

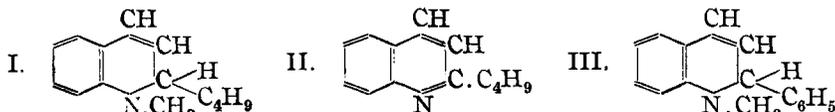
alle von Engler und Dengler für 2,4-Diphenyl-furan angegebenen Eigenschaften: Farblose, bläulich fluoreszierende, anthracen-ähnliche Blättchen, Schmp. 110° (Engler und Dengler: 109°), intensiv blau fluoreszierende Lösung in konz. Schwefelsäure, beim Stehen der alkoholischen Lösung allmählich Ausscheidung eines farblosen, amorphem Niederschlages.

**423. Jakob Meisenheimer, Erwin Stotz und Karl Bauer:  
Über die Einwirkung von Isobutyl- und Phenyl-magnesiumhalogeniden  
auf Chinolin-jodmethylat.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. September 1925).

In der 3. Mitteilung<sup>1)</sup> ist nachgewiesen, daß das 1-Methyl-2-propyl-tetrahydrochinolin nicht, wie M. Freund und E. Keßler<sup>2)</sup> angeben, in zwei stereoisomeren Formen auftritt, sondern daß die beiden von Freund und Keßler als Stereoisomere beschriebenen Verbindungen in Wirklichkeit sich durch eine CH<sub>2</sub>-Gruppe in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. In analoger Weise hat in der vorliegenden Untersuchung nun auch die vermeintliche Isomerie bei den entsprechenden Isobutylverbindungen ihre Aufklärung gefunden. Bei der Einwirkung von Isobutyl-magnesiumbromid auf Chinolin-jodmethylat entsteht zunächst 1-Methyl-2-isobutyl-1,2-dihydrochinolin (I), welches im Vakuum unzersetzt überdestilliert, beim Kochen unter gewöhnlichem Druck aber Methan abspaltet unter Übergang in 2-Isobutyl-chinolin (II). Durch Reduktion lassen sich beide Stoffe in die zugehörigen Tetrahydroverbindungen umwandeln; diese beiden Tetrahydro-chinoline sind die vermeintlichen



Stereoisomeren von Freund und Keßler. Der Irrtum ist auch in diesem Falle dadurch veranlaßt, daß die genannten Autoren es übersahen, daß bei der Destillation von I unter gewöhnlichem Druck teilweise Methan-Abspaltung eintritt.

Das 1-Methyl-2-isobutyl-1,2-dihydrochinolin (I) bildet genau wie die entsprechende Propylverbindung ein sehr unbeständiges gelbes Pikrat. Um die Umwandlungen der Pikrate der 1,2-Dihydrochinoline, deren Aufklärung uns früher nur zum Teil gelungen war<sup>3)</sup>, besser studieren zu können, haben wir auch noch das 1-Methyl-2-phenyl-1,2-dihydrochinolin (III)<sup>4)</sup> in unsere Betrachtungen einbezogen. Dieses gleicht in vieler Hinsicht den anderen bisher untersuchten, am Stickstoff methylierten 1,2-Dihydrochinolinen: So verwandelt es sich beim Kochen

<sup>1)</sup> J. Meisenheimer und M. Schütze, B. 56, 1353 [1923].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 98, 233 [1918].

<sup>3)</sup> G. Heller hat sich schon vor uns mit diesen Pikraten beschäftigt, was uns früher entgangen war; Hr. Heller hat uns freundlichst darauf aufmerksam gemacht; vergl. B. 47, 2900 [1914], 51, 437 [1918].

<sup>4)</sup> M. Freund, B. 37, 4668 [1904].

unter gewöhnlichem Druck unter Methan-Verlust in 2-Phenyl-chinolin und läßt sich leicht zur Tetrahydroverbindung<sup>5)</sup> reduzieren. Andererseits aber unterscheidet es sich durch seine große Neigung, sich zu amorphen Produkten zu polymerisieren, und auch sein Verhalten gegen Pikrinsäure ist etwas anders. Versetzt man alkoholische oder ätherische Lösungen der Base III bei guter Kühlung mit Pikrinsäure, so färbt sich die Lösung zunächst nur wenig dunkler, und eine Krystallisation erfolgt nicht. Erst nach stundenlangem Stehen beginnen mit wenig tief gefärbtem Öl durchsetzte, rote Krystalle sich abzuschneiden, die beim Herausnehmen aus der Kältemischung sich rasch vermehren. Die Abscheidung entspricht in ihrer Zusammensetzung dem erwarteten 1-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydrochinolin-Pikrat. Trotzdem kann dieses Salz unmöglich vorliegen; denn das ausgeschiedene Pikrat ist in Äther unlöslich und müßte also beim Zusammengeben ätherischer Lösungen von III und Pikrinsäure in der Kälte, zum mindesten nach Zusatz von Impfkristallen, sofort ausfallen, wenn es wirklich das normale Pikrat der Ausgangs-Base vorstellte. Durch Umkrystallisieren des Roh-Pikrats aus heißem Alkohol oder Essigsäure erhält man zwei verschiedene Produkte, nämlich das um zwei Wasserstoffatome ärmere 1-Methyl-2-phenyl-chinolinium-pikrat und ein tiefrot gefärbtes Pikrat von der gleichen Zusammensetzung wie das Roh-Pikrat. Das zweite Pikrat entspricht in jeder Hinsicht dem in der früheren Arbeit<sup>6)</sup> von M. Schütze gewonnenen roten Pikrat, das dort als Indol-Pikrat aufgefaßt ist. Diese Ansicht halten wir nicht aufrecht, sondern glauben jetzt, daß hier die Pikrate von 1.4-Dihydro-chinolin vorliegen, was unten näher begründet werden wird. Das rote Pikrat entsteht in wesentlich besserer Ausbeute (80%) aus dem Roh-Pikrat, wenn man dieses vorsichtig in kaltem Aceton löst und mit Ligroin wieder ausfällt. Es ist gegen kochenden Alkohol vollständig beständig und kann unverändert aus siedendem Alkohol umkrystallisiert werden. Aus diesem Grunde kann das Roh-Pikrat unmöglich ganz aus dem Pikrat des 1.4-Dihydro-chinolins bestehen, sondern es muß noch eine Beimischung enthalten, welche beim Lösen in kaltem Aceton in das 1.4-Dihydro-chinolin-Pikrat übergeht, beim Kochen mit Alkohol dagegen neben dem Pikrat der 1.4-Dihydrobase das quartäre Pikrat liefert. Diese Beimischung kann nicht gut etwas anderes sein als das Pikrat des 1.2-Dihydro-chinolins. Man muß also wohl annehmen, daß letzteres zwar für sich in Äther und Alkohol leicht löslich ist, aber bei Gegenwart des 1.4-Dihydro-chinolins sich mit dessen Pikrat als Doppelverbindung ausscheidet. Die Bildung der 1.4-Dihydroverbindung erklärt sich leicht durch eine Schiebung der Doppelbindung; die Entstehung des quartären Pikrats ist offenbar auf eine Oxydation durch die Pikrinsäure zurückzuführen. Damit steht in Einklang, daß mit der Reaktion stets eine erhebliche Dunkelfärbung, die auf Veränderung der Pikrinsäure beruht, verbunden ist.

Den Hauptgrund für unsere Auffassung, daß in den roten Salzen Pikrate von 1.4-Dihydro-chinolin vorliegen, sehen wir darin, daß die Um-

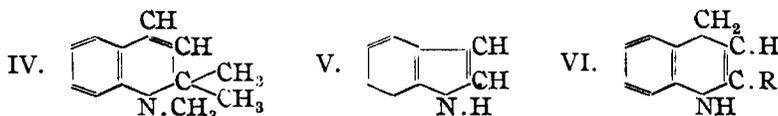
<sup>5)</sup> Als Schmelzpunkt für das 1-Methyl-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin ist von M. Freund, B. 37, 4670 [1904], 106—107°, von G. Heller, B. 47, 2900 [1914], 102—103° angegeben worden, nach unseren Befunden ist der niedrigere Schmelzpunkt von Heller richtig.

<sup>6)</sup> B. 56, 1355 [1923].

wandlung der ursprünglichen gelben Pikrate, die mit Alkali die 1.2-Dihydrochinoline zurückliefern, in die roten Pikrate, die dies nicht tun, ausbleibt, wenn man das für die Verschiebung der 1.2- in die 1.4-Dihydrobasen erforderliche 2-ständige freie Wasserstoffatom substituiert. So liefert das 1.2.2-Trimethyl-1.2-dihydrochinolin (IV) in Übereinstimmung mit den Angaben von M. Freund und L. Richard<sup>7)</sup> in guter Ausbeute ein rein gelbes Pikrat, das, wie wir uns überzeugten, beim Umkrystallisieren keinerlei Veränderung erfährt.

Bei der Darstellung des 1.2.2-Trimethyl-1.2-dihydrochinolins konnten wir den von O. Doebner und W. v. Miller<sup>8)</sup> gefundenen Schmp. 195° für das Chinaldin-jodmethylat bestätigen, der von G. Heller<sup>9)</sup> angeführte höhere Schmelzpunkt von 234° ist unzutreffend.

Es muß zunächst überraschend erscheinen, daß die Pikrate der 1.2-Dihydrochinoline gelb, die der 1.4-Dihydrochinoline dagegen rot gefärbt sein sollen. Die verschiedene Farbe erklärt sich aber leicht aus folgender Überlegung: Die 1.4-Dihydrochinoline (VI) müssen sehr schwache Basen sein von ähnlichem Charakter wie die Indole (V), mit denen sie die gleiche Anordnung der Doppelbindungen gemein haben. Sie werden daher ebenso-



wenig wie diese imstande sein, normale Pikrate zu bilden, sondern geben mit Pikrinsäure Additionsverbindungen im Sinne von P. Pfeiffer<sup>10)</sup>, welche die für derartige Molekülverbindungen charakteristische tiefe Farbe aufweisen. Die 1.2-Dihydrochinoline sind wohl auch sehr schwach basischer Natur, aber immerhin stärker als die 1.4-Dihydrochinoline (der Unterschied dürfte, der Lage der Doppelbindungen entsprechend, ähnlich sein wie der zwischen Benzylamin und Anilin); deshalb bilden sie wenig gefärbte, normale Pikrate. Mit dieser Auffassung stimmt überein, daß wir, den Angaben Hellers<sup>11)</sup> folgend, auch ein den roten Pikraten entsprechendes Anlagerungsprodukt mit Natriumpikrat darstellen konnten, während die echte Pikrate bildenden Basen wie Anilin und z. B. auch 2-Phenyl-tetrahydrochinolin keine Additionsprodukte mit Natriumpikrat geben.

## Beschreibung der Versuche.

### I. 2-Isobutyl-chinolin.

(Stotz.)

Zur Darstellung des 1-Methyl-2-isobutyl-1.2-dihydrochinolins verfährt man nach den Angaben von M. Freund und E. Keßler<sup>12)</sup>; in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen<sup>13)</sup> empfiehlt es sich, auch hier den Überschuß an Organomagnesiumverbindung auf etwa  $\frac{2}{3}$  Mol. zu

<sup>7)</sup> B. 42, 1112 [1909]. <sup>8)</sup> B. 16, 2468 [1883]. <sup>9)</sup> B. 41, 2701 [1908].

<sup>10)</sup> Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1922, S. 225.

<sup>11)</sup> G. Heller meint, B. 51, 437 [1918], daß die Bildung dieser Pikrate ein der Anlagerung von Dinitro-chlor-benzol an Pyridin entsprechender Vorgang sei, im Widerspruch damit aber formuliert er dann das Salz als normales Pikrat.

<sup>12)</sup> J. pr. [2] 98, 248 [1918].

<sup>13)</sup> J. Meisenheimer und M. Schütze, B. 56, 1355 [1923].

erhöhen. Nach Eintragen des sorgfältig entwässerten<sup>14)</sup> Chinolin-jodmethylats in die noch warme, aus Isobutylbromid bereitete Grignard-Lösung wird das Reaktionsgemisch etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt; längeres Erhitzen verschlechtert die Ausbeute, indem dann ein Teil der Substanz verharzt. Die Base siedet bei der zweiten Destillation im Wasserstoff-Strom scharf bei 143—144° (12 mm); die Ausbeute beträgt etwa 40% d. Th.

o.1495 g Sbst.: 0.4565 g CO<sub>2</sub>, 0.1267 g H<sub>2</sub>O. — o.1468 g Sbst.: 9.4 ccm trockn. N (19°, 738 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N (201.2). Ber. C 83.53, H 9.51, N 6.96. Gef. C 83.30, H 9.48, N 7.27.

Das 1-Methyl-2-isobutyl-1.2-dihydrochinolin ist, frisch bereitet, ein rotgelbes Öl von unangenehmem Geruch; beim Aufbewahren färbt es sich dunkel und zersetzt sich unter Abscheidung eines harzigen Produktes. Von Säuren wird die Base farblos, nicht, wie Freund und Keßler anführen, mit roter Farbe gelöst.

Zur Gewinnung des Pikrats läßt man die berechnete Menge frisch destillierter Base bei gewöhnlicher Temperatur in eine kalt gesättigte alkoholische Pikrinsäure-Lösung einfließen. Die Krystallisation beginnt fast momentan und ist in einigen Minuten beendet. Das Pikrat wird sofort abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 75% d. Th.

o.1690 g Sbst.: 0.3442 g CO<sub>2</sub>, 0.0800 g H<sub>2</sub>O. — o.1446 g Sbst.: 16.2 ccm trockn. N (14.5°, 737 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>(430.3). Ber. C 55.80, H 5.15, N 13.02. Gef. C 55.56, H 5.29, N 12.89.

Die orangegelben Krystalle vom Schmp. 92—94° färben sich am Tageslicht bald braun bis schwarz; im Dunkeln aufbewahrt, sind sie haltbarer, sie sind leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, schwerer in Benzol und Toluol, unlöslich in Ligroin. Aus keinem Lösungsmittel läßt sich das Pikrat unverändert wiedergewinnen, stets erhält man neben harzigen Produkten ein in Nadeln krystallisierendes dunkelrotes Pikrat.

Das von Freund und Keßler beschriebene Pikrat vom Schmp. 154—155° war nicht ganz reines 2-Isobutyl-chinolin-Pikrat (vergl. unten).

#### Zersetzung des 1-Methyl-2-isobutyl-1.2-dihydrochinolins beim Kochen unter gewöhnlichem Druck.

17 g 1-Methyl-2-isobutyl-1.2-dihydrochinolin werden am Steigrohr 5 Stdn. gekocht, dabei entweichen große Mengen eines farb- und geruchlosen, brennbaren Gases (es sind etwa 50% des zu erwartenden Methans). Das hiernach fast farblose Öl geht bei der Destillation unter vermindertem Druck größtenteils bei 12 mm zwischen 147 und 154° über, im Kolben bleibt nur ein geringer harziger Rückstand. Das Destillat (15 g), davon der größte Teil 2-Isobutyl-chinolin, wird zur völligen Reinigung in eine entsprechende Menge heißer, alkoholischer Pikrinsäure-Lösung eingetragen, die abgeschiedene gelbe Krystallmasse nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und mit Alkohol gewaschen; man erhält 20 g Roh-Pikrat. Die Mutterlauge hinterläßt nur noch eine zähe, harzige Masse, die nicht näher untersucht wurde. Das Pikrat krystallisiert, wie schon O. Döbner<sup>15)</sup> angibt, aus Alkohol in citronengelben Blättern vom Schmp. 161°; es ist ziemlich leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Äther, Benzol und Essigester.

<sup>14)</sup> J. Meisenheimer und J. Dodonow, A. 385, 137 [1911].

<sup>15)</sup> A. 242, 283 [1887].

Das aus dem Pikrat durch Zerlegung mit heißer verdünnter Natronlauge in der üblichen Weise gewonnene 2-Isobutyl-chinolin siedet unter 23 mm Druck einheitlich bei 157°; Ausbeute 90% d. Th.

0.1904 g Sbst.: 0.5865 g CO<sub>2</sub>, 0.1420 g H<sub>2</sub>O. — 0.1527 g Sbst.: 10.8 ccm trockn. N (18°, 722 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N (185.2). Ber. C 84.27, H 8.16, N 7.56. Gef. C 84.04, H 8.34, N 7.88.

Schwach gelbliches, fast farbloses Öl von nicht unangenehmem Geruch, farblos löslich in Salzsäure.

#### 2-Isobutyl-chinolin-jodmethylat.

2 g 2-Isobutyl-chinolin werden mit der gleichen Gewichtsmenge Methyljodid im Einschmelzrohr 3—4 Stdn. auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, eine harte Krystallmasse, schmilzt nach wiederholtem Waschen mit Alkohol bei 182—183°, durch Umlösen aus dem gleichen Lösungsmittel erhöht sich der Schmelzpunkt auf 186°, die Ausbeute beträgt 2.2 g.

0.2846 g Sbst.: 8.68 ccm n/10-Silbernitrat-Lösung.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>NJ (327.1). Ber. J 38.80. Gef. J 38.71.

Das Jodmethylat bildet gelbe, büschelartig verwachsene, kurze Prismen, ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform und Wasser, wenig löslich in Äther, Benzol und Essigester. Von organischen Lösungsmitteln wird es mit gelber Farbe aufgenommen, während die wäßrige Lösung farblos ist. Die bei den entsprechenden Propyl-derivaten gefundene leichte Zersetzlichkeit beim Umkrystallisieren konnte merkwürdigerweise hier nicht beobachtet werden.

#### 2-Isobutyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin

(Base A von Freund und Keßler).

Reduktion mit Zinn und Salzsäure wie beim 2-Propyl-tetrahydrochinolin<sup>10)</sup>. 10 g Isobutyl-chinolin liefern 8.6 g eines fast farblosen Öls, das bei 16 mm zwischen 152 und 159°, größtenteils von 157 bis 158°, übergeht.

Zur völligen Reinigung wird die Base in ihr Chlorhydrat verwandelt. Hierzu versetzt man mit überschüssiger 20-proz. Salzsäure und wäscht den sofort sich abscheidenden weißen Krystallbrei mit verd. Salzsäure und danach mit Wasser. Durch Umkrystallisieren aus heißer, sehr verdünnter Salzsäure wird der Schmelzpunkt bei 217° konstant (Freund und Keßler: 223—224°).

0.2322 g Sbst.: 0.1459 g AgCl.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>NCl (225.7). Ber. Cl 15.71. Gef. Cl 15.54.

Das Chlorhydrat krystallisiert in farblosen Prismen, es ist unzersetzt sublimierbar, und zwar bildet das Sublimationsprodukt glasglänzende, durchsichtige Nadelchen.

Die aus dem Chlorhydrat zurückgewonnene reine Base ist ein farbloses Öl vom konstanten Sdp.<sub>20</sub> 159—160°.

0.1658 g Sbst.: 0.4998 g CO<sub>2</sub>, 0.1532 g H<sub>2</sub>O. — 0.2035 g Sbst.: 13.4 ccm trockn. N (18°, 744 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N (189.2). Ber. C 82.50, H 10.12, N 7.40. Gef. C 82.24, H 10.34, N 7.64.

Anlagerung von Methyljodid an 2-Isobutyl-tetrahydrochinolin.

Gleiche Gewichtsmengen 2-Isobutyl-tetrahydrochinolin und Methyljodid erhitzt man im Einschmelzrohr etwa 4 Stdn. auf 100°; das Anlagerungsprodukt ist zunächst ein von wenig Krystallkeimen durchsetztes Öl, das beim Anreiben bald erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt von 156° auf 158—159°; der von Freund und Keßler angegebene Schmp. 168° konnte auf keine Weise erreicht werden. Die Ausbeute beträgt etwa 90% der Theorie.

0.2735 g Sbst.: 0.1942 g AgJ. — C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>NJ (331.2). Ber. J 38.32. Gef. J 38.38.

<sup>10)</sup> J. Meisenheimer und M. Schütze, B. 56, 1357 [1923].

Farblose, kurze Prismen, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Äther und Benzol. Beim Lösen in Wasser tritt Hydrolyse ein; das abgeschiedene Öl liefert ein bei 150° schmelzendes Pikrat, das mit dem unten beschriebenen Pikrat des 1-Methyl-2-isobutyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolins identisch ist.

Pikrat des 2-Isobutyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolins.

2-Isobutyl-tetrahydrochinolin wird mit der berechneten Menge kalt gesättigter alkoholischer Pikrinsäure-Lösung versetzt. Aus der dunkel gefärbten Lösung scheidet sich ein Öl ab, das bei Kühlung allmählich erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt das Pikrat bei 130—131°.

0.1369 g Sbst.: 16.2 ccm trockn. N (17°, 729 mm).

$C_{13}H_{19}N$ ,  $C_8H_5O_7N_3$  (418.3). Ber. N 13.40. Gef. N 13.36.

Gibt man die Komponenten in wäßriger Lösung zusammen, so entsteht ein krystallwasserhaltiges Pikrat vom unscharfen Schmp. 68—72°. Im Vakuum über siedendem Chloroform verliert das Monohydrat sein Krystallwasser (ber. für 1 H<sub>2</sub>O: 4.12%, gef. 4.00%), und sein Schmelzpunkt steigt auf 130—131°.

1-Methyl-2-isobutyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin  
(Base B von Freund und Keßler).

Die Reduktion des 1.2-Dihydro-chinolins erfolgt am besten nach dem früher schon beim Methyl-propyl-dihydrochinolin bewährten Verfahren<sup>17)</sup> mit Natrium und Alkohol. Nach der dort beschriebenen Aufarbeitung gewinnt man aus 11 g Dihydro-chinolin 6—7 g Destillat vom Sdp.<sub>16</sub> 152—157°. Die Reinigung vollzieht sich wiederum über das Pikrat.

Zur frisch destillierten rohen Tetrahydrobase wird die berechnete Menge in heißem Alkohol gelöster Pikrinsäure gegeben, beim Erkalten scheidet sich das Pikrat meist in goldgelben Nadeln ab, bei Gegenwart von Verunreinigungen krystallisiert es allerdings schwierig und fällt leicht ölig aus in Analogie zu Beobachtungen beim entsprechenden Propylderivat. Beim Umlösen aus Alkohol wird der Schmelzpunkt bei 150° konstant; die Ausbeute beläuft sich auf 75%.

0.1328 g Sbst.: 15.6 ccm trockn. N (16°, 731 mm).

$C_{14}H_{21}N$ ,  $C_8H_5O_7N_3$  (432.3). Ber. N 12.96. Gef. N 13.16.

Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigester, schwer löslich in Äther und Ligroin.

Durch Zerlegung mit heißer verdünnter Natronlauge erhält man das 1-Methyl-2-isobutyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin als hellgelbes Öl vom scharfen Sdp. 157° (18 mm).

0.1614 g Sbst.: 0.4887 g CO<sub>2</sub>, 0.1539 g H<sub>2</sub>O. — 0.2095 g Sbst.: 13.8 ccm trockn. N (17°, 727 mm).

$C_{14}H_{21}N$  (203.3). Ber. C 82.69, H 10.41, N 6.90. Gef. C 82.60, H 10.67, N 7.42.

Jodmethylat des 1-Methyl-2-isobutyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolins.

Je 2 g Tetrahydrobase und Methyljodid werden im Einschmelzrohr 3 Stdn. auf 100° erwärmt und die abgeschiedene Krystallmasse aus wenig Alkohol umkrystallisiert.

0.2945 g Sbst.: 8.50 ccm  $n_{10}$ -Silbernitrat-Lösung.

$C_{15}H_{24}NJ$  (345.2). Ber. J 36.77. Gef. J 36.63.

Derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 146°, leicht löslich in Alkohol und Wasser; bei raschem Anheizen läßt sich der Schmelzpunkt bis auf 151° steigern, dagegen niemals bis 174°, wie Freund und Keßler angeben.

<sup>17)</sup> J. Meisenheimer und M. Schütze, B. 56, 1358 [1923].

## II. 2-Phenyl-chinolin.

(Bauer.)

Die Ausbeute an 1-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydrochinolin<sup>18)</sup> läßt sich verbessern, wenn man 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Mol. Grignard-Verbindung mit nur 1 Mol. trockenem Chinolin-jodmethylat zur Umsetzung bringt, letzteres in die etwa 25° warme ätherische Phenylmagnesiumbromid-Lösung einträgt und das Reaktionsgemisch anschließend noch 20 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Unter diesen Bedingungen erhält man 80% d. Th. an reinem Dihydrochinolin vom Schmp. 88–89°. Das 1-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydrochinolin ist eine ziemlich veränderliche Substanz; durch längeres Erwärmen mit Lösungsmitteln wird es verharzt, auch beim Aufbewahren sinkt der Schmelzpunkt allmählich. Es gelang nicht, ein krystallisiertes Methyljodid-Anlagerungsprodukt zu gewinnen.

Umsetzungen des 1-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydrochinolins mit Pikrinsäure.

Gleiche Mengen frisch bereitetes Dihydrochinolin und Pikrinsäure werden in kaltem Alkohol gelöst und die Lösungen bei Zimmertemperatur zusammengegeben. Die Flüssigkeit färbt sich sofort rot, nach etwa 30 Min. setzen sich in geringer Menge dunkelrote, ölige Tröpfchen an den Glaswänden ab, danach beginnt die Abscheidung zinnoberroter, zuweilen auch dunkelroter Krystallnadeln oder Prismen; die Krystallisation schreitet nur langsam vorwärts und ist meist erst in 1–2 Tagen beendet. Bei Eiskühlung geht die Reaktion noch wesentlich langsamer, die Lösung färbt sich allmählich tiefrot, Krystallbildung tritt innerhalb von 5 Stdn. nicht ein. Das Rohprodukt wird mit Alkohol gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und analysiert; die Ausbeute beträgt 80% d. Th. Aus der Mutterlauge läßt sich in der Regel wenig 1-Methyl-2-phenyl-chinolinium-pikrat isolieren. Die Substanz hat die Zusammensetzung eines Methyl-phenyl-dihydrochinolin-Pikrats, ihre Farbe ist, wie schon erwähnt, im allgemeinen leuchtend rot, seltener dunkelrot. Der Schmelzpunkt liegt um 130° — er schwankte bei einer Reihe von Darstellungen zwischen 128 und 132°. Das Pikrat ist leicht löslich in Aceton und Pyridin, schwerer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Wasser, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Gibt man kalt gesättigte, gekühlte ätherische Lösungen von 1-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydrochinolin und Pikrinsäure zusammen, so bleibt die Flüssigkeit zunächst rein gelb (fast 1 Min. lang), dann wird sie mißfarben, nach wenigen Minuten tiefrot. Bei Zimmertemperatur beginnt allmählich Krystallisation, die in 3–4 Stdn. beendet ist. Die hellroten, meist nadelartigen Krystalle wurden mit Äther gewaschen und nach dem Trocknen analysiert; ihr Schmelzpunkt liegt bei 130°; man erhält auch hier ungefähr 80% d. Th.

Präparat I (aus Alkohol). 0.2047 g Sbst.: 0.4401 g CO<sub>2</sub>, 0.0754 g H<sub>2</sub>O. — 0.1165 g Sbst.: 13.2 ccm trocken. N (21°, 731 mm).

Präparat II (aus Äther). 0.1168 g Sbst.: 0.2510 g CO<sub>2</sub>, 0.0446 g H<sub>2</sub>O. — 0.0894 g Sbst.: 10.1 ccm trocken. N (16.5°, 731 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (450.3). Ber. C 58.65, H 4.03, N 12.45.

(I) Gef. „ 58.64, „ 4.12, „ 12.65.

(II) Gef. „ 58.63, „ 4.27, „ 12.78.

<sup>18)</sup> M. Freund, B. 37, 4668 [1904].

Die Analysenwerte der in alkoholischer und in ätherischer Lösung bereiteten Pikrate stimmen also überein, ebenso wie Schmelzpunkt und Eigenschaften.

Wird bei der Darstellung des Pikrats 1-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydrochinolin verwendet, das längere Zeit aufbewahrt war, so scheidet sich bei Zusatz der Pikrinsäure-Lösung sogleich in geringer Menge ein amorphes, gelbes Pikrat vom Schmp. 125—140° ab; wahrscheinlich handelt es sich dabei um das Pikrat eines Polymerisationsproduktes. Nach Entfernung des gelben Niederschlages verläuft der Versuch, wie oben ausgeführt.

Schüttelt man das Pikrat mit 20-proz. Salzsäure und Äther bis zur Lösung, verdampft die salzsaure Lösung im Vakuum zur Trockne, so bleibt ein nicht krystallisierender Rückstand, der, in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Pikrinsäure versetzt, sofort in guter Ausbeute ein gelbes Pikrat vom Schmp. 134—135° abscheidet, und zwar ist dies das unten beschriebene 1-Methyl-2-phenyl-chinolinium-pikrat. Auf andere Weise<sup>19)</sup> gelang es nicht, das Dihydrochinolin in saurer Lösung zum Salz der quartären Base zu oxydieren. Die nach der Zerlegung des Pikrats zurückgewonnene Pikrinsäure ist durch Verunreinigungen (Reduktionsprodukte!) dunkel gefärbt und schmilzt bei 117°.

#### Verhalten des Roh-Pikrats beim Kochen in Alkohol.

2 g Roh-Pikrat werden mit 30 ccm Alkohol 10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt, heiß filtriert und der Rückstand erneut mit 15 ccm Alkohol ausgekocht; die Operation wird noch 4-mal wiederholt, danach ist nur noch eine minimale Menge eines schwarzen Pulvers (höchstens 0.1 g) ungelöst. Der erste Auszug und die gesamten alkohol. Mutterlaugen liefern 0.6 g schwach verunreinigtes 1-Methyl-2-phenyl-chinolinium-pikrat (Schmp. 131 bis 134°); aus Auszug 2—6 lassen sich 1.2 g eines roten, bei 136—139° schmelzenden Produktes isolieren; eine Mischprobe beider schmilzt bereits bei 122—123°. Durch weiteres Umkrystallisieren erhält man schließlich 0.5 g reines 1-Methyl-2-phenyl-chinolinium-pikrat und 1.1 g tieferer, glänzender Nadeln vom Schmp. 140°; letztere sind 1-Methyl-2-phenyl-1.4-dihydrochinolin-Pikrat.

0.1329 g Sbst.: 0.2845 g CO<sub>2</sub>, 0.0507 g H<sub>2</sub>O. — 0.0725 g Sbst.: 8.2 ccm trockn. N (23°, 737 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (450.3). Ber. C 58.65, H 4.03, N 12.45. Gef. C 58.40, H 4.27, N 12.65.

Zu dem nämlichen Produkt gelangt man auch auf folgendem Wege: Das Roh-Pikrat (1 g) wird in Aceton (50 ccm) kalt gelöst<sup>20)</sup>, Ligroin bis zur Trübung zugefügt und die trübe Lösung in Kältemischung gestellt. Nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung hellroter, feiner Nadeln, die Ausbeute schwankte bei einer Reihe von Darstellungen zwischen 60 und 80%. Der Schmelzpunkt liegt bei 135—139°; durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird er bei 140° konstant, die Farbe der Krystalle geht dabei meist in tiefes Rot über. Aus der alkohol. Mutterlauge läßt sich bis zu 5% 1-Methyl-2-phenyl-chinolinium-pikrat gewinnen.

0.0779 g Sbst.: 0.1669 g CO<sub>2</sub>, 0.0290 g H<sub>2</sub>O. — 0.0724 g Sbst.: 8.2 ccm trockn. N (22°, 733 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (450.3). Ber. C 58.65, H 4.03, N 12.45. Gef. C 58.45, H 4.17, N 12.59.

<sup>19)</sup> Dissertat. K. Bauer, Tübingen 1925. <sup>20)</sup> G. Heller, B. 51, 438 [1918].

Das 1-Methyl-2-phenyl-1.4-dihydrochinolin-Pikrat ist ziemlich leicht löslich in Aceton, weniger leicht in Alkohol und Eisessig, es ist recht beständig, so wird es nach 1-stdg. Kochen mit Alkohol quantitativ zurück-erhalten. Bei der Spaltung mit Natronlauge tritt Verharzung ein; zerlegt man mit Salzsäure und versetzt die salzsaure Lösung nach vorsichtigem Abdampfen der Salzsäure erneut mit Pikrinsäure, so erhält man 1-Methyl-2-phenyl-chinolinium-pikrat in einer Ausbeute von 60%.

Doppelverbindung des 1-Methyl-2-phenyl-1.4-dihydrochinolins mit Natriumpikrat.

0.4 g 1.4-Dihydro-Pikrat werden mit wenig Wasser versetzt und unter lebhaftem Rühren die Lösung von 0.1 g Soda in 2 ccm Wasser zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird voluminös, färbt sich braun und bildet mikroskopisch kleine Nadeln; nach 2-stdg. Schütteln wird der Krystallbrei abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0.3 g vom Schmp. 170°. Dasselbe Natriumsalz scheint sich auch, aber sehr langsam und sehr unrein zu bilden, wenn man alkoholische oder acetonige Lösungen von 1-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydrochinolin und Natriumpikrat miteinander vermischt.

0.1721 g Sbst.: 0.0240 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3\text{Na}$  (472.3). Ber. Na 4.87. Gef. Na 4.52.

Beim Verreiben mit Salzsäure liefert das Natriumsalz das 1-Methyl-2-phenyl-1.4-dihydrochinolin-Pikrat zurück. Das zurückgewonnene rote Produkt zeigt zunächst wohl einen zu niedrigen Schmelzpunkt (etwa 123°), der Schmelzpunkt steigt jedoch durch Behandeln mit Aceton-Ligroin auf 140°.

Polymerisation von 1-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydrochinolin in saurer Lösung.

1 g wird in 20-proz. Salzsäure 8 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, die kalte salzsaure Lösung mit Wasser versetzt und der ausfallende hellrote Niederschlag abfiltriert; es sind 0.6 g vom unscharfen Schmp. 130—150°. Die trockne rote Substanz wird mit Äther geschüttelt, dabei geht sie zur Hälfte in Lösung. Nach Verdampfen des Äthers erhält man ein rotes, harziges Produkt, das nicht erstarrt. Der äther-unlösliche Anteil (0.3 g) schmilzt bei 160—162°. Auf Grund der Elementaranalyse stellt er ein Polymerisationsprodukt des 1-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydrochinolins vor; Molekulargewichts-Bestimmungen konnten wegen seiner Schwerlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln nicht ausgeführt werden.

0.0697 g Sbst.: 0.2214 g  $\text{CO}_2$ , 0.0410 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}$  (221.2). Ber. C 86.83, H 6.83. Gef. C 86.66, H 6.58.

Auch beim Erwärmen mit Eisessig entstehen ähnliche Produkte.

Zersetzung des 1-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydrochinolins beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck.

2 g Methyl-phenyl-dihydrochinolin werden in Kohlensäure-Atmosphäre im Ölbad auf 250° erhitzt, dabei entweicht in großer Menge Methan; in 2 Stdn. ist die Gasentwicklung beendet, der erkaltete Rückstand bildet eine von Harz durchsetzte Krystallmasse, die sich in konz. Salzsäure restlos löst. Auf Zugabe von Wasser fällt aus der konz. salzsauren Lösung ein reichlicher Niederschlag; er wird in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und

Verdampfen des Äthers bleibt etwa 1 g einer harzigen Substanz, die nicht näher untersucht wurde, wahrscheinlich handelt es sich um ein Polymerisationsprodukt des Dihydro-chinolins. Auf Zusatz von Alkali scheiden sich aus der verd. salzsauren Flüssigkeit weiße, allmählich grün anlaufende Krystalle ab (0.8 g vom Schmp. 68—70°). Durch Destillation unter vermindertem Druck und Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man 0.6 g ganz farblose Krystalle vom Schmp. 82° (das sind 33% d. Th.). Der Körper erweist sich als 2-Phenyl-chinolin, eine Mischprobe mit einem nach der Vorschrift von P. Friedländer und C. F. Goehring<sup>21)</sup> bereitetem Präparat schmolz bei 83°.

Pikrat (Schmp. 187°) und Jodmethylat (Schmp. 197°) sind mit den schon von O. Doebner und W. v. Miller<sup>22)</sup> dargestellten Körpern identisch. Im Gegensatz zu dem früher<sup>23)</sup> beschriebenen 2-Propyl-chinolin-jodmethylat zeigt das 2-Phenyl-chinolin-jodmethylat beim Umkrystallisieren keinerlei Zersetzungerscheinungen.

Gibt man zu der alkoholischen Lösung des 2-Phenyl-chinolin-jodmethylats die berechnete Menge Pikrinsäure-Lösung, so erhält man in guter Ausbeute das in gelben Blättchen aus Alkohol oder verd. Essigsäure krystallisierende 1-Methyl-2-phenyl-chinolinium-pikrat vom Schmp. 135—136°.

0.1355 g Sbst.: 0.2918 g CO<sub>2</sub>, 0.0460 g H<sub>2</sub>O. — 0.1274 g Sbst.: 14.5 ccm trockn. N (19°, 723 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (448.3). Ber. C 58.92, H 3.60, N 12.50. Gef. C 58.75, H 3.80, N 12.62.

Beim Schütteln mit Salzsäure tritt Spaltung ein, der Rückstand des salzsauren Auszuges — eine amorphe weiße Masse — gibt beim Versetzen mit Pikrinsäure-Lösung in nahezu quantitativer Ausbeute das Pikrat vom Schmp. 135—136° zurück.

Bei der Reduktion des 2-Phenyl-chinolins mit Zinn und Salzsäure<sup>24)</sup> wird die Einwirkungsdauer zweckmäßig auf 8—10 Stdn. verlängert. Man erhält das 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (Sdp.<sub>24</sub> 218—220°) in einer Ausbeute von 65%, doch ist die Base stets zunächst durch nicht reduziertes Phenyl-chinolin verunreinigt. Versetzt man die ätherische Lösung des rohen Tetrahydro-chinolins mit der berechneten Menge ätherischer Pikrinsäure-Lösung, so tritt sofort Farbumschlag nach Braun ein, gleichzeitig scheidet sich etwas 2-Phenyl-chinolin-Pikrat in gelben Krystallen ab. Die filtrierte und eingeeengte ätherische Flüssigkeit liefert bis zu 70% an reinem 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin-Pikrat; das Rohprodukt, zunächst meist ein orangefarbenes Öl, erstarrt schnell; Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Alkohol 129—130°.

0.1057 g Sbst.: 0.2224 g CO<sub>2</sub>, 0.0408 g H<sub>2</sub>O. — 0.1869 g Sbst.: 21.6 ccm trockn. N (23.5°, 731 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (438.3). Ber. C 57.52, H 4.14, N 12.79. Gef. C 57.40, H 4.32, N 12.74.

Durch Zerlegung des Pikrats mit Natronlauge gelangt man zu reinem 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin. In alkohol. Lösung läßt sich kein krystallisiertes Pikrat gewinnen.

Zur Bereitung des 1-Benzoyl-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolins kocht man die in Äther gelöste Base mit überschüssigem Benzoylchlorid unter Zusatz von Sodalösung einige Stunden am Rückflußkühler. Die ätherische Flüssigkeit wird mit 10-proz. Salzsäure und verd. Natron-

<sup>21)</sup> B. 16, 1835 [1883].    <sup>22)</sup> B. 19, 1197 [1886].

<sup>23)</sup> J. Meisenheimer und M. Schütze, B. 56, 1357 [1923].

<sup>24)</sup> O. Doebner und W. v. Miller, B. 19, 1198 [1886].

lauge gewaschen; beim Abdampfen der getrockneten Ätherlösung hinterbleibt eine zähe Masse, die beim Anreiben krystallisiert. Durch Umlösen aus Methylalkohol steigt der Schmelzpunkt auf 124–125°.

0.1819 g Sbst.: 0.5614 g CO<sub>2</sub>, 0.1005 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>ON (313.3). Ber. C 84.31, H 6.11. Gef. C 84.24, H 6.18.

Rein weiße Krystalle, leicht löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol.

Bei der Bromierung des 1-Methyl-2-phenyl-1.2-dihydrochinolins erhielt M. Freund<sup>26)</sup> farblose Krystalle vom Schmp. 248–250°, für die er die Bruttoformel C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NBr<sub>2</sub> mitteilt, während er merkwürdigerweise dafür gleichzeitig eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Strukturformel aufstellt. Wir haben den Versuch wiederholt. Das Bromierungsprodukt zeigt die von Freund angegebenen Eigenschaften und besitzt die seiner Strukturformel entsprechende, wasserstoffärmere Zusammensetzung C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NBr<sub>2</sub>.

0.1162 g Sbst.: 0.2155 g CO<sub>2</sub>, 0.0350 g H<sub>2</sub>O. — 0.1155 g Sbst.: 0.1150 g AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NBr<sub>2</sub> (379.0). Ber. C 50.68, H 3.46, Br 42.17. Gef. C 50.59, H 3.37, Br 42.37.

In alkohol. Lösung liefert das Brom-2-phenyl-chinolinium-brommethylat mit Pikrinsäure ein gelbes Pikrat vom Schmp. 168–169°, das vollkommen beständig ist und sich unzersetzt aus Alkohol und 50-proz. Essigsäure umkrystallisieren läßt.

0.1728 g Sbst.: 16.9 ccm trockn. N (25°, 729 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NBr. C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (527.2). Ber. N 10.63. Gef. N 10.70.

Wir sind bestrebt gewesen, die Stellung des Bromatoms aufzuklären, gelangten aber zu keinem eindeutigen Ergebnis. Die Versuche sind in der Dissertation von K. Bauer niedergelegt.

#### 424. Jakob Meisenheimer und Erwin Stotz: Über die Dihydro-chinoline.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]  
(Eingegangen am 16. September 1925.)

Es sind bisher drei verschiedene, in ihrem Verhalten sehr wesentlich voneinander abweichende Gruppen von Dihydro-chinolinen beschrieben worden: Die Dihydro-chinoline von M. Freund, die Bis-dihydrochinoline von G. Heller, denen wohl auch das amorphe, bei 161° schmelzende Bis-dihydrochinolin von W. Königs<sup>1)</sup> zuzurechnen ist, und die Dihydro-chinoline von C. Räth. Im Zusammenhang mit den in der voranstehenden Mitteilung bezüglich der Konstitution der Pikrate von Dihydro-chinolinen angestellten Überlegungen erschien es uns wünschenswert, alle drei Gruppen miteinander zu vergleichen.

1. Die Dihydro-chinoline von Freund müssen als ihrer Konstitution nach einwandfrei feststehend betrachtet werden, sie entsprechen der Formel I, sind also *N*-Methyl-2-alkyl-1.2-dihydrochinoline. Ihre wichtigsten Eigenschaften sind: Sie spalten beim Kochen unter gewöhnlichem Druck

<sup>26)</sup> B. 37, 4670 [1904].

<sup>1)</sup> B. 12, 101 [1879], 14, 99 [1881]; vergl. auch A. Wischnegradsky, B. 12, 1480 [1879].