

Menge Bleidioxid⁸⁾ und schüttelt $\frac{1}{2}$ Min. kräftig um. Man erhält so nach dem Absitzen eine tief smaragdgrüne Lösung, die bei längerem Umschütteln gelb wird. Man filtriert und dampft die Lösung in Stickstoff-Atmosphäre ein. Man erhält dann schwarzgrüne Krusten, die sich wieder grün in Benzol lösen.

An der Luft wird die grüne Lösung nach kurzer Zeit gelb unter Bildung von Phenanthrenchinon und schwacher Trübung (Ausscheidung von Bleioxyd). Ätherische und alkoholische Salzsäure zersetzen sofort, dagegen ist Einleiten von Kohlensäure ohne Einfluß. Die durch ein gehärtetes Filter filtrierte Lösung wurde verdampft und der Rückstand mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure abgeraucht. Zuvor war festgestellt, daß Benzol nach dem Schütteln mit Bleidioxid und Filtrieren keinen Bleirückstand hinterließ.

0.0704, 0.0850 g Sbst.: 0.0025, 0.0017 g PbSO_4 . — Gef. Pb 2.4, 1.4.

Das Sulfat wurde, da es nur schwer zu erkennen war, mit Schwefelammonium in Sulfid übergeführt.

Der Gehalt der grünen Lösung an Hydrochinon ließ sich wie oben durch Umsatz mit Diphenyl-trinitrophenyl-hydrazil bestimmen. Eine Lösung enthielt z. B. 0.0390 g Phenanthrenchinon und 0.0093 g Hydrochinon.

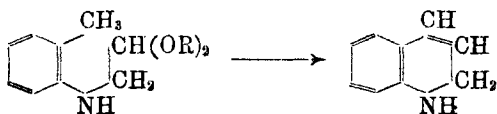
Versuche zu andersartiger Darstellung: a) Das Bleidioxid wurde 10-mal mit destilliertem Wasser ausgekocht und bei 100° im Vakuum getrocknet. Oxydationsversuche damit hatten das gleiche Ergebnis. b) Das Chinhydrin wurde in Benzol gelöst und unter Luftausschluß mit frisch gefälltem und getrocknetem Bleihydroxyd geschüttelt. Nur das Hydroxyd färbte sich etwas grünlich, die gelbbraune Lösung gab nach der Aufarbeitung keinen Bleirückstand. Ein analoger Versuch mit Bleioxyd hatte das gleiche Ergebnis. c) 0.1 g Bleiacetat wurde wie immer in 3 ccm Eisessig gelöst und 0.2 g Chinhydrin in 50 ccm Benzol zugegeben. Die sofort tiefgrüne Lösung hinterließ beim Eindampfen einen lackartigen Rückstand, der aber nach dem Trocknen in Benzol ganz unlöslich war. Nur in eisessig-haltigem Benzol war er etwas löslich.

134. C. Räth: Über intramolekulare Kondensationsreaktionen von Amino-aldehyden und Amino-acetalen, II.: Über den Reaktionsverlauf bei der Bildung des Dihydro-chinolins und eine neue Darstellung von Indol-Derivaten.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 12. März 1924.)

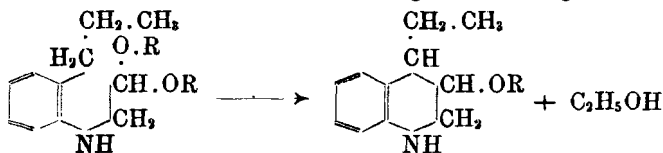
Die Beobachtung, daß es bei den in der I. Mitteilung¹⁾ beschriebenen Versuchen nur in einem Falle, und auch da nur in ganz untergeordneter Menge, gelungen war, einen der betreffenden Umsetzung entsprechenden *N*-Aldehyd als eines der erwarteten Zwischenprodukte zu isolieren, ließ die Vermutung aufkommen, daß die Bildung des Dihydro-chinolins nicht über den *N*-Aldehyd als Zwischenstufe, sondern direkt aus dem aus *o*-Toluidin und Chlor-acetal gebildeten *N*-Acetal unter Austritt zweier Moleküle Alkohol entsprechend folgender Formel:



⁸⁾ Der Versuch wurde in einem Fraktionierkolben mit seitlichem Ansatz vorgenommen, der in einem durch Gummischlauch verbundenen Röhrchen das Bleidioxid enthielt.

¹⁾ B. 57, 550 [1924].

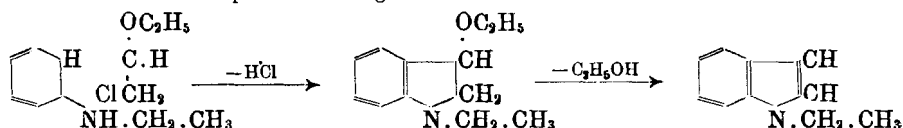
erfolgte. Diese Annahme wurde zur Gewißheit, als es gelang, bei der Darstellung des γ -Äthyl-*N*, α -dihydro-chinolins einen Körper zu isolieren, der sich nach den Analysen als γ -Äthyl- β -äthoxy-tetrahydro-chinolin erwies. Dieses konnte eben nur so entstanden sein, daß aus dem intermediär gebildeten *o*-Propyl-anilin-*N*-acetal unter Austritt von nur 1 Mol. Alkohol aus dem Acetal der Ringschluß erfolgt war:



Daß ein solches Zwischenprodukt nur in diesem Falle und nicht auch bei der Darstellung des Dihydro-chinolins, Dihydro-chinaldins und *N*-Methyl-dihydro-chinaldins gefaßt wurde, schien darauf hin zu deuten, daß bei den erwähnten Synthesen die Leichtigkeit, mit der sie erfolgen, wesentlich abhängig ist von der Anzahl der H-Atome, die sich an dem C-Atom befinden, zu dem von dem intermediär gebildeten Acetal der Ringschluß erfolgt. War diese Annahme berechtigt, so mußte, wenn man die in Reaktion tretenden Körper so wählte, daß an dem fraglichen C-Atom nur ein H-Atom vorhanden war, der Ringschluß entweder garrnicht oder doch zum mindesten erheblich schwieriger und unter hauptsächlichlicher Bildung eines Äthoxyl-Zwischenproduktes erfolgen.

Um diese Frage zu entscheiden, erschien mir die Umsetzung von Anilin und β -Chlor-propionacetal als der geeignete Weg. Das Experiment bestätigte in vollem Maße die oben angeführte Annahme. Erhitzt man nämlich Anilin und β -Chlor-propionacetal unter den gleichen Bedingungen, wie bei der Darstellung des Dihydro-chinolins (s. o.) angegeben, so gelingt es wohl in äußerst geringer Menge eine Base zu isolieren, die als Dihydro-chinolin anzusprechen ist, jedoch in der Hauptmenge war das γ -Äthoxy-*Py*-tetrahydro-chinolin entstanden:

Von Interesse schien mir nun die Feststellung, ob diese Bildung von Chinolin-Abkömmlingen sich in der gleichen Weise für die Gewinnung von Indol und Derivaten desselben eignen würde. Von vornherein war dies im bejahenden Sinne anzunehmen, da ja die Bildung von Pyrrol-Derivaten im allgemeinen leichter erfolgt als die von Pyridin-Derivaten. Die Resultate der dahin angestellten Versuche zeigten nun insofern ein überraschendes Ergebnis, als es nicht gelang, durch die Umsetzung von Anilin und β -Chlor-acetal Indol in einwandfreier Weise zu isolieren. Aus dem Reaktionsgemisch wurde in der Hauptsache Mono- und Diäthyl-anilin neben unverändertem Ausgangsmaterial gewonnen. Wählt man dagegen ein sekundäres Anilin z. B. Monoäthyl-anilin als Ausgangsmaterial bei der Umsetzung mit Chlor-acetal, so verläuft die Reaktion in der erwarteten Weise. Ich erhielt so entsprechend folgendem Schema:



das bis dahin unbekannte *N*-Äthyl- β -äthoxy- β , γ -dihydro-indol und das bereits bekannte *N*-Äthyl-indol, das sich mit dem von

E. Fischer²⁾ und Michaelis³⁾, dargestellten *N*-Äthyl-indol nach Siedepunkt und Analysen als identisch erwies.

Bei der Durchführung des experimentellen Teiles der Arbeit hat mich Hr. G. Prange in dankenswerter Weise unterstützt.

Beschreibung der Versuche⁴⁾.

4-Äthyl-*N*, α -dihydro-chinolin.

3.2 g *o*-Amino-propyl-benzol wurden mit 1.8 g Chlor-acetal im Bombenrohr 7 Stdn. auf 250° erhitzt. Der dunkelbraun gefärbte verharzte Röhreninhalt wurde mit Salzsäure und Alkohol herausgelöst und der Alkohol sodann mit Wasserdampf abgeblasen. Aus dem mit viel Alkali alkalisch gemachten Kolbeninhalt wurden die in Freiheit gesetzten Basen gleichfalls mit Wasserdampf abgeblasen und aus dem alkalisch gemachten Destillat mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Stangenkali wurden die Basen im Vakuum bei 17 mm Druck der fraktionierten Destillation unterworfen. Es konnten so zwei Fraktionen gewonnen werden. Fraktion I siedete zwischen 125—135°, II zwischen 175—185°. Das zwischen 125—135° siedende Destillat I erwies sich nach seinen Analysen und sonstigem Verhalten als das gesuchte 4-Äthyl-*N*, α -dihydro-chinolin. Es stellt ein hellgelbes, schwach teerartig riechendes Öl dar, Ausbeute 1 g.

0.0995 g Sbst.: 7.7 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{11}H_{13}N$. Ber. N 8.80. Gef. N 9.00.

Das Chlorhydrat der Base fiel in ätherischer Lösung als öliges Körper, der nach dem Umlösen aus Alkohol und Fällen mit absol. Äther nach längerem Stehen im Vakuum als schwach rosa gefärbter, schaumiger Rückstand von außerordentlicher Hygroskopizität erhalten wird.

0.2468 g Sbst.: 0.1830 g AgCl. — $C_{11}H_{13}N, HCl$. Ber. Cl 18.13. Gef. Cl 18.34.

4-Äthyl-3-äthoxy-*Py*-tetrahydro-chinolin.

Die im vorigen Versuch beschriebene Fraktion II ergab bei einer nochmaligen Destillation im Vakuum bei 21 mm Druck ein gelbbraunes, zwischen 180—185° siedendes zähflüssiges Öl. Dasselbe erwies sich nach seinen Analysen als das erwartete 4-Äthyl-3-äthoxy-*Py*-tetrahydro-chinolin, Ausbeute ca. 0.6 g.

0.0908 g Sbst.: 5.5 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{13}H_{19}ON$. Ber. N 6.83. Gef. N 7.05.

Das Chlorhydrat konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

4-Äthoxy-*Py*-tetrahydro-chinolin.

13 g β -Chlor-propionacetal wurden mit 14.5 g Anilin im Bombenrohr 6 Stdn. auf 250° erhitzt. Die Aufarbeitung des dunkelbraun gefärbten Röhreninhaltes erfolgte in der gleichen Weise, wie beim 4-Äthyl-dihydro-chinolin angegeben. Beim Fraktionieren des Rohproduktes konnten drei verschiedene Destillate isoliert werden. Die erste Fraktion erwies sich als unverändertes Anilin. Die zweite, die nur in sehr geringer Menge erhalten wurde, besaß den Sdp. 220—230° und schien in der Hauptmenge aus Dihydro-chinolin zu bestehen, das aber wegen der geringen Menge

²⁾ B. 17, 566 [1886]. ³⁾ B. 30, 2811 [1897].

⁴⁾ Um Weitläufigkeiten zu vermeiden, sind hier nur die hauptsächlichsten Daten angeführt. Für die Einzelheiten sei auf Prange, Inaug.-Dissertat., Berlin 1923, hingewiesen.

des erhaltenen Destillates nicht näher identifiziert werden konnte. Die Hauptfraktion siedete zwischen 264—270° und stellt ein gelbbraun gefärbtes, zähflüssiges Öl dar, das sich beim Stehen an der Luft immer mehr verfärbt. Nach seinen Analysen erwies es sich als das erwartete 4-Äthoxy-tetrahydro-chinolin, Ausbeute ca. 5 g.

0.1385 g Sbst.: 9.2 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{11}H_{15}ON$. Ber. N 7.91. Gef. N 7.85.

Das Pikrat der Base wird aus siedendem Alkohol, in dem es leicht löslich ist, durch Zusatz von absol. Äther in sehr feinen, gelben Krystallnadeln erhalten.

0.0551 g Sbst.: 6.7 ccm N (16°, 754 mm).

$C_{11}H_{15}N, C_6H_9O_7N_3$. Ber. N 13.80. Gef. N 14.25.

N-Äthyl-3-äthoxy-*N*, α -dihydro-indol.

30 g *N*-Monoäthyl-anilin wurden mit 24.4 g Brom-acetal im Bombenrohr ca. 6 Stdn. auf 250—260° erhitzt. Der dunkelbraune, stark verharzte und intensiv nach Fäces riechende Röhreninhalt wurde unter Erwärmen mit verd. Salzsäure herausgespült. Aus dem Reaktionsprodukt wurde sodann mit Wasserdampf ein nicht basisches Zersetzungsprodukt abgetrieben. Der Kolbenrückstand wurde mit viel überschüssigem Alkali versetzt und die abgeschiedenen Basen mit Wasserdampf abdestilliert. Das Destillat wurde nach dem Versetzen mit Alkali ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Stangenkali konnten aus dem Rohprodukt neben unverändertem Ausgangsmaterial zwei Substanzen isoliert werden: Fraktion I mit dem Sdp. 236—240° unter gewöhnlichem Druck, Fraktion II mit dem Sdp. 153—163° unter 11 mm Druck.

Die eben erwähnte Fraktion II (ca. 3 g) stellt eine dicke, ölige, gelbe Flüssigkeit dar, die sich nach ihren Analysen als das erwartete *N*-Äthyl-3-äthoxy-dihydro-indol erwies. Ihrem Charakter als Pyrrol-Derivat entsprechend zeigte sie die bekannte Fichtenspan-Reaktion.

0.1350 g Sbst.: 9.05 ccm N (25°, 751 mm).

$C_{12}H_{17}ON$. Ber. N 7.33. Gef. N 7.59.

Das Chlorhydrat der Base konnte trotz mehrfachen Umlörens aus Alkohol und Äther nicht krystallinisch erhalten werden und mußte daher nach energischem Trocknen im Vakuum in öliger Form zur Analyse gebracht werden.

0.0864 g Sbst.: 0.0545 g AgCl. — $C_{12}H_{17}ON, HCl$. Ber. Cl 15.58. Gef. Cl 15.61.

N-Äthyl-indol.

Die im vorigen Versuch erwähnte Fraktion I (12.7 g) vom Sdp. 236—240° unter gewöhnlichem Druck stellt ein hellgelbes Öl dar, das sich beim Stehen an der Luft schnell dunkel färbt. Nach seinem Siedepunkt und seinen Analysen erwies es sich mit dem bereits von E. Fischer (l. c.) und Michaelis (l. c.) dargestellten *N*-Äthyl-indol identisch.

0.1049 g Sbst.: 8.5 ccm N (16°, 769 mm).

$C_{10}H_{11}N$. Ber. N 9.65. Gef. N 9.67.

Das Chlorhydrat der Base konnte ebenfalls, wie bei der Äthoxyverbindung, nur als Öl erhalten werden und wurde auch in dieser Form nach scharfem Trocknen im Vakuum zur Analyse gebracht.

0.1252 g Sbst.: 0.0976 g AgCl. — $C_{10}H_{11}N, HCl$. Ber. Cl 19.52. Gef. Cl 19.29.