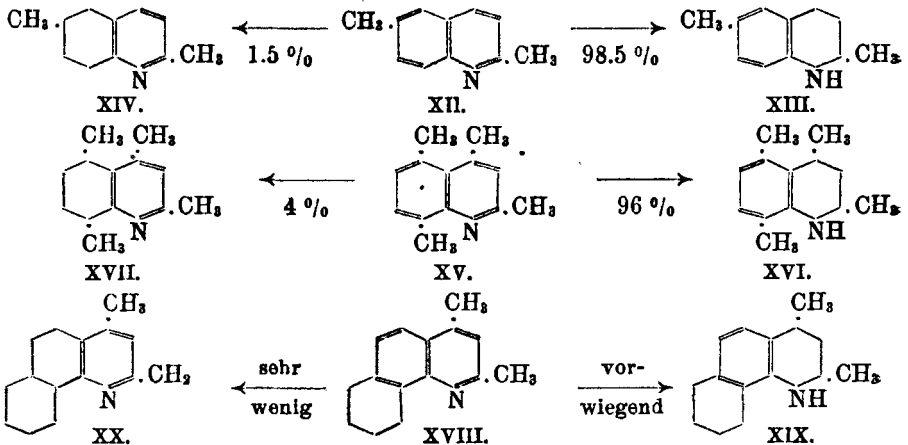
²⁾ Wir lassen dabei die Frage unerörtert, ob es das aus dem Nickelsalz entstehende metallische Nickel oder Nickeloxyd ist, das bei der von uns gewählten Versuchsanordnung als Wasserstoff-Überträger wirkt.

³⁾ B. 49, 1597 [1916].

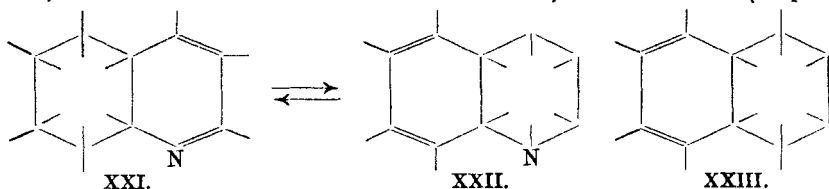
Um dieses Resultat weiter zu festigen, haben wir unser bisheriges Material noch um drei Beispiele vermehrt und in gewissem Sinne abgerundet. Wie die Zusammenstellung zeigt, stellten wir, ganz im Einklang mit unserer Erwartung, fest, daß der Ersatz der Methylgruppe im Chinaldin durch den Propylrest (I) die Wasserstoff-Aufnahme im Benzolkern von 4% auf 35% steigert, daß die Einführung des Phenylrestes an Stelle des 4-Methyls im 2,4-Dimethyl-chinolin den Betrag der *Bz*-Hydrierung von 80% auf 84% erhöht, und als wir das letzte in der Pyridinhälfte noch nicht substituierte H-Atom im 2,3- oder 2,4-Dimethyl-chinolin gegen Methyl austauschen, konnten wir im 2,3,4-Tri-methyl-chinolin einen Stoff fassen, der bereits fast restlos eine *Bz*-Hydrierung erleidet, so daß er als Gegenpol des Chinolins selber angesehen werden kann.



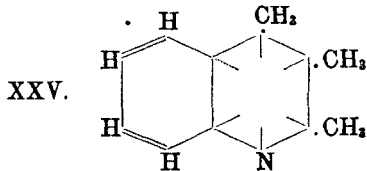
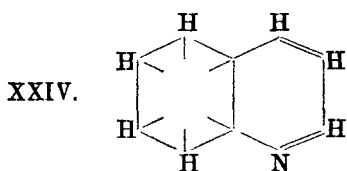
In Anbetracht dieses klaren und eindeutigen Resultats tauchte von selber die weitere Frage auf: Wie wird sich, bei einer gegebenen Substitution der Pyridinhälfte, die Zufuhr von Alkylresten zum Benzolkern äußern? Zur Untersuchung dieser Frage zogen wir das 6-Methyl-chinaldin (XII), das 2,4,5,8-Tetramethyl-chinolin (XV) und endlich als Beispiel für eine an den Benzolkern angegliederte Polymethylenkette die Verbindung XVIII heran.



Das Ergebnis der Versuche besagt sehr einfach, daß die Belastung der Benzolhälfte durch Alkylreste der Belastung der Pyridinhälfte in wirksamster Weise entgegenwirkt, und das Gesamtergebnis fordert zum Vergleich mit dem einfachen Bild einer Wage auf, deren eine oder andere Wagschale durch Gewichtsvermehrung zu einem Ausschlag veranlaßt wird. Chemisch betrachtet, liegt die Sache wohl so, daß in dem bicyclischen Chinolinmolekül der ungesättigte Zustand der einen oder anderen Hälfte durch Substitutionen Änderungen erfahren kann, die das Valenzabsättigungs-Verhältnis der beiden Hälften zueinander verschieben. Der wohl einfachste Ausdruck dafür würde durch die Symbole XXI und XXII gegeben sein, die an die seinerzeit für das Naphthalin von Harries⁴⁾ vorgeschlagene Formel XXIII erinnern, so daß z. B. die zwei extremsten Fälle, das Chinolin (resp. die



Bz-alkylierten Chinoline) und das 2.3.4-Trimethyl-chinolin in den Formeln XXIV und XXV einen Ausdruck für ihr Verhalten bei der Hydrierung fin-



den würden, während in den weniger extremen Fällen ein Gleichgewicht der zwei Formen XXI und XXII anzunehmen wäre.

Bekanntlich haben die spektrochemischen Beobachtungen von v. Auwers und Kröllpfeiffer⁵⁾ vor kurzem die unsymmetrische Naphthalin-Formel XXIII unwahrscheinlich gemacht und den völlig symmetrischen Bau des Naphthalins und der Naphthalin-Derivate in den Vordergrund gerückt. Möglicherweise werden analoge Beobachtungen im Chinolin-Gebiet, die Hr. v. Auwers nach einer freundlichen Mitteilung an den einen von uns demnächst in Angriff zu nehmen beabsichtigt, hier zu einem anderen Ergebnis als im Naphthalin-Gebiet führen und so eine Stütze für unsere Auffassung bilden. Von chemischer Seite liegt einstweilen kein Material vor, das als Stütze herangezogen werden kann, und insbesondere zeigt sich, daß die Oxydation im Chinolin-Gebiet sehr widerspruchsvolle Resultate liefert; denn während z. B. Chinaldin und ebenso 8-Methyl-chinaldin⁷⁾ von alkalischem Permanganat im wesentlichen im Pyridinkern angegriffen werden, während Lepidin⁸⁾ und 2.4-Dimethyl-chinolin⁹⁾ einen Abbau im Benzolkern erfahren, schließt sich das 3-Methyl-chinolin¹⁰⁾ nicht wie bei der Hydrierung dem

⁴⁾ A. 343, 311 [1905]. ⁵⁾ A. 430, 230 [1922/23].

⁶⁾ Doebner und v. Miller, B. 15, 3075 [1882].

⁷⁾ R. Meyer, B. 24, 1909 [1891].

⁸⁾ Hoogewerff und van Dorp, B. 13, 1840 [1880].

⁹⁾ Brunner, B. 24, 1913 [1891]. ¹⁰⁾ Brunner, B. 24, 1911 [1891].

Lepidin an, sondern wird völlig zersplittert, und das Chinolin selber¹¹⁾ zeigt kein dem Chinaldin und 8-Methyl-chinaldin analoges Verhalten, sondern wird unter Intaktlassung des Pyridinkerns zu Chinolinsäure abgebaut: von einer Analogie mit dem Verhalten bei der Hydrierung ist also keine Rede. Das liegt natürlich daran, daß selbst so spezialisierte Valenzformeln wie XXI und XXII immer noch zu allgemein sind, um als wahrheitsgetreue Bilder für das Verhalten zu dienen, und wir werden wohl hier ebenso wie in vielen anderen Gebieten der Chemie erst dann einen weiteren größeren Schritt zur Erfassung der Zusammenhänge tun, wenn es uns gelingen wird, die Atomkern-Elektronen-Vorstellungen zum Ausgangspunkt und zur Grundlage der Betrachtungen zu nehmen.

Wie alle bisher erhaltenen *Bz*-Tetrahydro-chinoline ließen sich auch die Verbindungen III und X, über die wir in größerer Menge verfügten, mit Natrium und Alkohol im Pyridinkern hydrieren, so daß wir instande waren, die Zahl der bisher bekannten Vertreter des Dekahydro-chinolin-Typus um zwei weitere Individuen zu vermehren. Unter ihnen bietet, und zwar in pharmakologischer Beziehung, ein besonderes Interesse die Verbindung IV, die man als 5,6-Tetramethylen-*d, l*-coniin bezeichnen kann. Diese Base, die in intensiver Weise Kopfschmerzen und Betäubung hervorruft, wirkt nach einer freundlichen Feststellung von Hrn. Geh. Rat Pohl, Breslau, auf das Herz wie Coniin, ist aber bei subcutaner Einspritzung viel weniger giftig und beeinflußt im Gegensatz zum Coniin die Erregbarkeit der quergestreiften Muskeln nicht wesentlich, so daß sich im ganzen eine deutliche Beeinflussung der Coniin-Wirkungen durch Hinzufügen der Tetramethylen-Kette ergibt.

Beschreibung der Versuche.

2-Propyl-chinolin (I).

Das 2-Propyl-chinolin, das wir in bequemer Weise aus dem 1-Methyl-2-propyl-1,2-dihydro-chinolin nach der Vorschrift von Meisenheimer und Schulse¹²⁾ gewinnen konnten, nimmt in Dekalin-Lösung bei etwa 170° mit genügender Geschwindigkeit die für 4 At. berechnete Menge Wasserstoff auf. Wenn man das mit Hilfe von Salzsäure isolierte Reaktionsprodukt, ein hellgelbes nach Pyridinbasen riechendes Öl, erschöpfend benzoyliert, so erhält man in einer 65% der Gesamtmenge entsprechenden Ausbeute eine feste Benzoylverbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol mikroskopische Krystalle vom Schmp. 101° bildet.

0.0972 g Sbst.: 4.4 ccm N (16°, 748 mm). — C₁₈H₂₁O N. Ber. N 5.02. Gef. N 5.27.

Beim Verseifen mit konz. Salzsäure bei 120—130° geht sie quantitativ in das 2-Propyl-*Py*-tetrahydro-chinolin (II) über, das ein farbloses, schwach violett fluorescierendes Öl vom Sdp.₁₀ 140—141° darstellt.

Zur Charakteristik der Base eignet sich das Chlorhydrat, das aus verd. wäßriger Salzsäure gut krystallisiert und bei 221° schmilzt.

0.1072 g Sbst.: 0.0719 g AgCl. — C₁₈H₁₈NCl. Ber. Cl 16.75. Gef. Cl 16.59.

Das beim Benzoylieren unangegriffen bleibende 2-Propyl-*Bz*-tetrahydro-chinolin (III) wird wie gewöhnlich mit Säure ausgezogen, mit Alkali freigemacht und stellt dann ein stark nach Pyridin riechendes Öl dar, das unter 11 mm farblos bei 130—132° destilliert.

¹¹⁾ Hoogewerff und van Dorp, B. 12, 747 [1879].

¹²⁾ B. 56, 1353 [1923].

0.1201 g Sbst.: 0.3624 g CO₂, 0.1040 g H₂O.

C₁₂H₁₇N. Ber. C 62.32, H 9.78. Gef. C 62.22, H 9.69.

Von den Derivaten der Base, welche mit 35% Ausbeute, also in fast 9-mal so großem Umfange wie das 2-Methyl-*Bz*-tetrahydro-chinolin entsteht, ist das Chlorhydrat ölig und liefert ein festes, aber nicht sonderlich gut krystallisierendes Platinsalz von dem sehr niedrigen Zers.-Pkt. 62°; gut krystallisiert ist das Pikrat, das aus Alkohol in kurzen gelben Nadeln vom Schmp. 119° herauskommt.

Die in der üblichen Weise durchgeführte Natrium-Alkohol-Reduktion führt mit fast quantitativer Ausbeute zum 2-Propyl-dekahydro-chinolin (IV), das sich unter 20 mm bei 123—125° verflüchtigt, intensiven, namentlich in Verdünnung scharf hervortretenden, an Schierling erinnernden Geruch zeigt und die eingangs geschilderten pharmakologischen Wirkungen besitzt.

0.1194 g Sbst.: 0.3487 g CO₂, 0.1346 g H₂O.

C₁₂H₂₃N. Ber. C 79.69, H 12.60. Gef. C 79.48, H 12.79.

Seine Nitrosoverbindung ist ölig; das Chlorhydrat ungemein hygroskopisch, das Pikrat krystallisiert gut und schmilzt bei 134—135°.

2-Methyl-4-phenyl-chinolin (V).

Die bereits von Beyer¹³⁾ aus Anilin und Benzoyl-aceton durchgeführte Synthese des 4-Phenyl-chinaldins führte uns in ihrer ersten Phase mit nur 40% Ausbeute zum Anilid des Benzoyl-acetons, C₆H₅.N:C(CH₃).CH₂.CO.C₆H₅, und auch der darauffolgende Ringschluß mit Schwefelsäure lieferte nur knapp 40% der Theorie an reinem, bei 100° schmelzendem Chinolin-Derivat, während Koenigs und Meimberg¹⁴⁾, vielleicht durch eine kleine Variation der Versuchsbedingungen eine bedeutend bessere Ausbeute erzielen konnten. Die Reduktion mit molekularem Wasserstoff verläuft mit genügender Geschwindigkeit auch hier erst bei 170—180°. Das dem als Lösungsmittel dienenden Dekalin mit Salzsäure entzogene Hydrierungsprodukt lieferte zu 16% eine sekundäre, zu 84% eine damit isomere tertiäre Base. Die erstere wurde zunächst in Form ihrer Benzoylverbindung gefaßt, welche erst ölig erhalten wurde, allmählich aber erstarrte und sich gut aus Alkohol umkrystallisieren ließ.

0.0972 g Sbst.: 0.3000 g CO₂, 0.0575 g H₂O.

C₂₈H₂₁ON. Ber. C 84.36, H 6.47. Gef. C 84.20, H 6.62.

Beim Verseifen mit Salzsäure führte sie zu dem bereits von Koenigs und Meimberg²⁾ beschriebenen 4-Phenyl-*Py*-tetrahydro-chinaldin (VI) vom Schmp. 66—67°, das weiterhin durch sein bei 221° schmelzendes Chlorhydrat identifiziert wurde.

Das isomere 4-Phenyl-*Bz*-tetrahydro-chinaldin (VII) ist im Gegensatz zur *Py*-Hydrobase dickölig und konnte auch durch andauerndes starkes Abkühlen nicht zur Krystallisation angeregt werden.

0.1072 g Sbst.: 0.3379 g CO₂, 0.0748 g H₂O.

C₁₆H₁₇N. Ber. C 86.05, H 7.68. Gef. C 85.99, H 7.80.

Die Base, die nur einen schwachen Geruch besitzt, siedet unter 13 mm zwischen 181 und 183°. Ihr gut krystallisierendes Pikrat zeigt den Schmp. 186—187°, das ölige Chlorhydrat gibt ein gelbes Platinsalz vom Zers.-Pkt. 145—147°.

0.1023 g Sbst.: 0.0232 g Pt. — C₃₂H₃₆N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 22.79. Gef. Pt 22.68.

¹³⁾ B. 20, 1770 [1887].

¹⁴⁾ B. 28, 1038 [1895].

2.3.4-Trimethyl-chinolin (VIII).

Das in der Pyridinhälfte vollständig methylierte Chinolin ist bereits i. J. 1888 von Combes¹⁵⁾ dargestellt worden, aber seine Angaben sind sehr dürftig und zum Teil nicht richtig.

Wenn man Anilin und Methyl-acetyl-aceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, miteinander vermischt und mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, so vollzieht sich die Kondensation zum Anilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, nur zu etwa einem Drittel. Beim Fraktionieren des in Äther aufgenommenen und mit Natriumsulfat getrockneten Reaktionsproduktes erhält man bei 12 mm unterhalb 100° die Hauptmenge der Komponenten in unverändertem Zustande zurück und kann sie von neuem zur Kondensation ansetzen, während das Anilid bei 153—155° als nicht erstarrende, etwas dicke Flüssigkeit übergeht.

Um den Ringschluß des Anilids zum Chinolin zu erzwingen, empfiehlt es sich, in Portionen von nur 10 g zu arbeiten, die man unter Eiskühlung in der 6-fachen Menge konz. Schwefelsäure löst, 3—4 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, sofort abkühlt und in Eiswasser gießt. Ammoniak scheidet dann die Base fest ab. Nach dem Ausäthern und Trocknen liefert sie beim Destillieren einen kleinen, aus Anilin bestehenden Vorlauf und geht selber zwischen 150 und 160° (12 mm) beim nochmaligen Fraktionieren zwischen 156 und 158°, als schnell in der Vorlage erstarrendes Öl, von eigentümlichen basischen Geruch über. Die Ausbeute beträgt nicht ganz 30%, der Schmp. liegt scharf bei 92°, während Combes ihn zu 65° angibt.

0.1969 g Sbst.: 0.3293 g CO_2 , 0.0972 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$. Ber. C 84.16, H 7.65. Gef. C 84.04, H 7.62.

Das gut aus Alkohol krystallisierende Pikrat schmilzt bei 216°, das in Alkohol schwer lösliche Chlorhydrat bei 274°, das gleichfalls in Alkohol schwer lösliche citronengelbe Jodmethylat bei 260°.

0.1104 g Sbst.: 0.0835 g AgJ. — $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{J}$. Ber. J 40.54. Gef. J 40.85.

Die Hydrierung, die wir mit genügender Geschwindigkeit bei 155—160° durchführen konnten, führte zu einem basischen Produkt, das nach der üblichen Isolierung als Öl erhalten wurde, aber beim Stehen von der Oberfläche her den Beginn des Festwerdens zeigte. Beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Alkali trat keine merkliche Reaktion ein und nach dem Ausziehen der säure-löslichen Bestandteile mit Salzsäure konnte nur eine dem 50. Teil des angewandten Trimethyl-chinolins entsprechende ölige Benzoylverbindung erhalten werden. Sie wurde direkt verseift, die mit Alkali in Freiheit gesetzte gleichfalls ölige, sekundäre Base IX mit Soda und Jodmethyl erschöpfend methyliert, das dickölige Jodmethylat in Chloroform aufgenommen, mit Äther gefällt und nach der Umsetzung mit Chlorsilber an Platinchlorid gebunden. Das Platinsalz fällt langsam in schönen glänzenden orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 176° aus.

0.1440 g Sbst.: 0.2170 g CO_2 , 0.0712 g H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Ber. C 41.16, H 5.43. Gef. C 41.11, H 5.53.

Das bei der Benzoylierung unangetastet bleibende 2.3.4-Trimethyl-5.6-tetramethylen-pyridin (X) ist, wenn man es aus der sauren Lösung schnell ausfällt, ölig, siedet unter 13 mm bei 145—147° und besitzt pyridin-ähnlichen Geruch.

¹⁵⁾ Bl. [2] 49, 91 [1888].

0.1661 g Sbst.: 0.4997 g CO₂, 0.1460 g H₂O.

C₁₂H₁₇N. Ber. C 82.22, H 9.78. Gef. C 82.07, H 9.84.

Es erstarrt auch bei langem Abkühlen nicht. Wird es aber der feuchten Luft ausgesetzt oder nach dem Ausfällen mit der wäßrigen Lauge in Berührung gelassen, so verwandelt es sich in eine farblose Krystallmasse, die bei 31—32° zu einer trüben Flüssigkeit schmilzt, im trocknen Exsiccator wieder zu einem Öl zerfließt und sich als das Dihydrat der Base erweist.

0.1056 g Sbst.: 0.2698 g CO₂, 0.0947 g H₂O.

C₁₂H₁₇N + 2H₂O. Ber. C 68.21, H 10.02. Gef. C 68.04, H 10.01.

Es ist dies unseres Wissens der erste Fall, daß eine flüssige Pyridinbase mit Wasser zu einem krystallisierten Hydrat zusammentritt.

Die Salze des Trimethyl-tetramethylen-pyridins leiten sich natürlich von der wasserfreien Form ab. Das Pikrat ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 147° (ber. N 13.73, gef. N 13.67); das Chlorhydrat ist etwas hygroskopisch und zeigt den Schmp. 174°.

0.1077 g Sbst.: 0.0719 g AgCl. — C₁₂H₁₈NCl. Ber. Cl 16.75. Gef. Cl 16.52.

Auch das Jodmethylat, das bei 125—126° schmilzt, zeichnet sich durch eine gewisse Hygroskopizität aus.

0.1110 g Sbst.: 0.0818 g AgJ. C₁₃H₂₀NJ. Ber. J 40.02. Gef. J 39.83.

Behandelt man die Pyridinbase mit Natrium und Alkohol, so nimmt sie glatt 6 At. Wasserstoff auf. Das 2.3.4-Trimethyl-dekahydro-chinolin, das über 5 asymmetrische C-Atome verfügt und ein dankbares Material für die Untersuchung der Spaltung einer besonders kompliziert gebauten, asymmetrischen, basischen Verbindung abgeben dürfte, stellt eine wasserhelle, besonders scharf nach Schierling riechende Flüssigkeit dar und siedet unter 13 mm bei 115°.

0.1205 g Sbst.: 0.3504 g CO₂, 0.1356 g H₂O.

C₁₂H₂₃N. Ber. C 79.48, H 12.79. Gef. C 79.33, H 12.59.

Ihre Nitrosubverbindung ist ölig, ebenso das in Äther ausgefällte, in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat. Das Produkt der erschöpfenden Methylierung krystallisiert schlecht, konnte aber durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol-Äther als festes, feinkrystallinisches Pulver erhalten werden, das von 218° ab sinterte und bei 227° schmolz.

0.1132 g Sbst.: 0.0790 g AgJ. — C₁₄H₂₃NJ. Ber. J 37.64. Gef. J 37.72.

2.6-Dimethyl-chinolin (XII).

Die Wasserstoff-Aufnahme beim 2.6-Dimethyl-chinolin konnte bereits bei 105° recht schnell durchgeführt werden. Mit Rücksicht auf die seinerzeit beim Chinaldin¹⁶⁾ über den verschwindend geringen Einfluß der Temperatur ausgeführten Versuche glaubten wir davon Abstand nehmen zu können, auch hier den Gang der Hydrierung bei wesentlich erhöhter Temperatur zu untersuchen und ihn mit den bei tieferer Temperatur erzielten Ergebnis zu vergleichen. Das unter 15 mm zwischen 125 und 138°, hauptsächlich aber um 133° siedende Produkt der Hydrierung erstarrt zum allergrößten Teil zu einer farblosen Krystallmasse und geht fast restlos an Benzoylchlorid.

Die sehr geringe, etwas über den 100. Teil des Ausgangsmaterials betragende Menge der tertiären, nicht benzoilylierten Base, die in öligem Form erhalten wurde, wurde zur Charakteristik lediglich in das Pikrat und in das Platindoppelsalz verwandelt. Das erstere schmolz bei 127°, während das Pikrat des Ausgangs-Chinolins

¹⁶⁾ B. 56, 1338 [1923].

den Schmp. 180° zeigt, das Platinsalz wurde aus Alkohol als feines orange gefärbtes Pulver vom Zers.-Pkt. 185° erhalten.

0.1194 g Sbst.: 0.0313 g Pt. — $C_{22}H_{32}N_2Cl_6$ Pt. Ber. Pt 26.65, Gef. Pt 26.23.

Das bereits bekannte Benzoylderivat des 2.6-Dimethyl-Py-tetrahydrochinolins, dessen Menge etwas mehr als 98% der Ausgangsbasis entsprach, zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Schmp. 103° und lieferte beim Verseifen die reine bei 133° (12 mm) siedende und bei 32° schmelzende Tetrahydrobase.

2.4.5.8-Tetramethyl-chinolin (XV).

Das 2.4.5.8-Tetramethyl-chinolin konnten wir sehr glatt aus Acetyl-aceton und *p*-Xylidin darstellen, das wir, um völlig einheitliches Material zu benutzen, aus krystallisiertem *p*-Xylol bereiteten. Dessen Nitrierung ergab uns in 75% Ausbeute bei 115° schmelzendes Nitro-*p*-xylol, die Reduktion dieses letzteren mit über 80% Ausbeute einheitliches unter 12 mm bei 103° siedendes *p*-Xylidin. Das Xylidid des Acetyl-acetons entsteht sehr leicht; denn seine Menge beträgt schon bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen der Komponenten auf dem Wasserbade 82%. Es destilliert, nachdem ein kleiner Vorlauf übergegangen ist, unter 12 mm bei ca. 170°, erstarrt sehr leicht und schmilzt dann bei 41°.

0.1058 g Sbst.: 0.2982 g CO_2 , 0.0803 g H_2O .

$C_{13}H_{17}ON$. Ber. C 76.80, H 8.43. Gef. C 76.89, H 8.49.

Den Ringschluß beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (6-fache Menge) führt man, wie uns Vorversuche lehrten, am besten so aus, daß man Mengen von je 4–5 g anwendet und 10–15 Min. erwärmt. Die Ausbeute an Tetramethyl-chinolin beträgt dann fast 90%. Die neue Base siedet, nachdem ein kleiner Vorlauf übergegangen ist, fast bei derselben Temperatur wie das Xylidid (168–172° bei 12 mm) und erstarrt sehr leicht zu einer hellgelben Krystallmasse vom Schmp. 48°.

0.1470 g Sbst.: 0.4537 g CO_2 , 0.1034 g H_2O .

$C_{13}H_{15}N$. Ber. C 84.27, H 8.16. Gef. C 84.20, H 7.87.

Die sauren Lösungen der Base zeigen eine lebhaft blauviolette Fluoreszenz.

Das Chlorhydrat sintert bei 243° und schmilzt bei 254°.

0.1062 g Sbst.: 0.0686 g AgCl. — $C_{13}H_{16}NCl$. Ber. Cl 16.00. Gef. Cl 15.98.

Das Pikrat kommt aus Alkohol in kleinen Nadelchen vom Schmp. 161° heraus (ber. N 13.52, gef. N 13.22). Jodmethyl ist, zweifellos aus sterischen Gründen, auch bei 100° nicht in stande, sich in meßbarer Weise an den Stickstoff zu addieren.

Die Hydrierung, für die eine Temperatur von 160–170° notwendig war, lieferte ein Basengemisch, von dem 96% benzoiliert werden konnte. Der $\frac{1}{25}$ betragende, nicht benzoilierte Teil (XVII) soll unter 12 mm bei 135–137° als farbloses, pyridin-ähnlich riechendes Öl, dessen saure Lösungen schwache Fluoreszenz zeigten.

0.1474 g Sbst.: 0.4441 g CO_2 , 0.1332 g H_2O .

$C_{13}H_{13}N$. Ber. C 82.47, H 10.12. Gef. C 82.19, H 10.11.

Das Chlorhydrat dieses 2.4.5.8-Tetramethyl-Bz-tetrahydrochinolins ist ölig und tritt mit Platinchlorid zu einem sich langsam in derben Krystallen abscheidenden Platinsalz zusammen, das sich von 196° ab schwärzt.

0.1011 g Sbst.: 0.0251 g Pt. — $C_{26}H_{40}N_2Cl_6$ Pt. Ber. Pt 24.76. Gef. Pt 24.83.

Das Pikrat schmilzt bei 131°.

0.1259 g Sbst.: 15 ccm N (20°, 748 mm). — $C_{19}H_{22}N_4O_7$. Ber. N 13.39. Gef. N 13.50.

Jodmethyl scheint sich ebenso träge wie an das 4-fach methylierte Chinolin zu addieren.

Die Benzoylverbindung des 2.4.5.8-Tetramethyl-Py-tetrahydro-chinolins haben wir nur in dickölicher Form gefaßt und daher gleich weiter verseift. Die sekundäre Base (XVI) siedet unter 12 mm bei 143—145° und zeigt in saurer Lösung gleichfalls blaue Fluorescenz.

0.1299 g Subst.: 0.3929 g CO₂, 0.0131 g H₂O.

C₁₃H₁₉N. Ber. C 82.47, H 10.12. Gef. C 82.51, H 10.18.

Von den Salzen ist charakteristisch das Chlorhydrat, das sich bei Gegenwart von etwas überschüssiger Salzsäure so schwer in Wasser löst, daß man zweckmäßig dem Autoklaveneinhalt nach dem Hydrieren des Tetramethyl-chinolins die basischen Bestandteile mit Essigsäure statt wie sonst mit Salzsäure entzieht. Das salzsaure Salz schmilzt bei 211°.

0.1126 g Subst.: 0.0725 g AgCl. — C₁₃H₂₀NCl. Ber. Cl 15.72. Gef. Cl 15.93.

Das gut aus Alkohol krystallisierende Pikrat schmilzt bei 160° (ber. N 13.39, gef. N 13.57).

2.4-Dimethyl-5.6-tetramethylen-chinolin¹⁷⁾.

Tetrahydro- α -naphthylamin und Acetyl-aceton setzen sich auf dem Wasserbade auch recht schnell unter Wasseraustritt um. Die Ausbeute an der Tetrahydronaphthalidverbindung, C₁₀H₁₁N:C(CH₃)₂.CH₂.CO.CH₃, die ein dickes, unter 15 mm bei 208° siedendes Öl darstellt, beträgt nach 1-stdg. Erwärmen 75—80%.

0.1645 g Subst.: 0.4716 g CO₂, 0.1202 g H₂O.

C₁₅H₁₉ON. Ber. C 78.55, H 8.35. Gef. C 78.21, H 8.17.

Schlechter ist die Ausbeute beim nachfolgenden Schwefelsäure-Ringschluß. Sie beträgt wenig über 30% bei 10 Min. langem Erwärmen auf dem Wasserbade, steigt aber auf 55% bei Abkürzung der Dauer auf 5 Min.: nur darf nicht mit Mengen über 10 g gearbeitet werden. Die neue Chinolinbase siedet nach einem kleinen Vorlauf und unter Hinterlassung eines kleinen Rückstandes unter 15 mm bei 196—200°, erstarrt sehr schnell und schmilzt bei 49°.

0.1279 g Subst.: 0.3990 g CO₂, 0.0927 g H₂O.

C₁₅H₁₇N. Ber. C 85.25, H 8.11. Gef. C 85.11, H 8.11.

Das Chlorhydrat ist ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol und schmilzt bei 243° (ber. Cl 14.333, gef. Cl 14.20), das in Alkohol schwer lösliche Pikrat zeigt den Schmp. 201° (ber. N 12.73, gef. N 12.79), das sich leicht bildende, leicht in Alkohol lösliche, farblose Jodmethylat schmilzt bei 254°.

0.1520 g Subst.: 0.1008 g AgJ. — C₁₆H₂₀NJ. Ber. J 35.85. Gef. J 35.96.

Die Hydrierung der Base, zu deren Bewerkstelligung wir bis über 200° heraufgehen mußten, verläuft im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Chinolin-Derivaten unvollständig und kommt, vermutlich wegen einer Vergiftung des Katalysators durch geringe bei der hohen Temperatur entstehende Spaltprodukte, vorzeitig zum Stillstand. Was aber bei der Hydrierung entsteht, ist vorwiegend das Py-Tetrahydroprodukt XIX. Wenn man nämlich nach dem Abfiltrieren vom Nickel im Vakuum destilliert, so verflüchtigt sich, nachdem zuerst das als Lösungsmittel angewandte Dekalin überdestilliert ist, zwischen 185 und 202° (15 mm) ein dickes, der Menge nach dem Ausgangsmaterial fast gleiches Öl, von dem bei der Behandlung mit Natronlauge und Benzoylchlorid etwa 1/5 benzyliert wird.

¹⁷⁾ Nach Versuchen von Hrn. Kurt Müncker.

Die Benzoylverbindung, die fest ist und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 130—131° schmilzt, liefert beim Verseifen das reine sekundäre Amin XIX. Dieses ist flüssig, dickkölig und siedet unter 16 mm um 190°.

0.1275 g Sbst.: 0.3914 g CO₂, 0.1116 g H₂O.

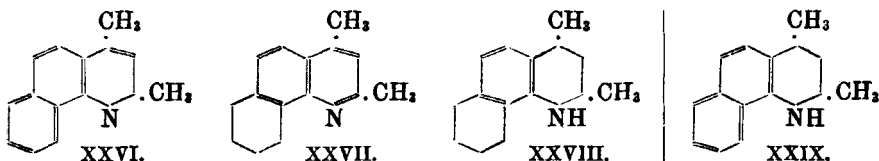
C₁₅H₂₁N. Ber. C 83.66, H 9.83. Gef. C 83.75, H 9.79.

Es liefert eine aus Alkohol gut krystallisierende gelbe Nitrosoverbindung vom Schmp. 62°, ein charakteristisches, sehr schwer lösliches Chlorhydrat vom Schmp. 204° (ber. Cl 14.09, gef. Cl 14.13) und ein bei 130° schmelzendes Pikrat.

Die nicht an Benzoylchlorid gehende Base ($\frac{4}{5}$ der Gesamtmenge) siedet ähnlich wie das Dimethyl-tetramethylen-chinolin, erstarrt aber nicht vollständig, zeigt bei der Analyse einen kleinen Mehrgehalt an Wasserstoff an und liefert Salze, die etwas tiefer und weniger scharf schmelzen: es ist wahrscheinlich, daß bei der Hydrierung von XVIII der Wasserstoff in ganz geringem Betrag in den mittelständigen Kern hineingepreßt wird, es erscheint aber kaum möglich, dieses in mancher Hinsicht besonders interessante 8-fach unsymmetrisch hydrierte Naphthochinolin-Derivat XX, ausgehend vom Dimethyl-tetrahydro-naphthochinolin, rein zu fassen.

Auch mit 2.4-Dimethyl- α -naphthochinolin (XXIV) als Ausgangsmaterial war es uns nicht möglich, das Ziel zu erreichen.

Man erhält dieses Naphthochinolin nach der Vorschrift von Combes¹⁸⁾ aus α -Naphthylamin und Acetyl-aceton in recht guter Ausbeute (80% in der ersten, 60% in der zweiten Phase¹⁹⁾), nur fanden wir den Schmp. der ganz reinen Base bei 52°, statt, wie Combes angibt, bei 44° liegend. Hydriert man es (die Hydrierungstemperatur beträgt 180°), so erhält man ein bei 200—206° (16 mm) siedendes Basengemenge, dem mit Benzoylchlorid die reine Base XXVIII (25% der Gesamtmenge) entzogen werden kann. Das nicht an Benzoylchlorid gehende konnten wir durch sehr sorgfältiges und mühsames Destillieren und Ausfrieren in Ausgangsbasis- und Base XXVII zerlegen, so daß die Hydrierung hier im wesentlichen dem Schema XXVI → XXVII → XXVIII zu folgen scheint. Es ist jedenfalls sehr



bemerkenswert, daß der Angriff des katalytisch angeregten Wasserstoffs primär auf den seitlichen Benzolkern und nicht auf den dimethylierten Pyridinkern gerichtet ist, denn die im letzteren Fall zu erwartende Base XXIX konnten wir auch nicht in Spuren nachweisen. Bei der Reduktion des α -Naphthochinolins durch nascenten Wasserstoff wird dagegen nach den bekannten Untersuchungen Bambergers der stickstoffhaltige Seitenkern in Mitleidenschaft gezogen.

¹⁸⁾ C. r. 106, 1536 [1888].

¹⁹⁾ Das in der ersten Phase gebildete α -Naphthalid des Acetyl-acetons, C₁₀H₇N: C(CH₃)₂.CH₂.CO.CH₃, siedet unter 225° und schmilzt bei 165°.