

339. Maximilian Ehrenstein und Wilhelm Bunge:
Über die katalytische Dehydrierung cyclischer Basen, III. Mitteil.¹⁾:
Das Verhalten der stereoisomeren Dekahydro-chinoline bei der De-
hydrogenisations-Katalyse²⁾.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. September 1934.)

Von den kondensierten carbocyclischen Ringsystemen hat Zelinsky bereits das Dekalin auf sein Verhalten bei der Dehydrogenisations-Katalyse geprüft. Dieser Forscher hat zu seinen Versuchen ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Dekalin³⁾, außerdem aber auch die reine *trans*-Modifikation⁴⁾ verwendet. An Dehydrierungsprodukten konnte nur Naphthalin isoliert werden. Zelinsky war der Ansicht⁵⁾, daß beim Dekalin beide Ringe gleichwertig sind und aus diesem Grunde die Dehydrierung ohne Zwischenstufen direkt zum Naphthalin führt. Wie in der vorliegenden Arbeit noch gezeigt wird, bestehen zwischen *cis*- und *trans*-Form deutliche Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit.

Von bicyclischen stickstoff-haltigen Verbindungen wurde kürzlich⁶⁾ das Tropan untersucht. Unter dem Einfluß von Dehydrogenisations-Katalysatoren erfolgt keinerlei Entbindung von Wasserstoff; es tritt vielmehr eine interessante intramolekulare Umlagerung ein, welche zu einer sekundären Base führt.

Es war naheliegend, das Verhalten der Dekahydro-chinoline und ihrer *N*-Methyl-Verbindungen zu prüfen. Durch die Arbeiten von Hückel istargetan, daß die analogen Verbindungen Dekalin⁷⁾ und Dekahydro-chinolin⁸⁾ sowohl in der *cis*- als auch in der *trans*-Form existieren können. Zunächst war zu untersuchen, ob sich die *cis*- und *trans*-Form gegenüber den Dehydrierungs-Katalysatoren verschieden verhalten.

Balandin, ein Schüler von Zelinsky, befaßte sich in einer zwar geistreichen, jedoch sehr spekulativen Arbeit⁹⁾ mit der Dehydrierungs-Katalyse. Voraussetzung für eine Wasserstoff-Abspaltung ist eine bestimmte Oberflächen-Beschaffenheit des Katalysators und eine bestimmte Anordnung der Atome im Substrat. Uns soll hier hauptsächlich die Behauptung¹⁰⁾ interessieren, daß nach dem Modell *trans*-disubstituierte Cyclohexane nicht zur Dehydrierungs-Katalyse fähig sind, wofern nicht zuvor eine Umlagerung in die

¹⁾ II. Mitteil.: M. Ehrenstein u. I. Marggraff, B. **67**, 483 [1934].

²⁾ Vorgetragen von M. Ehrenstein auf der Herbst-Tagung der Nordwestdeutschen Chemie-Dozenten im Rahmen der 93. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Hannover am 22. September 1934. Nähere Angaben sind in der 1935 im Druck erscheinenden Dissertation von Wilhelm Bunge (Universität Berlin) enthalten. ³⁾ N. Zelinsky, B. **56**, 1723 [1923].

⁴⁾ N. D. Zelinsky u. M. B. Turowa-Pollak, B. **58**, 1298 [1925].

⁵⁾ vergl. jedoch die gegenteilige Ansicht von A. A. Balandin, Ztschr. physikal. Chem. (B) **2**, 307 [1929]. Er folgert aus Modell-Betrachtungen, daß die Dehydrierung nicht gleichzeitig in beiden Ringen geschehen kann. Das erste Produkt der Dehydrierung von Dekalin muß Tetrahydro-naphthalin sein, s. auch später.

⁶⁾ M. Ehrenstein u. I. Marggraff, B. **67**, 486 [1934].

⁷⁾ W. Hückel, A. **441**, 1 [1925].

⁸⁾ W. Hückel u. F. Stepf, A. **453**, 163 [1927].

⁹⁾ A. A. Balandin, Ztschr. physikal. Chem. (B) **2**, 289 [1929].

¹⁰⁾ ebenda, S. 307 u. 315.

cis-Form erfolgt. Zelinsky hat später¹¹⁾ versucht, diese Hypothese zu stützen, indem er das Verhalten der stereoisomeren *o*-Dimethylcyclohexane prüfte. Dabei zeigte sich, daß unter dem Einfluß von 25-proz. Pt-Kohle bei 300° sowohl die *cis*- als auch die *trans*-Form mit gleicher Intensität Wasserstoff entwickelte und dabei in *o*-Xylol überging. Dieses Versuchs-Ergebnis kann in keiner Weise als Stütze für die Hypothese von Balandin ausgewertet werden.

Es war demnach interessant, das Verhalten der stereoisomeren Dekahydro-chinoline zu prüfen. Als Katalysatoren wurden 33-proz. Platin-Asbest und 40-proz. Palladium-Asbest verwendet. Im allgemeinen wurde bei den Versuchen dieser Arbeit die gleiche Substanz 2-mal jeweils über frischen Katalysator geleitet. Beim Leiten der Dämpfe über den Katalysator bei etwas über 300° zeigten die stereoisomeren Formen in bestimmter Hinsicht ein unterschiedliches Verhalten.

Das *cis*-Dekahydro-chinolin spaltete unter der Einwirkung sowohl von Platin als auch von Palladium Wasserstoff ab. Die Dehydrierung war jedoch bei Anwendung von Platin lebhafter¹²⁾. Bei der Destillation des dehydrierten Produktes konnten keine scharf siedenden Fraktionen erhalten werden. Die in den einzelnen Temperatur-Intervallen aufgefangenen Fraktionen konnten auf Grund der verschiedenen Basizität der in ihnen enthaltenen Basen in ihre Bestandteile zerlegt werden. Dieses einfache Verfahren, welches über die Pikrate führt, ist im Versuchs-Teil genauer beschrieben. Es tauchten hierbei im besonderen 2 Reihen gleichschmelzender Pikrate auf, die unter sich keine Depressionen zeigten:

Pikrat I: Schmp. 202—203°,

Pikrat II: Schmp. 157—159°.

Die Pikrat-Fractionen I wurden als Chinolin-Pikrat erkannt, während die Fractionen II sämtlich als Pikrat eines Tetrahydro-chinolins identifiziert wurden. Es sei hier bereits darauf hingewiesen, daß das Pikrat des *trans*-Dekahydro-chinolins ebenfalls bei 158°, das Pikrat der *cis*-Verbindung bei 142—145° schmilzt. Das Pikrat des nach Hücke¹³⁾ dargestellten *Py*-Tetrahydro-chinolins schmolz bei 145—146°; die Mischprobe mit Pikrat-Fraktion II ergab eine starke Depression. Es konnte sich schon aus diesem Grunde nicht um die *Py*-Tetrahydro-Verbindung handeln. Außerdem erwies sich die aus dem Pikrat durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Base als tertiär: Sie war indifferent gegenüber Benzoylchlorid und salpetriger Säure. J. v. Braun¹⁴⁾ hat in einer neueren Arbeit das *Bz*-Tetrahydro-chinolin beschrieben. Es ist auf einem relativ umständlichen Wege zugänglich. Als Schmelzpunkt für das Pikrat gibt J. v. Braun 157° an. Unter Berücksichtigung der eben entwickelten Beweis-Momente kann es demnach als gesichert gelten, daß die tertiäre Base, welche der Pikrat-Fraktion II zugrunde liegt, das *Bz*-Tetrahydro-chinolin ist.

Die Dehydrierung des *cis*-Dekahydro-chinolins mit Platin-Asbest oder Palladium-Asbest führt demnach in glatter Weise über das *Bz*-Tetrahydro-

¹¹⁾ N. D. Zelinsky u. E. J. Margolis, B. 65, 1616 [1932].

¹²⁾ Beim Piperidin erweist sich nach den Befunden Zelinskys Palladium-Asbest als Katalysator wirksamer als Platin-Asbest.

¹³⁾ W. Hücke u. F. Stepf, A. 453, 173—174 [1927].

¹⁴⁾ J. v. Braun u. G. Lemke, A. 478, 191 [1930].

chinolin zum Chinolin. Sie verläuft also in ihrer Stufenfolge über eine andere Zwischenstufe als die Hydrierung des Chinolins. Die letztere führt in jedem Falle über das *Py*-Tetrahydro-chinolin.

Ein interessanter, unter Umständen wichtiger Befund wurde bei der Dehydrierung des kristallisierten *trans*-Dekahydro-chinolins erhalten. Dem Palladium-Katalysator gegenüber verhielt sich diese Base völlig resistent. Der Einwand, es handele sich hier um ein Zufalls-Ergebnis, wird durch 2 Tatsachen entkräftet: 1) wurde der gleiche Versuch mehrfach wiederholt, und zwar auch mit Palladium-Katalysator verschiedenen Herstellungs-Datums. Es ergab sich immer die gleiche Resistenz. 2) war die Aktivität des Katalysators der *cis*-Verbindung gegenüber bereits festgestellt. In keinem Falle wurde bei der *trans*-Verbindung bei Anwendung von Palladium-Katalysator eine Gasentbindung beobachtet. Das Destillat in der Vorlage erwies sich in jedem Falle als die völlig unveränderte Ausgangs-Base. Das Versuchs-Ergebnis zeigt, daß hier zum ersten Male ein krasser Unterschied zwischen *cis*- und *trans*-Form im Verhalten gegenüber einem Edelmetall-Katalysator festgestellt wurde; das könnte bis zu einem gewissen Grade als Stütze für die Hypothese von Balandin herangezogen werden. Man wird jedoch gut daran tun, die experimentelle Tatsache vorerst zur Kenntnis zu nehmen, ohne zu weitgehende theoretische Schlüsse zu ziehen. Das ist um so mehr geboten, als sich die *trans*-Form gegenüber Platin-Asbest nicht resistent verhält. Nach Balandin müßte man hier also die — durch nichts bewiesene — intermediäre Umlagerung in die energie-reichere *cis*-Form annehmen.

Unter der Einwirkung von Platin-Asbest erleidet das *trans*-Dekahydro-chinolin bei etwa 300° eine Abspaltung von Wasserstoff. Sie war nahezu ebenso lebhaft wie bei der *cis*-Verbindung. Die Aufarbeitung erfolgte in der bereits erwähnten Weise über die Pikrate. Hier zeigten sich ebenfalls zwei Reihen von Schmelzpunkten:

Pikrat I: Schmp. 203° (Chinolin),

Pikrat II: Schmp. 157—158°.

Das Pikrat des bei der Dehydrierung der *cis*-Base erhaltenen *Bz*-Tetrahydro-chinolins zeigt den Schmelzpunkt 158°. Es mußte besonders auf die Tatsache geachtet werden, daß das Pikrat der Ausgangs-Base (*trans*-Dekahydro-chinolin) zufällig den gleichen Schmelzpunkt besitzt. Es ergab sich, daß die Reihe II in sich nicht einheitlich war, vielmehr in 2 Gruppen zerfiel: Der einen liegt das *Bz*-Tetrahydro-chinolin zugrunde, der anderen das unveränderte *trans*-Dekahydro-chinolin. Im Versuchs-Teil wird dargelegt, daß die angewandte Trennungsmethode in übersichtlicher Weise gestattet, zwischen den beiden gleichschmelzenden Pikraten zu unterscheiden.

Es muß also als erwiesen gelten, daß sowohl die Dehydrierung des *cis*-Dekahydro-chinolins bei Anwendung von Platin oder Palladium als auch die Dehydrierung des *trans*-Dekahydro-chinolins bei Anwendung von Platin über das *Bz*-Tetrahydro-chinolin zum Chinolin führt. Der Gedanke lag nahe, durch geeignete Variation der Versuchs-Bedingungen die Zwischenstufe, d. h. also das *Bz*-Tetrahydro-chinolin, in größerer Ausbeute zu erhalten.

Wir wissen insbesondere durch eine Arbeit von J. v. Braun¹⁵⁾, daß es bisher nicht gelungen ist, durch Hydrierung des Chinolins zu dieser

¹⁵⁾ J. v. Braun u. G. Lemke, A. 478, 176, 192 [1930].

Verbindung zu gelangen. Dieser Autor widerlegt insbesondere die Behauptung von Yamaguchi¹⁶⁾, daß man durch Reduktion des Chinolins mittels Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor das *Bz*-Tetrahydro-chinolin erhalten könne. Wofem es sich um nicht substituiertes Chinolin handelt, ist das primäre Hydrierungsprodukt ausschließlich die *Py*-Tetrahydro-Verbindung. Bei den im Pyridinring substituierten Chinolinen wird bei der Hydrierung ein Teil des Wasserstoffes in den Benzolring dirigiert (Näheres s. die Arbeit von J. v. Braun). Wie bereits erwähnt¹⁴⁾, ist das *Bz*-Tetrahydro-chinolin bisher nur auf einem relativ umständlichen Wege zugänglich. Auch eine neuere, von Basu durchgeführte Synthese¹⁷⁾ von *Bz*-Tetrahydro-chinolinen bedeutet keinen wesentlichen Fortschritt.

Bei der Gewinnung des *Bz*-Tetrahydro-chinolins auf dem Wege der Dehydrierung war von der Überlegung auszugehen, daß unter dem Einfluß von Platin-Asbest sowohl das *cis*- als auch das *trans*-Dekahydro-chinolin die gewünschte Verbindung als Zwischenstufe liefert. Eine vorherige Trennung der *cis-trans*-Isomeren war also nicht notwendig. Um eine völlige Dehydrierung zu vermeiden, wurde nur 1-mal über den Katalysator geleitet und überdies — im Gegensatz zu den früheren Versuchen — die Geschwindigkeit beim Überleiten der Dämpfe etwas gesteigert. Hinsichtlich der Einzelheiten wird auf den Versuchs-Teil verwiesen. Chinolin trat praktisch garnicht auf, so daß wegen der großen Unterschiede der Basizitäten von Dekahydro- und *Bz*-Tetrahydro-Verbindung eine mühelose Trennung möglich war. Die Ausbeute an reinem *Bz*-Tetrahydro-chinolin betrug rund 36%. Erwartungsgemäß hatte in dem nicht dehydrierten Anteil eine Anreicherung der *trans*-Base stattgefunden, welche — wie bereits erwähnt — in der Dehydrierungs-Geschwindigkeit der *cis*-Verbindung etwas nachsteht. Der beim Überleiten nicht umgesetzte Anteil kann erneut über den Katalysator geschickt werden. Auf diese Weise ist eine sehr weitgehende Überführung in das *Bz*-Tetrahydro-chinolin gewährleistet. Man wird gut daran tun, von vornherein an *cis*-Verbindung reiche Base zu verwenden, welche man nach Hückel¹⁸⁾ durch Hydrierung des Chinolins mittels kolloidalen Platins in essigsaurer Lösung unter Zusatz von viel Chlorwasserstoffsäure erhält. Diese Versuchs-Ergebnisse sind gut reproduzierbar, so daß dieser Weg also eine einfache Darstellungsmethode des *Bz*-Tetrahydro-chinolins bedeutet. Die weitere Aufgabe der Forschung muß in der Prüfung bestehen, welche partiell hydrierten Chinoline bei der katalytischen Dehydrierung von substituierten Dekahydro-chinolinen erhalten werden können.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der *N*-Methyl-Verbindungen des *cis*- und des *trans*-Dekahydro-chinolins. Es war von vornherein anzunehmen, daß der Piperidinring infolge der Methylierung am Stickstoff seine Dehydrierbarkeit verloren hat. Als Dehydrierungsprodukt beider stereoisomeren Formen war demnach — unter der Voraussetzung, daß sich beide dehydrieren lassen — das *N*-Methyl-*Py*-tetrahydro-chinolin (Kairolin) zu erwarten. — Die *cis*-Verbindung spaltete unter dem Einfluß von Palladium-Asbest¹⁹⁾ verhältnismäßig

¹⁶⁾ S. Yamaguchi, Journ. pharmac. Soc. Japan. **1926** Nr. 533, 53—56 (C. **1926**, II 2722).

¹⁷⁾ U. Basu, A. **512**, 131 [1934].

¹⁸⁾ W. Hückel u. F. Stepf, A. **453**, 173 [1927].

¹⁹⁾ Versuche mit Platin-Asbest haben wir nicht durchgeführt.

lebhaft Wasserstoff ab. Die Aufarbeitung des Destillates erfolgte in der üblichen Weise. Es konnten Pikrate mit übereinstimmenden Schmelzpunkten gefaßt werden, von denen eine Reihe als Pikrat der unveränderten *N*-Methyl-Verbindung erkannt wurde (Schmp. 199–200⁰). Bei der anderen Reihe war auf das Pikrat des Kairolins²⁰⁾ zu schließen (Schmp. 135–136⁰). Zum Vergleich wurde das letztere nach der Literatur-Vorschrift dargestellt und die Identität durch die Misch-Schmelzpunkte der Pikrate und Pikrolonate sichergestellt.

Die *trans-N*-Methyl-Verbindung zeigte eine deutliche Analogie zu der entsprechenden nicht-methylierten Base. Wiederholt mit Palladium-Asbest durchgeführte Versuche ergaben eine völlige Resistenz; es wurde jeweils die unveränderte Verbindung zurückgewonnen. Unter dem Einfluß von Platin-Asbest fand jedoch — in Analogie zur nicht methylierten Base — eine Abspaltung von Wasserstoff statt. Das gebildete Kairolin war neben wenig unveränderter Ausgangsbasis in Form des Pikrates leicht zu fassen. In diesen Ergebnissen könnte man wiederum eine gewisse Stütze für die Anschauungen von Balandin erblicken.

Wie am Anfang bereits erwähnt wurde, hat schon Zelinsky⁴⁾ das Verhalten der Dekaline gegenüber Dehydrogenisations-Katalysatoren untersucht: „Wenn *trans*-Dekalin²¹⁾ — das Umlagerungsprodukt des *cis*-Dekalins — mit Platin-Kohle dehydriert wird, so ist ein einmaliges Überleiten über die Kontaksubstanz bei 300⁰ genügend, um den gesamten Kohlenwasserstoff in Naphthalin überzuführen.“ Es lag nahe, nachzuprüfen, ob sich die *trans*-Verbindung zum Palladium-Asbest gegenüber resistent verhält, d. h. ob eine Analogie zum *trans*-Dekahydro-chinolin sowie dessen *N*-Methyl-Verbindung vorhanden ist. Die Wahrscheinlichkeit hierfür war nicht groß; denn nach der Angabe von Zelinsky läßt sich technisches Dekalin, also ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Form, durch 4-maliges Überleiten über 30-proz. Palladium-Asbest bis auf den letzten Tropfen in Naphthalin überführen. Demnach muß sich also sowohl die *cis*-Form als auch die *trans*-Form mittels Palladiums dehydrieren lassen. Der Sicherheit halber haben wir entsprechende Versuche mit dem reinen *trans*-Dekalin wiederholt. Hrn. Prof. W. Hückel-Greifswald sind wir für die Überlassung dieses Präparates zu Dank verpflichtet.

Es zeigte sich, daß *trans*-Dekalin unter dem Einfluß von Platin- wie auch von Palladium-Asbest Wasserstoff abspaltet. Jedoch ist die Dehydrierungs-Geschwindigkeit bei Anwendung von Platin etwa um die Hälfte größer als bei der Anwendung von Palladium. Von einer Resistenz gegenüber Palladium kann aber keine Rede sein. In beiden Fällen wurde als Endprodukt das Naphthalin erhalten; nach Zwischenstufen wurde nicht gefahndet.

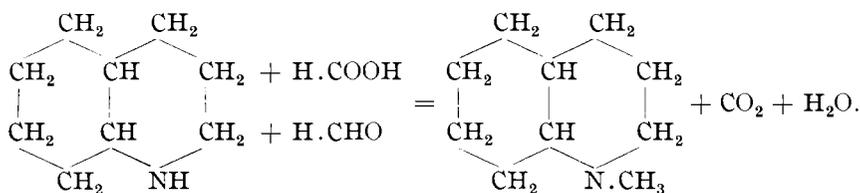
Das reine *cis*-Dekalin stand uns leider nicht zur Verfügung. Es würde interessieren, ob die Dehydrierungs-Geschwindigkeit bei Anwendung von Platin oder Palladium größer ist als bei der *trans*-Verbindung. Wir konnten jedoch durch fraktionierte Destillation von käuflichem, reinem Dekalin ein an dem *cis*-Isomeren angereichertes Dekalin erhalten. Ein solches Produkt wurde unter dem Einfluß von Platin bzw. Palladium etwa $\frac{1}{3}$ - bzw. $\frac{1}{2}$ -mal schneller dehydriert als das reine *trans*-Dekalin. Der Unterschied wird bei Anwendung von reinem *cis*-Dekalin noch stärker zutage treten.

²⁰⁾ J. Meisenheimer, A. 385, 137 [1911].

²¹⁾ N. D. Zelinsky u. M. B. Turowa-Pollak, B. 58, 1298 [1925].

Sieht man von dem eigenartigen Verhalten des *trans*-Dekahydro-chinolin gegenüber Palladium ab, so zeigen die Versuche dieser Arbeit, daß die Dehydrierungs-Tendenz bei den Dekahydro-chinolin größer ist als bei den entsprechenden Dekalinen. Ferner wird bei den Dekahydro-chinolin der stickstoff-haltige Ring zuerst angegriffen; die erste Dehydrierungs-Stufe ist das *Bz*-Tetrahydro-chinolin. Es wäre ratsam, unter völlig vergleichbaren Bedingungen das Verhalten des Piperidins und des Cyclohexans zu prüfen. Vielleicht ist bei den stickstoff-haltigen Ringgebilden die Tendenz zur Wasserstoff-Abspaltung generell größer als bei den entsprechenden isocyclischen.

Im Zusammenhang mit den vorstehend erörterten Untersuchungen wurden einige Verbindungen dargestellt, welche bislang in der Literatur noch nicht beschrieben sind. Bei der Darstellung der am Stickstoffatom methylierten Dekahydro-chinoline bedienten wir uns mit Erfolg der Methylierungs-Methode mittels Formaldehyds und Ameisensäure:



Die Umsetzung verläuft mit nahezu theoretischer Ausbeute.

Die *N*-Methyl-dekahydro-chinoline sind farblose basisch riechende Flüssigkeiten. Die *cis*-Verbindung siedet unter Atmosphärendruck bei 208,5–209,5°, der Siedepunkt der *trans*-Verbindung liegt bei 204–205° (Atmosphärendruck). Einige Derivate bzw. Salze sind im Versuchs-Teil beschrieben. Dort sind ferner einige bislang nicht bekannte Derivate der nicht-methylierten Dekahydro-chinoline aufgeführt.

Zusammenfassung:

Das *cis*-Dekahydro-chinolin läßt sich sowohl durch Platin als auch durch Palladium dehydrieren; in der Geschwindigkeit ist das Platin dem Palladium überlegen. Die *trans*-Form läßt sich nur mittels Platins dehydrieren. Gegenüber Palladium verhält sie sich resistent. Bei den positiv verlaufenen Dehydrierungen konnte eine interessante Zwischenstufe, das *Bz*-Tetrahydro-chinolin gefaßt werden. Zugleich wurde eine Methode ausgearbeitet, um leicht diese sonst nur schwer zu erhaltende Base in größerer Menge herzustellen. Bei den am Stickstoffatom methylierten Verbindungen ergab sich hinsichtlich der Wirksamkeit der Katalysatoren eine Analogie zu den entsprechenden nicht-methylierten Basen. Man gelangt durch Dehydrierung hier zum *N*-Methyl-*Py*-tetrahydro-chinolin. Schließlich wurde gezeigt, daß sich die beiden Dekaline leicht dehydrieren lassen; die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei der *cis*-Verbindung größer als bei der *trans*-Verbindung. Auch hier erweist sich das Platin als Katalysator wirksamer als Palladium.

Die Versuche werden nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Gewährung eines Sachkredites zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

A) Dehydrierungs-Versuche.

Die Dehydrierungen wurden mit der bereits²²⁾ beschriebenen Apparatur in einer Wasserstoff-Atmosphäre durchgeführt. Für jeden Versuchs-Ansatz verwendeten wir 2 g Katalysator; es wurden 33-proz. Platin-Asbest oder 40-proz. Palladium-Asbest benutzt, deren Herstellung nach L. oew-Zelinsky²³⁾ erfolgte.

I. Verhalten des *cis*-Dekahydro-chinolins.

1) Gegenüber Palladium-Asbest: 2.15 g reines *cis*-Dekahydrochinolin wurden im Verlaufe von 3 Stdn. 20 Min. über den Katalysator geleitet (Ofen-Temperatur 305°. Stets gleichbleibende Gasentwicklung; abgespaltene Gasmenge: 670 ccm (22°)). In der mit Eis gekühlten Vorlage sammelte sich ein schwach grün gefärbtes, stark nach Chinolin riechendes Destillat (1.93 g); bei erneutem Leiten über frischen Katalysator bei 305° innerhalb 2 $\frac{1}{4}$ Stdn. wurden weitere 280 ccm H₂ entbunden (umgerechnet auf 2.15 g: 344 ccm).

Abgespaltener Wasserstoff (insgesamt gemessen): 1014 ccm bei 22°,
entspr.: 938 „ „ 0°,
„ „ „ (ber. für 5 Mol): 1732 „ „ 0°.

Das grünliche Destillat lieferte nach dem Trocknen in ätherischer Lösung 1.75 g Basen-Rückstand, welcher bei gewöhnlichem Druck destilliert wurde. Es ergaben sich folgende Fraktionen:

I. bis 205°... 0.22 g, II. 205—215°... 0.48 g, III. 215—235°... 0.69 g, IV. 235°... 0.10 g.

An dieser Stelle soll die über die Pikrate führende Fraktionierungsmethode kurz besprochen werden; sie hat bei den Versuchsreihen dieser Arbeit wertvolle Dienste geleistet: Die jeweilige Basen-Fraktion wird in einem kleinen Scheidetrichter mit der ihr äquivalenten Menge $\frac{1}{1-n}$. HCl versetzt (Tüpfeln auf Lackmus-Papier!). Dann läßt man aus einer Bürette zu der mit Äther überschichteten Lösung eine gewisse Menge $\frac{1}{1-n}$. KOH zufließen. Man schüttelt kräftig durch, trennt die ätherische Schicht ab und behandelt die wäßrige Phase nochmals mit frischem Äther. Zu der wäßrigen Lösung gibt man wieder eine gewisse Menge $\frac{1}{1-n}$. KOH und verfährt, wie eben beschrieben. Nimmt man jeweils $\frac{1}{10}$ Äquiv. $\frac{1}{1-n}$. KOH, so erhält man 10 verschiedene ätherische Lösungen; in den ersten Fraktionen sind die schwächer basischen, in den späteren die stärker basischen Anteile enthalten. Nach dem Trocknen werden die ätherischen Auszüge mit einer gesättigten ätherischen Pikrinsäure-Lösung gefällt. Die Pikrat-Fällungen werden getrennt weiter gereinigt.

Bei dem vorliegenden Versuche ergab die direkte Fällung der Hauptfraktionen II und III mit Pikrinsäure sehr unscharfe Schmelzpunkte. Daher wurden sie in der soeben dargelegten Weise in Pikrat-Fraktionen zerlegt. Fraktion II: Es erfolgte eine Zerlegung in 4 Pikrat-Fraktionen. Die ersten beiden konnten nach 1-maligem Umkrystallisieren als Chinolin-Pikrat identifiziert werden, die letzten beiden als das Pikrat des *Bz*-Tetra-

²²⁾ M. Ehrenstein, Arch. Pharmaz. **269**, 648 [1931].

²³⁾ N. Zelinsky u. P. Borisoff, B. **57**, 150 [1924].

hydro-chinolins (Schmp. 158⁰)²⁴). Fraktion III: Sie wurde in 7 Pikrat-Fractionen unterteilt. Die ersten beiden erwiesen sich nach dem Umkrystallisieren als Chinolin-Pikrat, die letzten fünf als Pikrat des *Bz*-Tetrahydrochinolins (mit dem Pikrat des *trans*-Dekahydro-chinolins²⁵) ergaben sich starke Depressionen). Analyse²⁶):

5.032 mg Pikrat-Fraktion Nr. 5: 9.155 mg CO₂, 1.730 mg H₂O.

C₁₅H₁₄N₄O₇. Ber. C 49.70, H 3.90.

Gef. „ 49.65, „ 3.85.

Aus der Zerlegung der Fractionen II und III ergibt sich, daß kein unverändertes Dekahydro-chinolin vorhanden war, ferner, daß die Basizität des *Bz*-Tetrahydro-chinolins größer ist als die des Chinolins.

2) Gegenüber Platin-Asbest: 2.89 g Base wurden im Verlaufe von 4¹/₂ Stdn. über den Katalysator geleitet (Ofen-Temperatur 310⁰. Beständige lebhaft Wasserstoff-Entbindung; abgespaltene Gasmenge: 1390 ccm (21⁰)).

Abgespaltener Wasserstoff (insgesamt gemessen): 1390 ccm bei 21⁰,

entspr.: 1290 „ „ 0⁰,

„ „ (ber. für 5 Mol): 2330 „ „ 0⁰.

Das Destillat wurde nach dem Trocknen fraktioniert destilliert:

I. bis 210⁰ 0.19 g; II. 210—225⁰ 1.18 g; III. 225—235⁰ 0.43 g; Kolben-Rückstand 0.63 g.

Aufarbeitung der Fractionen nach der Pikrat-Methode: Fraktion I: 7 Pikrat-Fractionen. Die ersten fünf wurden als Chinolin-Pikrat identifiziert, die letzten beiden als Pikrat des *Bz*-Tetrahydro-chinolins. Fraktion II: 10 Pikrat-Fractionen. Die ersten vier wurden nach einmaligem Umkrystallisieren als Chinolin-Pikrat erkannt. Die fünfte Fraktion zeigte einen unscharfen Schmelzpunkt, stellte also ein Gemisch dar. Die sechste bis zehnte Fraktion konnte ohne Umkrystallisation als Pikrat des *Bz*-Tetrahydro-chinolins identifiziert werden. Fraktion III zeigte ein ähnliches Bild; sie enthielt das Chinolin in größerer Menge als die vorhergehenden Fractionen.

II) Verhalten des *trans*-Dekahydro-chinolins.

1) Gegenüber Palladium-Asbest: 1.70 g kryst. *trans*-Dekahydro-chinolin vom Schmp. 48⁰ wurden in geschmolzenem Zustand in die Zutropf-Vorrichtung gegeben und durch Bestrahen mit einer geeigneten Glühlampe dauernd flüssig gehalten. Die Substanz wurde im Verlaufe von 2¹/₂ Stdn. über den Katalysator geleitet (Ofen-Temperatur 310—320⁰). Durch die Dämpfe der Base wurde ausschließlich der bereits im Rohr befindliche Wasserstoff verdrängt; eine Abspaltung von Wasserstoff fand nicht statt. In der Vorlage sammelten sich 1.56 g krystallisierte Base. Sie wurde durch das Pikrat (Schmp. 158⁰) und Pikrolonat (Schmp. 230⁰ unt. Zers.) als unverändertes *trans*-Dekahydro-chinolin identifiziert.

Der Dehydrierungsversuch wurde wiederholt; 1.82 g Base; Ofen-Temperatur 310⁰ bis 320⁰; Überleitungs-Dauer: etwa 2 Stdn.; keine Wasserstoff-Abspaltung; 1.64 g krystallisiertes Destillat. Durch Pikrat und Pikrolonat als völlig unveränderte Ausgangs-

²⁴) Die präparative Darstellung derselben ist an späterer Stelle beschrieben.

²⁵) Schmp. desselben ebenfalls 158⁰.

²⁶) Die Analysen wurden ausgeführt von Hrn. Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf.

Base erkannt. — Der Sicherheit halber wurde der Versuch nochmals wiederholt, und zwar diesmal mit frisch bereitetem Palladium-Asbest: 1.20 g Base; Ofen-Temperatur 302—305°; Überleitungsdauer etwa 2½ Stdn.; keine Wasserstoff-Abspaltung; 0.95 g krystallines Destillat, welches einen kaum merklichen Geruch nach Chinolin aufwies. Augenscheinlich enthielt die hier verwendete *trans*-Base eine minimale Verunreinigung durch *cis*-Base, welche dehydriert wird. Durch Pikrat (Schmp. der Rohfällung 156.5°, nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Wasser 158°) und Pikrolonat (Schmp. 230° unt. Zers.) als unveränderte Ausgangs-Base identifiziert.

2) Gegenüber Platin-Asbest: 3.0 g geschmolzene Base wurden während 4¼ Stdn. über den Katalysator geleitet (Ofen-Temperatur 320°; beständige lebhaft Wasserstoff-Abspaltung; abgespaltene Gasmenge: 1290 ccm (20°)). Schwach gelb gefärbtes Destillat, welches ein wenig nach Chinolin roch. Bei erneutem Überleiten über den frischen Katalysator wurden bei den gleichen Versuchs-Bedingungen noch weitere 180 ccm (20°) Wasserstoff abgespalten (umgerechnet auf 3.0 g: 200 ccm).

Abgespaltener Wasserstoff (insgesamt gemessen): 1490 ccm bei 20°,
 entspr.: 1390 „ „ 0°,
 „ „ „ (ber. für 5 Mol): 2415 „ „ 0°.

Das Destillat wurde getrocknet und anschließend fraktioniert destilliert:
 I. 200—220° 1.36 g; II. 220—237° 0.76 g.

Aufarbeitung der Fraktionen nach der Pikrat-Methode. Fraktion I: Die Behandlung dieser Fraktion sei in Form einer Tabelle wiedergegeben, welche zeigt, daß sich deutlich 2 Pikrat-Gruppen vom gleichen Schmelzpunkt (158°) abgrenzen. 10 Pikrat-Fraktionen.

Pikrat-Fraktion	Aussehen der Rohfällung	Menge in g	Schmp. der Rohfällung	Mischprobe
1	amorph	0.15	203°	Als Chinolin-Pikrat identifiziert
2	„	0.35	199—200°	
3	krystallin	0.34	157—158°	
4	„	0.30	157—158°	Mit Pikrat des <i>Bz</i> -Tetrahydro-chinolins keine Depression
5	„	0.31	158.5°	
6	„	0.31	158.5°	
7	ölig	—	—	Mit Pikrat des <i>trans</i> -Dekahydro-chinolins keine Depression
8	krystallin	0.22	154—155°	
9	„	0.24	158°	
10	„	0.31	158°	

Die Tabelle zeigt in der Fraktion 7 den Übergang vom Pikrat des *Bz*-Tetrahydro-chinolins zu demjenigen des unveränderten *trans*-Dekahydro-chinolins. Ferner ergibt sich als Stufenfolge der Basizität: Chinolin → *Bz*-Tetrahydro-chinolin → *trans*-Dekahydro-chinolin.

Fraktion II: 8 Pikrat-Fraktionen. Nach dem Untersuchungs-Befund lag den Pikrat-Fraktionen 1—3 das Chinolin zugrunde, den Pikrat-Fraktionen 5—7 das *Bz*-Tetrahydro-chinolin. Unverändertes *trans*-Dekahydro-chinolin kann nur spurenweise vorhanden sein (Pikrat-Fraktion 8, welche einen niedrigen Schmelzpunkt aufwies (125°)).

III. Verhalten des *cis-N*-Methyl-dekahydro-chinolins²⁷⁾.

Gegenüber Palladium-Asbest: 3.75 g Base wurden im Verlaufe von 4 Stdn. über den Katalysator geleitet (Ofen-Temperatur 310–320°. Abgespaltene Gasmenge: 520 ccm (22°)); die mit Eis gekühlte Vorlage enthielt 3.45 g eines gelblichen Destillates, das selbst unter einer Stickstoff-Atmosphäre bald eine dunkelrote Farbe annahm. Bei erneutem Leiten über frischen Katalysator unter den gleichen Bedingungen ergab sich noch eine weitere Abspaltung von 420 ccm Wasserstoff (umgerechnet auf 3.75 g: 480 ccm).

Abgespaltener Wasserstoff (insgesamt gemessen): 1000 ccm bei 22°,
 entspr.: 925 „ „ 0°,
 „ „ „ (ber. für 3 Mol): 1650 „ „ 0°.

Das Destillat wurde nach der üblichen Vorbereitung destilliert; Fraktionen: I. bis 210° 0.40 g; II. 210–216° 1.44 g; III. 216–235° 1.16 g.

Aufarbeitung der Fraktionen nach der Pikrat-Methode. Fraktion II: 9 Pikrat-Fraktionen. Die ersten beiden ergaben mit dem Pikrat des *N*-Methyl-*Py*-tetrahydro-chinolins²⁸⁾ (Kairolin) keine Depression. Die letzten sieben wurden als das Pikrat der unveränderten Ausgangsbasis erkannt. Fraktion III: 8 Pikrat-Fraktionen. Die ersten drei waren Kairolin-Pikrat. Fraktion 4 und 5 zeigten unscharfe Schmelzpunkte, während die Fraktionen 6–8 der unveränderten Ausgangsbasis zuzuordnen waren.

IV. Verhalten des *trans-N*-Methyl-dekahydro-chinolins²⁷⁾.

1) Gegenüber Palladium-Asbest: 2.66 g Base wurden bei einer Ofen-Temperatur von 300° im Verlaufe von 4½ Stdn. über den Katalysator geleitet. Eine Wasserstoff-Abspaltung fand nicht statt. In der mit Eis gekühlten Vorlage sammelte sich ein schwach gelbliches Destillat, welches sich auch bei längerem Stehen nicht verfärbte (bei Anwesenheit von Kairolin wurde immer eine rote Verfärbung beobachtet). Ein Tropfen des Destillates, in Äther gelöst, ergab mit ätherischer Pikrinsäure eine Roh-fällung vom Schmp. 168–169°. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol schmolz das Pikrat bei 172.5° und ergab mit dem Pikrat der Ausgangs-Base (Schmp. 173°) keine Depression.

Das Destillat wurde erneut über frischen Katalysator geleitet. Dauer des Überleitens: 4 Stdn. Ebenfalls keinerlei Wasserstoff-Abspaltung. In der Vorlage 2.33 g Base. Diese wurden fraktioniert destilliert; sämtliche Fraktionen wurden als unveränderte Ausgangs-Base erkannt. — Bei einer Wiederholung des Gesamtversuches konnte der negative Befund bestätigt werden.

2) Gegenüber Platin-Asbest: 1.32 g Base wurden im Verlaufe von 4 Stdn. über den Katalysator geleitet (Ofen-Temperatur 310–315°. Gleichförmige Gasentwicklung; abgespaltene Gasmenge: 490 ccm (21°)). In der Vorlage 1.15 g schwach gelb gefärbtes Öl, welches sofort während 2 Stdn. über frischen Katalysator geleitet wurde; dabei wurden noch 215 ccm (21°) Wasserstoff entbunden (umgerechnet auf 1.32 g: 247 ccm).

²⁷⁾ Die Darstellung dieser Verbindung und ihrer Salze ist im präparativen Teil dieser Arbeit beschrieben.

²⁸⁾ J. Meisenheimer, A. 385, 138 [1911]: Schmp. 135–136°. Bei 125° ist jedoch schon ein Sintern festzustellen.

Abgespaltener Wasserstoff (insgesamt gemessen): ²⁹⁾ 737 ccm bei 21°,
 entspr.: 682 „ „ 0°,
 „ „ „ (ber. für 3 Mol): 580 „ „ 0°.

Das Destillat (1.00 g) wurde fraktioniert destilliert; der Siedepunkt stieg kontinuierlich an: I. bis 210° 0.61 g; II. 210—235° 0.28 g.

Nach einigem Stehen nahmen die zuerst farblosen Destillate — selbst in zugeschmolzenen Röhren — eine blutrote Farbe an.

Aufarbeitung von Fraktion I nach der Pikrat-Methode. 8 Pikrat-Fractionen. Die ersten 6 erwiesen sich als Kairolin-Pikrat. Fraktion 7 zeigte einen unscharfen Schmelzpunkt, Fraktion 8 wurde als Pikrat der unveränderten Ausgangs-Base erkannt. Eine Probe der ersten 6 Pikrat-Fractionen wurde mittels Natronlauge zersetzt und die freigemachte Base in Äther mit ätherischer Pikrolonsäure-Lösung versetzt. Schmp. des Pikrolonates 192°. Mischprobe mit Kairolin-Pikrolonat: 191—193° unt. Zers. (das Pikrolonat des Kairolins schmilzt bei 192.5°).

V. Dehydrogenisation der stereoisomeren Dekaline.

a) Verhalten des *trans*-Dekalins.

(Reines Präparat von Hrn. Prof. W. Hückel.)

1) Gegenüber Palladium-Asbest: Bei den Versuchen mit den Dekalinen wurde die Dehydrierungs-Apparatur²⁹⁾ modifiziert. Es stand zu erwarten, daß die entstehenden Naphthalin-Krystalle das Abtropfrohr verstopfen würden. Daher wurde ein Dehydrierungsrohr mit einem angeschmolzenen säbelförmigen Ansatz verwendet.

2.2 g *trans*-Dekalin wurden während 2 Stdn. bei etwa 300° über den Katalysator geleitet. Es wurde eine gleichmäßige, jedoch verhältnismäßig träge Gasentwicklung beobachtet; insgesamt wurden 450 ccm (20°) gemessen. In der eisgekühlten Vorlage sammelte sich eine von Naphthalin-Krystallen durchsetzte Flüssigkeit. Auf eine Aufarbeitung wurde verzichtet; es sollte nur geprüft werden, ob und mit welcher Geschwindigkeit eine Wasserstoff-Entbindung stattfindet.

2) Gegenüber Platin-Asbest: 1.08 g *trans*-Dekalin wurden im Verlaufe von 75 Min. bei etwa 300° über den Katalysator geleitet. Abgespaltener Wasserstoff: 320 ccm (20°). Bei Anwendung von 2.2 g Substanz (s. den Versuch mit Palladium-Asbest) wären demnach 650 ccm Wasserstoff entbunden. Die Dehydrierungs-Geschwindigkeit ist demnach bei Anwendung von Platin-Asbest augenscheinlich etwas größer, als bei Anwendung von Palladium-Asbest.

b) Dehydrierungsversuche mit einem käuflichen, an dem *cis*-Isomeren reichen Dekalin.

13.0 g reines Dekalin (Fränkel & Landau, Berlin) wurden durch Destillation in zwei Fraktionen zerlegt:

I. 185—190° 4.3 g; II. 190—193° 7.4 g.

²⁹⁾ Hier muß ein Meßfehler vorliegen. Er kann bedingt sein durch den von Anfang an in der Apparatur befindlichen Wasserstoff, welcher vielleicht mitgemessen wurde.

W. Hüchel macht für die Siedepunkte der Isomeren folgende Angaben: *trans*-Dekalin: Sdp. 185°, *cis*-Dekalin: Sdp. 193°. Demnach muß in der Fraktion II das *cis*-Dekalin weitgehend angereichert sein.

1) Verhalten gegenüber Palladium-Asbest: 2.17 g der Fraktion II wurden im Verlaufe von 2 Stdn. 10 Min. bei einer Ofen-Temperatur von 315–320° über den Katalysator geleitet. Die Wasserstoff-Entbindung war lebhafter als bei dem entsprechenden, mit *trans*-Dekalin und Pd durchgeführten Versuch. Gesamt-enspaltung: 640 ccm (20°) Wasserstoff.

2) Verhalten gegenüber Platin-Asbest: 2.3 g der Fraktion II wurden bei 320° innerhalb 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. über den Katalysator geleitet. Gesamt-enspaltung: 870 ccm (20°) Wasserstoff.

Auswertung der unter V erhaltenen Versuchs-Ergebnisse.

Umgerechnet auf je 2.2 g Substanz wurde beim 1-maligen Überleiten der Dämpfe über den Katalysator folgende Wasserstoff-Mengen gemessen (t = etwa 20°).

	<i>trans</i> -Dekalin	an <i>cis</i> -Verbindung reiches Dekalin
33-proz. Platin-Asbest	650 ccm	830 ccm
40-proz. Palladium-Asbest	450 „	650 „

Aus dieser Gegenüberstellung ist zu folgern, daß sich das *cis*-Isomere durchweg leichter dehydrieren läßt, als das *trans*-Isomere. Bei beiden Isomeren erweist sich Platin als Katalysator wirksamer als Palladium.

B) Präparative Versuche.

Gewinnung von *Bz*-Tetrahydro-chinolin durch Dehydrierung des rohen Dekahydro-chinolins.

Als Ausgangsmaterial wurde — wegen der leichteren Dehydrierbarkeit des *cis*-Isomeren — eine Rohbase verwendet, welche verhältnismäßig reich an der *cis*-Verbindung war. Man erhält sie nach Hüchel³⁰⁾ durch katalytische Hydrierung des Chinolins mittels kolloidalen Platins in essigsaurer Lösung unter Zusatz von viel Chlorwasserstoffsäure bei 2–3 Atm. Die Rohbase wurde 1-mal überdestilliert, also nicht fraktioniert. 12.5 g der Base wurden im Verlaufe von 6 Stdn. bei einer Ofen-Temperatur von 310° (es wurde festgestellt, daß bei 280° die Wasserstoff-enspaltung noch recht träge ist) über 2 g Platin-Asbest geleitet. Wasserstoff-enspaltung: 2550 ccm (22°), entspr. 2360 ccm (0°) [für 3 Mol. H₂ berechnen sich 6040 ccm]. Es wurden 12.25 g eines hellgelb gefärbten Destillates erhalten.

Die Isolierung des entstandenen *Bz*-Tetrahydro-chinolins erfolgte im Prinzip nach der bereits geschilderten Pikrat-Methode. Zunächst wurden durch Fraktionierung 10 verschieden basische ätherische Auszüge bereitet. Von jedem wurde eine kleine Probe mit ätherischer Pikrinsäure versetzt und der Schmp. der Roh-fällung bestimmt. Aus den ersten Fraktionen (1–4) wurde nahezu völlig rein das Pikrat des *Bz*-Tetrahydro-chinolins erhalten. Fraktion 5 gab eine ölige Pikrat-Fällung. Die Schmelzpunkte der

³⁰⁾ loc. cit. Unter Einhaltung einer Temperatur von 60° erhält man bei einem Druck von 3 Atm. einen noch größeren Gehalt an *cis*-Base.

Pikrate 6—10 lagen bei etwa 148° (jedoch sehr unscharf). — Die Fraktionen 1—4 wurden nunmehr vollständig mit Pikrinsäure gefällt. Die Pikrate wurden gemeinsam aus Wasser umkrystallisiert: Schmp. 158°. Aus der erhaltenen Pikrat-Menge (13.35 g) errechnet sich eine Ausbeute an *Bz*-Tetrahydrochinolin von 36 % d. Th. — Die Fraktionen 6—10 wurden vereinigt und ergaben nach Abdestillieren des Äthers einen bei Zimmer-Temperatur nahezu völlig krystallinen Rückstand. Sdp. desselben 205°. Das krystalline Destillat wurde auf Ton abgepreßt; Schmp. 46—47° (reines *trans*-Dekahydrochinolin besitzt den Schmp. 48°).

Zersetzung des Pikrates: 9.5 g des Pikrates vom Schmp. 158° (s. o.) wurden mit 15-proz. Natronlauge zersetzt und die freie Base in Äther aufgenommen³¹⁾. Aus der ätherischen Lösung wurden 3.3 g schwach gelb gefärbte Rohbase gewonnen. Bei 10 mm Druck siedete die Base konstant bei 103°. Sie stellt eine farblose, basisch riechende Flüssigkeit dar.

4.903 mg Sbst.: 14.570 mg CO₂, 3.540 mg H₂O. — 3.156 mg Sbst.: 0.284 ccm N (22.5°, 768 mm).

C₉H₁₁N. Ber. C 81.15, H 8.33, N 10.52.
Gef. „ 81.10, „ 8.08, „ 10.50.

Die hier beschriebene Methode zur Darstellung von *Bz*-Tetrahydrochinolin ist gut reproduzierbar. Es wurden verschiedene Versuche mit dem gleichen Ergebnis durchgeführt.

Salze des *Bz*-Tetrahydrochinolins.

Pikrat: Aus ätherischer Lösung der Base mit ätherischer Pikrinsäure: sofort krystalline Fällung vom Schmp. 158°.

Pikrolonat: Aus alkohol. Lösung der Base mit kalt gesättigter alkohol. Pikrolonsäure-Lösung sofortige krystalline Ausscheidung. Aus absol. Alkohol lange, derbe Nadeln. Schmp. 213° unt. Zers.

Goldsalz: Zu einigen Tropfen der in 25-proz. Salzsäure gelösten Base wurde soviel 20-proz. Goldchlorid-Lösung gegeben, bis keine weitere Fällung eintrat. Umkrystallisiert aus 25-proz. Salzsäure: Gelbe Blättchen vom konstanten Schmp. 138.5—139°.

Platinsalz: Eine salzsaure Lösung einiger Tropfen der Base wurde tropfenweise mit 5-proz. Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Schöne, quadratische Blättchen. Nach Umkrystallisieren aus 25-proz. Salzsäure konstanter Schmp. 212.5—213°.

Py-Tetrahydrochinolin³²⁾.

10.0 g Chinolin (reinst) wurden mit 1 g Platin-Kolloid in 100 ccm Wasser bei 50° und bei einem Druck von 2.6—2.75 Atm. hydriert. Innerhalb 3¹/₄ Stdn. waren 3.5 l Wasserstoff (bezogen auf 1 Atm.) aufgenommen, dann Stillstand (ber. für 2 Mole Wasserstoff: 3.4 l). Die Lösung wurde mit Alkali versetzt und solange der Wasserdampf-Destillation unterworfen, bis auf Zusatz von verd. Schwefelsäure und Kaliumdichromat zu einer Probe des Destillates keine Dunkelfärbung mehr eintrat. Das mit Kochsalz gesättigte Destillat wurde mehrfach ausgeäthert; die getrocknete ätherische Lösung hinterließ 10.0 g Rückstand, welcher bei gewöhnl. Druck über Natrium destilliert wurde. Die Gesamtmenge ging zwischen 235° und 245° über. Das durch Einleiten

³¹⁾ vergl. M. Ehrenstein, Arch. Pharmaz. 269, 644 [1931].

³²⁾ Die Darstellung erfolgte zu Vergleichs-Zwecken; vergl. insbesondere W. Hückel u. F. Stepf, A. 453, 173 [1927].

von Salzsäure in die absol.-ätherische Lösung der Base gewonnene Hydrochlorid zeigte den in der Literatur³³⁾ angegebenen Schmp. 181°. Das Pikrat wurde durch Fällen der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids mit wäßriger Pikrinsäure erhalten. Schmp. 145—146°.

4.894 mg Sbst.: 8.875 mg CO₂, 1.710 mg H₂O.

C₁₃H₁₄N₄O₇. Ber. C 49.70, H 3.90.

Gef. ,, 49.48, ,, 3.91.

Da es uns auf ein besonders reines Präparat ankam, wurde die oben erwähnte Base vom Sdp. 235—245° nach der mehrfach erörterten Methode in einzelne Pikrat-Fractionen zerlegt; diese schmolzen sämtlich bei 145—146°. Aus dem Pikrat wurde die freie Base gewonnen (wie beim *Bz*-Tetrahydrochinolin beschrieben); sie siedete konstant bei 246—247°.

4.996 mg Sbst.: 14.835 mg CO₂, 3.770 mg H₂O. — 3.152 mg Sbst.: 0.304 ccm N (23°, 740 mm).

C₉H₁₁N. Ber. C 81.14, H 8.33, N 10.53.

Gef. ,, 81.01, ,, 8.45, ,, 10.83.

Dekahydro-chinoline.

Die Darstellung der beiden Isomeren erfolgte nach der Vorschrift von Hückel³⁴⁾, die dort gemachten Angaben konnten durchweg bestätigt werden.

Nachstehend sollen einige, anscheinend bislang nicht dargestellte Derivate beschrieben werden.

Phenyl-thioharnstoff: Etwa 3 Tropfen der isomeren Basen wurden je mit 6—7 Tropfen Phenylsenföhl verrieben, wobei die Mischungen unter Erwärmung wachsartige Konsistenzen annahmen. Nach Durchkneten und Dekantieren mit Petroläther wurden feste Rückstände erhalten, welche aus wenig absol. Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. der *cis*-Verb. 143°, der *trans*-Verb. 139°.

Goldsalz: Fällung desselben wie beim *Bz*-Tetrahydrochinolin angegeben. Schmp. der *cis*-Verb. 200°, der *trans*-Verb. 126°.

cis-N-Methyl-dekahydro-chinolin.

5 g reines *cis*-Dekahydrochinolin wurden mit einem Gemisch von 2.10 g Ameisensäure und 3.85 g 35-proz. Formaldehyd versetzt und dann bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung (8Stdn.) auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Versetzen mit einem Überschuß von 15-proz. Natronlauge wurde mehrfach ausgeäthert. Die getrockneten Auszüge hinterließen 5.3 g Rückstand. Sdp. bei gewöhnl. Druck konstant bei 208.5—209.5°.

4.849 mg Sbst.: 13.845 mg CO₂, 5.350 mg H₂O. — 5.036 mg Sbst.: 14.370 mg CO₂, 5.700 mg H₂O. — 3.088 mg Sbst.: 0.252 ccm N (26.5°, 755 mm).

C₁₀H₁₉N. Ber. C 78.35, H 12.50, N 9.14.

Gef. ,, 77.90, 77.85, ,, 12.35, 12.66, ,, 9.23.

Pikrat: Fällung aus der ätherischen Lösung der Base. Es scheiden sich sofort gelbe Nadeln vom Schmp. 199—200° aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol war der Schmp. unverändert.

4.878 mg Sbst.: 8.970 mg CO₂, 2.500 mg H₂O.

C₁₆H₂₂N₄O₇. Ber. C 50.24, H 5.70.

Gef. ,, 50.15, ,, 5.73.

Goldsalz: Fällung in der üblichen Weise; Schmp. 103°.

³³⁾ Friedländer, Ostermeyer, B. 15, 335 [1882].

³⁴⁾ loc. cit.

trans-N-Methyl-dekahydro-chinolin.

Zu 6.5 g *trans*-Dekahydro-chinolin vom Schmp. 48° wurde ein Gemisch von 2.15 g Ameisensäure und 4.0 g 35-proz. Formaldehyd-Lösung (d. i. je 1 Mol) gegeben und bis zur Beendigung der Gasentwicklung (etwa 9 Stdn.) auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Die Isolierung der Rohbase erfolgte wie bei der entspr. *cis*-Verbindung angegeben. Es wurden 6.12 g Base vom Sdp. 205—207° erhalten. Bei erneuter Destillation wurde neben einem kleinen Vorlauf eine Hauptfraktion vom Sdp. 204—205° aufgefangen.

4.921 mg Sbst.: 14.120 mg CO₂, 5.540 mg H₂O. — 4.730 mg Sbst.: 0.361 ccm N (20°, 765 mm).

C₁₀H₁₉N. Ber. C 78.35, H 12.50, N 9.14.

Gef. „ 78.28, „ 12.60, „ 8.94.

Pikrat: Fällung aus der ätherischen Lösung. Umkrystallisation aus Wasser. Schmp. 173°.

Pikrolonat: Die Fällung aus ätherischer Lösung ergab feine Nadeln, die aus viel absol. Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 205.5°.

Goldsalz: Fällung in der üblichen Weise. Schmp. 107.5°.

340. Lothar Birckenbach, Josef Goubeau und Hans Kolb: Über die Reaktion von Silbersalzen 2-basischer (mehrbasischer) Säuren mit Jod in Gegenwart von Cyclohexen (XXVIII. Mitteil.¹) zur Kenntnis der Pseudohalogene).

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 18. September 1934.)

Bisher²) haben wir über Eigenschaften und charakteristische Umsetzungen negativ 1-wertiger, anorganischer und organischer Elementgruppen berichtet, also über die Reste 1-basischer Säuren, von den stärksten bis zu den schwächsten, die wir wegen ihrer Halogen-Ähnlichkeit als „Pseudohalogene“ bezeichneten³); sie alle genügen der nachstehenden Formel, die wir als Konsequenz von theoretischen Betrachtungen bezüglich der Außen-elektronen-Zahl eines Halogen-Atoms⁴) aufgestellt hatten⁵): Σ Außen-elektronen + Σ Bindungs-elektronen = $8n + [2m] - 1$ (n = Anzahl der Atome ohne H-Atome, m = Anzahl der H-Atome) oder unter Heraussetzung des charakteristischen Elektronen-Septetts:

$$\Sigma \text{ Außen-elektronen} + \Sigma \text{ Bindungs-elektronen} = 8[n - 1] + [2m] + 7.$$

¹) XXVII. Mitteil.: B. 67, 1420 [1934].

²) Seit 1925 hauptsächlich in diesen Berichten.

³) Birckenbach u. Kellermann, B. 58, 786 [1925].

⁴) Ausdrücklich wird vermerkt, daß allen diesen Betrachtungen die Elektronen-Verhältnisse der freien Radikale zugrunde liegen, die, von verschwindenden Ausnahmen abgesehen, nicht bekannt sind, da sie als Moleküle mit unpaaren Elektronen äußerst reaktionsfähig sind und daher sehr rasch Verbindungen eingehen bzw. sich dimerisieren, wie z. B. (SCN)₂, (SeCN)₂, (CN)₂ usw. Für die von uns als „Pseudohalogene“ bezeichneten Elementgruppen ist charakteristisch, daß sie in Verbindungen das Bestreben haben, das ihnen im Radikal fehlende Elektron besonders stark zu binden, d. h. negative Ionen zu bilden, eine Eigenschaft, die zahlenmäßig als Elektronen-Affinität erfaßt werden kann.

⁵) Birckenbach u. Goubeau, B. 64, 219 [1931].