

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 CO₂, 0.1005 g H₂O.

C₂₂H₁₉ON (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. Freund²⁶⁾ farblose Krystalle vom Schmp. 248–250°, für die er die Bruttoformel C₁₆H₁₅NBr₂ 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 C₁₆H₁₃NBr₂.

0.1162 g Sbst.: 0.2155 g CO₂, 0.0350 g H₂O. — 0.1155 g Sbst.: 0.1150 g AgBr.

C₁₆H₁₃NBr₂ (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).

C₁₆H₁₃NBr. C₈H₂O₇N₃ (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.)

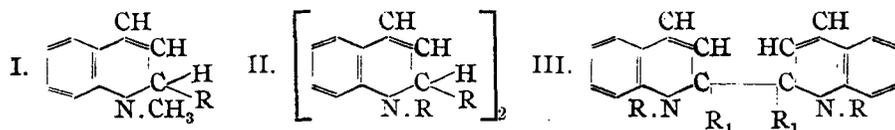
Es sind bisher drei verschiedene, in ihrem Verhalten sehr wesentlich voneinander abweichende Gruppen von Dihydro-chinolinen beschrieben worden: Die Dihydro-chinoline von M. Freund, die Bis-dihydrochinoline von G. Heller, denen wohl auch das amorphe, bei 161° schmelzende Bis-dihydrochinolin von W. Königs¹⁾ 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

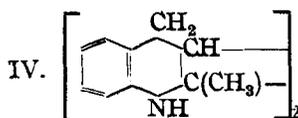
²⁶⁾ B. 37, 4670 [1904].

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

langsam Methan ab, werden ziemlich leicht zu den Tetrahydroverbindungen reduziert, sind von schwach, aber deutlich basischer Natur, addieren Methyljodid, geben gelbe, sehr unbeständige Pikrate und haben keine große Neigung, sich zu polymerisieren; nur die 2-Phenylverbindung macht in letzterer Hinsicht eine Ausnahme. Daß der doppelten Bindung in dem stickstoffhaltigen Ring die 3.4-Stellung zukommt, folgt neben anderem daraus, daß auch das 1.2.2-Tri-methyl-dihydrochinolin, in dem die Doppelbindung keine andere Lage einnehmen kann, nach Bildung und Eigenschaften zur gleichen Gruppe gehört.



2. G. Heller leitet seine Bis-dihydrochinoline von der gleichen Grundform ab, die er einfach verdoppelt (II), ohne eine Angabe darüber zu machen, wie er sich diese Verdoppelung denkt. Heller und seine Mitarbeiter erhielten ihre Bis-dihydrochinoline durch Reduktion von Chinaldin oder quartären Chinoliniumsalzen mit Zinkstaub in saurer Lösung. Nach dieser Bildungsweise liegt es sehr nahe, auch die Formel III oder eine ähnliche in Betracht zu ziehen, die aber einen anderen Wasserstoff-Gehalt als II besitzt. Wir haben das Bis-dihydrochinaldin von G. Heller²⁾ nach seinen Angaben dargestellt; durch Umkrystallisieren aus 96-proz. Alkohol statt aus verdünntem konnten wir zwar den Schmelzpunkt um 1–2° erhöhen (179–180° statt 178°), aber die Analyse ergab die gleichen Werte, wie sie von Heller gefunden waren. Es liegt daher kein Grund vor, die von diesem angenommene Bruttoformel zu ändern. Dagegen dürfte die Bildung der Bis-dihydroverbindungen anders verlaufen: Wahrscheinlich nehmen die Chinoliniumsalze bei der Reduktion zwei Wasserstoffatome in 1.4-Stellung auf, so daß primär nicht 1.2, sondern 1.4-Dihydro-chinoline entstehen. Letztere aber sind so unbeständig, daß sie in freier Form nicht existieren³⁾, sondern sich sofort polymerisieren, etwa unter Entstehung eines Tetramethylenrings, entsprechend IV. In ähnlicher Weise dürfte auch die Entstehung des bereits



erwähnten, bei der Reduktion des einfachen Chinolins neben Tetrahydro-chinolin sich so leicht bildenden dimeren amorphen Dihydro-chinolins zu erklären sein, wahrscheinlich unterscheidet sich das letztere überhaupt nur durch seine noch geringere Krystallisationsfähigkeit von den Hellerschen Bis-dihydroverbindungen. Mit obiger Annahme über die Bildungsweise stehen die Eigenschaften der Bis-dihydrobasen gut in Einklang: Ihre von Heller festgestellte geringe Basizität, ihre leichte Oxydierbarkeit zu Chinolinen und die Unmöglichkeit, sie zu Tetrahydroverbindungen zu reduzieren.

Auch uns gelang es unter keinen Umständen, weder in der Wärme, noch in der Kälte, an das Bis-dihydrochinaldin Methyljodid anzulagern; ebensowenig ließ sich die Base

²⁾ B. 41, 2702 [1908], 44, 2106 [1911].

³⁾ Es ist in der voranstehenden Abhandlung gezeigt, daß sie sich auch aus ihren Pikraten nicht in Freiheit setzen lassen, sondern sich dabei im wesentlichen zu Chinolinen oxydieren.

reduzieren, auch nicht mit Natrium und Alkohol, womit sich die 1.2-Dihydro-chinoline so glatt weiter reduzieren lassen. Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor im Rohr auf 150° ergab neben viel Harz nur unangegriffenes Ausgangsmaterial. Das Pikrat erhielten wir in fast schwarzen Blättchen von dem von Heller⁴⁾ angegebenen Schmelzpunkt; es läßt sich nicht unverändert umkrystallisieren. Durch 4—5-stdg. Kochen in alkoholischer Lösung wird es zum weitaus größten Teil (75 %) in Chinaldin-Pikrat verwandelt. Dieselbe Umwandlung geht auch beim Stehen des trocknen Präparates vor sich; darauf ist die Aufhellung der Krystalle beim Aufbewahren zurückzuführen. Durch Schütteln mit Salzsäure kann man aus dem frisch bereiteten Pikrat das Bis-dihydro-chinaldin zum kleinen Teil wiedergewinnen; der weitaus größte Teil des Materials aber geht in eine unscharf schmelzende, beim Umkrystallisieren verharzende Masse über. Das Bis-dihydrochinaldin siedet im Vakuum (15 mm) bei 240—250° vollkommen unzersetzt und wird so besonders rein erhalten; offenbar findet bei dieser hohen Temperatur noch keine Depolymerisation statt.

Heller⁵⁾ stützt die von ihm angenommene Konstitutionsformel II hauptsächlich auf die Tatsache, daß es ihm gelang, das Freundsche *N*-Methyl-1.2-dihydrochinaldin durch Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure in Bis-*N*-methyl-dihydrochinaldin umzuwandeln. Er hält diesen Vorgang für eine einfache Polymerisation und schreibt diese der katalytischen Wirksamkeit des naszierenden Wasserstoffs zu. Diese Vorstellung ist wenig einleuchtend; wir halten folgende Erklärung für wesentlich wahrscheinlicher: Es ist bekannt, daß das im Zinkstaub enthaltene Zinkoxyd häufig oxydierende Wirkung ausübt. Durch das Zinkoxyd wird das Dihydrochinolinium-Salz zuerst zum quartären Salz oxydiert und dieses wird dann durch den Zinkstaub und die Säure in normaler Weise zur Bis-dihydrobase reduziert. Daß weder Salzsäure noch Zinkstaub allein, noch Zinkchlorid in gleichem Sinne wirken, können wir bestätigen.

Wir benutzten als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Bis-*N*-methyl-dihydrochinaldins das sehr leicht entstehende Anlagerungsprodukt von Dimethylsulfat an Chinaldin. Die Eigenschaften der daraus durch Reduktion gewonnenen dimeren Base entsprachen den Angaben Hellers. Auch aus dem Freundschen *N*-Methyl-dihydrochinaldin haben wir die Bis-dihydrobase, allerdings in sehr mäßiger Ausbeute, gewonnen.

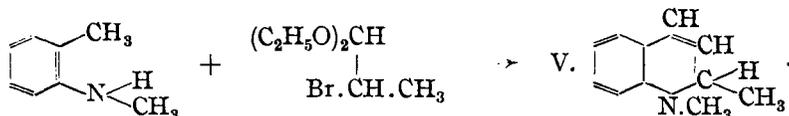
3. C. Rätth⁶⁾ hat durch Einwirkung von Monochlor-diäthylacetal auf *o*-Toluidin eine Base erhalten, die er nach dieser Entstehungsweise und den Analysen für 1.2-Dihydro-chinolin anspricht. Auf analoge Weise glaubt er auch das 1.2-Dihydro-chinaldin gewonnen zu haben; diese Angabe wird indessen von G. Heller⁷⁾ bezweifelt. Da Rätth als Schmelzpunkt des Pikrats seines Dihydro-chinolins 199—200° mitteilt, der Schmelzpunkt des Chinolin-Pikrats aber bei 201° liegt, so war der Verdacht nicht von der Hand zu weisen, daß in Wirklichkeit Chinolin vorlag. Wir haben daher den Versuch von Rätth wiederholt und erhielten als Hauptfraktion ein unter 17 mm Druck bei 115—130° siedendes, schwach gelbliches Öl. Zur Reinigung wurde es in benzolischer Lösung in das Pikrat verwandelt; nach dem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz das Pikrat bei 193° (von 185° ab Sintern). Der Schmelzpunkt liegt also tiefer, als Rätth ihn angibt; nur bei sehr raschem Erhitzen konnte als Schmelztemperatur 199—200° abgelesen werden. Die Mischprobe mit bei 201° schmelzendem Chinolin-Pikrat verflüssigte sich aber bereits gegen 175°; es liegt also zweifellos ein anderer Stoff vor. Die aus

4) G. Heller und A. Sourlis, B. 41, 2703 [1908]. 5) B. 47, 2894 [1914].

6) B. 57, 550, 715 [1924]. 7) B. 57, 764 [1924].

dem Pikrat wiedergewonnene Base siedete ziemlich scharf bei 114—116° unter 18 mm Druck. Auffällig ist, daß das Räthsche Dihydro-chinolin sich weder mit Natrium und Alkohol noch mit Zinn und Salzsäure zur Tetrahydroverbindung reduzieren läßt; da die nach Freund dargestellten 1.2-Dihydrochinoline sich ausnahmslos glatt reduzieren lassen, spricht diese Tatsache sehr gegen die von Räth angenommene Formel.

Räth sieht eine besondere Stütze für seine Auffassung in Folgendem: Er hat auf *N*-Methyl-*o*-toluidin α -Brom-propionacetal⁸⁾ einwirken lassen und formuliert den Reaktionsverlauf:



Demnach sollte sein Produkt identisch sein mit dem von Freund⁹⁾ aus Chinolin-jodmethylat und Methyl-magnesiumjodid erhaltenen 1.2-Dimethyl-1.2-dihydrochinolin. In der Tat bekam Räth¹⁰⁾ in mäßiger Ausbeute eine etwa bei der für diesen Stoff von Freund angegebenen Temperatur (252—260°) siedende Fraktion und schließt daraus auf Identität. Wir haben beide Verfahren nachgearbeitet. Nach Freund erhielten wir in einer Ausbeute von über 80 % ein hel gelbes Öl vom Sdp.₁₄ 128.5°, das ohne Zweifel der obigen Formel V entsprach. Wie alle derartigen 1.2-Dihydrobasen gab es in kalter alkoholischer und ätherischer Lösung ein gut krystallisiertes gelbes Pikrat (Schmp. 130°), das die für diese Pikrate charakteristische Veränderlichkeit zeigte, sich in festem Zustande allmählich über Orange in Braun verfärbte, beim Aufnehmen in Lösungsmitteln sofort rot wurde und nicht unverändert umzukrystallisieren war. Die Vorschrift von Räth lieferte uns etwa in der von ihm angegebenen Menge eine unscharf zwischen 125° und 135° siedende Fraktion (14.5 mm), die in alkohol. Lösung überhaupt kein krystallisiertes Pikrat bildete; in ätherischer Lösung fiel alsbald ein hellgelbes Pikrat, das bei 175—178° unscharf schmolz, sich aus Alkohol sehr gut umkrystallisieren ließ und keinerlei Neigung zur Zersetzung zeigte. Vorlauf (4 g vom Sdp._{14.5} 103—120°) und Nachlauf (4.2 g vom Sdp._{14.5} 137—160°) lieferten gelbe Pikrate, die sich gleichfalls unscharf zwischen 185° und 200° bzw. 140° und 160° verflüssigten; offenbar ist das gesamte entstehende Produkt ein sehr kompliziertes Gemisch verschiedener Basen. Wir haben es nicht näher untersucht. Zweifellos besteht aber die von Räth angenommene Identität seines Stoffes mit dem Freundschcn 1.2-Dimethyl-1.2-dihydrochinolin nicht. Damit fällt diese Stütze für die Konstitution der von Räth erhaltenen Basen, und es muß demnach vorläufig, solange keine anderen Beweise beigebracht sind, als vollkommen unsicher gelten, ob die Räthschen Dihydro-chinoline wirklich mit Recht als solche zu bezeichnen sind.

⁸⁾ Räth schreibt versehentlich β -Brom-propionacetal.

⁹⁾ B. 37, 4672 [1904], 42, 1109 [1909]. ¹⁰⁾ B. 57, 555 [1924].