

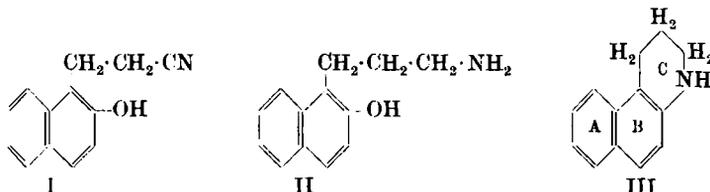
35. Hans Plieninger: Synthese des 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzochinolins aus β -Naphthol

[Aus dem Forschungslaboratorium der Knoll A.G., Ludwigshafen a. Rhein]
(Eingegangen am 5. Dezember 1953)

Die katalytische Hydrierung des 1-Cyanäthyl-naphthols-(2) (I) führt zu 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzochinolin (III).

Im Zusammenhang mit Synthesen von uterus-aktiven Verbindungen interessierten uns Abkömmlinge des 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzochinolins (III). Die Verbindung selbst ist von E. Bamberger und R. Müller¹⁾ durch Reduktion des 5.6-Benzochinolins erhalten worden, dieses aus β -Naphthylamin nach Skraup. Da die Methode umständlich ist und schlechte Ausbeuten liefert, sollte versucht werden, ob sich das bekannte²⁾ Anlagerungsprodukt von Acrylnitril an β -Naphthol (I) in Tetrahydro-benzochinolin verwandeln läßt.

Dies ist tatsächlich der Fall, und zwar kann die Reaktion so geführt werden, daß man das 1-[3-Aminopropyl]-naphthol-(2) (II) als Zwischenprodukt faßt, das weiterhin durch Erhitzen in einer intramolekularen Bucherer-Reaktion zu Tetrahydro-benzochinolin (III) cyclisiert. Mit besseren Ausbeuten verläuft die Reaktion, wenn man auf die Isolierung des Zwischenproduktes verzichtet und direkt bei hoher Temperatur hydriert.



Trotz Variation der Versuchsbedingungen konnten wir an substituiertes β -Naphthol kein Acrylnitril anlagern und auf diesem Wege daher keine Derivate des Tetrahydro-benzochinolins gewinnen.

Die weitere Reduktion von III ist überraschend. Wie schon Bamberger fand, wird im Gegensatz zum β -Naphthylamin fast ausschließlich der unsubstituierte Ring (A) hydriert. Wir haben niemals nennenswerte Mengen des cycloaliphatischenamins erhalten, das allein pharmakologisches Interesse besitzt. Auch 1-Methyl- β -naphthylamin³⁾ zeigt das gleiche Verhalten, so daß die Behinderung der Hydrierung des Ringes B auf die Substitution in 1-Stellung zurückzuführen ist, eine Beobachtung, die für die Reduktion von Oxy-naphthostyryl-Verbindungen zu Derivaten des Benzindolins wichtig ist.

Beschreibung der Versuche

1-[3-Amino-propyl]-naphthol-(2) (II): 23 g 1-Cyanäthyl-naphthol-(2) (I) wurden in 600 ccm mit Ammoniak gesättigtem Methanol unter Zusatz von 7 g Raney-Nickel bei 50° und 80 atü Wasserstoff innerhalb von 3 Stdn. reduziert. Der Auto-

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 2643 [1891].

²⁾ A. F. Hardman, Amer. Pat. 2421837; C. 1948 II, 129.

³⁾ F. Mayer u. O. Schnecko, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1410 [1923].

klaveninhalt wurde filtriert und das Methanol vollständig abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte zum Teil. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. Schmp. 166–168°. Ausb. 5 g. Die Verbindung löst sich in verd. Salzsäure und Natronlauge.

$C_{13}H_{13}ON$ (201.2) Ber. C 77.58 H 7.50 N 6.96 Gef. C 77.34 H 7.53 N 6.97

1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzochinolin (III): a) 3 g der Verb. II wurden im Ölbad auf 210° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird in Alkohol gelöst und als Hydrochlorid zur Kristallisation gebracht. Nach dem Umkristallisieren Schmp. 246–249°. Der von E. Bamberger¹⁾ angegebene Schmp. liegt bei 230–231°. Wegen dieser Differenz haben wir die Verbindung nochmals nach Bamberger hergestellt und auch den Schmp. 246° gefunden. Eine Kristallisation der freien Base, wie sie Bamberger beschreibt, haben wir nach beiden Darstellungsarten nicht finden können.

$C_{13}H_{13}N \cdot HCl$ (219.5) Ber. C 71.05 H 6.42 N 6.39 Gef. C 71.08 H 6.44 N 6.34

b) 62 g 1-Cyanäthyl-naphthol-(2) (I) wurden in 1000 ccm mit Ammoniak gesättigtem Methanol bei Gegenwart von 10 g Raney-Nickel bei 150° und 100 atü Wasserstoff hydriert. Nach 6 Stdn. wurde der Versuch beendet, der Inhalt des Autoklaven filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde in Äther gelöst und mit verd. Salzsäure zweimal extrahiert. Die saure wäßrige Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, und die ölig abgeschiedene Base in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der Base wurde das Hydrochlorid der Base gefällt. Nach dem Umkristallisieren Schmp. 248–253°. Ausb. 48 g.

Katalytische Hydrierung des 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzochinolins-(III): 37 g Base III wurden in 500 ccm Methanol gelöst und mit 20 g Raney-Nickel bei 160° und 100 atü Wasserstoff hydriert. Nach 9 Stdn. wurde der Versuch beendet und der Autoklaveninhalt nach dem Filtrieren eingeengt. Aus dem öligen Rückstand kristallisierte nach längerem Stehenlassen eine Verbindung vom Schmp. 56–59° aus. Die Verbindung bildet ein Hydrochlorid vom Schmp. 215° und ist im Verhalten vollkommen identisch mit der von Bamberger und Müller als „Aromatisches Octohydro- β -naphthochinolin“ bezeichneten Base.

Die Reduktion mit Natrium in siedendem Amylalkohol führt zu der gleichen Verbindung.

36. Burckhardt Helferich, E. N. Mulcahy und Helmut Ziegler: Über die Addition von Phenanthrenchinon an *d*-Glucal (II. Mittel.)*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 8. Dezember 1953)

Das Additionsprodukt von Phenanthrenchinon an Triacetyl-*d*-glucal wurde näher untersucht. Ausgehend von dieser Substanz wurde – als Modellversuch – Gentiobiose synthetisch dargestellt.

Die Maskierung der Oxygruppen an den Kohlenstoffatomen 1 und 2 in Aldopyranosen durch Addition von Phenanthrenchinon an die entsprechenden Glykale wurde vor einiger Zeit beschrieben*).

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst eine bessere Darstellung des Triacetylderivats des Phenanthrenchinon-*d*-glucosid-anhydrids beschrieben und gleichzeitig eine verbesserte Vorschrift für die Gewinnung von reinem Phenanthrenchinon und von Triacetyl-*d*-glucal gegeben.

In dem Phenanthrenchinon-*d*-glucosid-anhydrid können die drei freien Oxygruppen sehr glatt an Methansulfonsäure zu einem Trimesylderivat verestert werden. Bei der Um-

*) I. Mittel.: B. Helferich u. E. von Gross, Chem. Ber. 85, 531 [1952].