

Der Versuch wurde mit 0.2 g eines Palladiummohrs wiederholt, das durch Hydrierung von Palladium(II)-chlorid in Wasser von 100° chlorfrei gemacht wurde<sup>1)</sup>. Mit diesem Katalysator dauerte die Hydrierung der Zimtsäure 40 Min.; es entstand kein Ester.

Wurde Palladium-Tierkohle nach den Angaben des Schrifttums<sup>3)</sup> bereitet und nach der dort angegebenen Vorschrift 5 g Zimtsäure mit 0.5 g dieser Palladium-Kohle in 30 ccm Methanol bei 0.1 atü hydriert, so bildeten sich etwa 88% freie Hydrozimtsäure, kleine Mengen HCl und 12% Hydrozimtsäure-methylester, wenn die Palladium(II)-chlorid-Kohle nur ca. 5 Min. unter kräftigem Rühren mit Wasserstoff vorreduziert und anschließend durch sorgfältiges Waschen von jeder Spur Säure befreit worden war. Wurde die Vorreduktion in Wasser auf dreimal 6 Stdn. (bei 100° und 2.5 atü) ausgedehnt, so ergab die Hydrierung mit dem so erhaltenen Katalysator nur freie Hydrozimtsäure und keine Spur Ester bzw. Chlorwasserstoff.

*Veresterung von Hexahydrobenzoesäure und Hydrozimtsäure  
mit nur kleinen Mengen Chlorwasserstoff*

Alkoholische Lösungen der genannten organischen Säuren wurden mit kleinen Mengen Chlorwasserstoff versetzt und das Gemisch längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Menge des gebildeten Esters wurde bei allen Versuchen durch Titration bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen enthält die folgende Tabelle.

Menge der Säure und des Alkohols	Zusatz an HCl in Mol	Reaktions- dauer	Ester in %
6.4 g Hexahydrobenzoesäure 20 ccm 95-proz. Äthanol	10 <sup>-4</sup>	96 Stdn.	6.3
1 g Hexahydrobenzoesäure 15 ccm Methanol	10 <sup>-5</sup> 10 <sup>-4</sup>	48 Stdn. 48 Stdn.	3 82
3.75 g Hydrozimtsäure 50 ccm Methanol	10 <sup>-5</sup> 10 <sup>-4</sup>	12 Stdn. 3 Stdn.	8.5 28.2

WALTER HÜCKEL und LIESELOTTE HAGEDORN

Reduktionen in flüssigem Ammoniak, X<sup>1)</sup>

DAS 1.2-DIHYDROCHINOLIN

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 25. Februar 1957)

1.2-Dihydrochinolin wird durch Reduktion von Chinolin mit Natrium in flüssigem Ammoniak in guter Ausbeute erhalten. Frühere Angaben über diese Verbindung und ihre Darstellung werden präzisiert.

Das 1.2-Dihydrochinolin ist von verschiedenen Seiten auf zum Teil umständlichen Wegen hergestellt worden. Dabei gehen die Angaben über seine Eigenschaften recht erheblich auseinander, wie folgende Übersicht zeigt:

<sup>1)</sup> IX. Mittel.: W. HÜCKEL und I. NABIH, Chem. Ber. **89**, 2115 [1956].

Autoren	Schmp. der Base	Schmp. des Benzoylderivates
W. S. JOHNSON und B. G. BUELL <sup>2)</sup>	72–74,5°	ölig
R. F. COLLINS <sup>3)</sup>	62–65°	89°
K. W. ROSENMUND und F. ZYMALKOWSKI <sup>4)</sup>	57°	ölig
F. BOHLMANN <sup>5)</sup>	40–41°	—

Hinzu kommt noch die Angabe von C. M. KNOWLES und G. W. WATT<sup>6)</sup>, daß das Benzoylderivat eines Dihydrochinolins über 100° schmelzen soll. In der vorliegenden Arbeit konnte nun gezeigt werden, daß die freie Base bei 72°, ihr Benzoylderivat bei 89° schmilzt; erstere hatten also nur JOHNSON und BUELL, letzteres nur COLLINS rein in der Hand. Das 1,2-Dihydrochinolin wurde durch Reduktion von Chinolin durch Natrium in flüssigem Ammoniak in einer Reinausbeute von 84% d. Th. erhalten. Es stimmte im UV-Spektrum mit einem nach der Vorschrift von JOHNSON und BUELL (die in einzelnen Stufen präziser gefaßt werden konnte) hergestellten Präparat überein; gegenüber dem von diesen Autoren angegebenen Spektrum bleibt eine kleine vertikale Parallelverschiebung bestehen, die wohl auf einen Konzentrationsunterschied zurückzuführen sein dürfte.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*1,2-Dihydrochinolin:* Zu 500 ccm flüssigem Ammoniak werden bei –65° 12,9 g frisch fraktioniertes *Chinolin*, in 20 ccm absol. Äther gelöst, gegeben und unter Rühren im Verlaufe von 1 Stde. mit 4,6 g Natrium versetzt. Durch dauerndes Einleiten von Stickstoff wird dafür gesorgt, daß kein Luftsauerstoff hinzutreten kann, ein sehr wichtiger Umstand für das Gelingen des Versuches. Nach 10 Min. tritt eine hellgelbe Farbe auf, die allmählich in die tiefere rote der Dinatriumverbindung des Chinolins übergeht. Vertieft sich diese nicht mehr weiter, so wird noch 2 Stdn. gerührt, dann mit 11 g Ammoniumchlorid zersetzt (mit Alkohol darf die Zersetzung nicht vorgenommen werden) und die farblose Lösung noch ½ Stde. weitergerührt. In Stickstoffatmosphäre wird das Ammoniak langsam abgedampft, der weißliche, am Rande sich leicht gelb verfärbende Rückstand mit trockenem Äther aufgenommen, rasch vom Natriumchlorid abfiltriert, die hellgelbe Lösung 1 Stde. lang — nicht länger — unter Umschwenken bei –10° über Natriumsulfat getrocknet und der Äther i. Vak. abdestilliert. Das im Vakuumexsiccator vollends getrocknete *1,2-Dihydrochinolin*, 11,7 g, bildet eine hellgelbe, salbenartige, von Kristallen durchsetzte Masse. Aus Cyclohexan 9,9 g farblose Plättchen vom Schmp. 72°; mit allen anderen Lösungsmitteln ließen sich die an sich nur geringen Verunreinigungen nur unter großen Verlusten abtrennen.

Die Benzoylverbindung, Schmp. 89°, ließ sich ohne Schwierigkeit nach der Vorschrift von COLLINS<sup>3)</sup> erhalten.

*Tetrahydrochinolin* wurde zum Vergleich durch Hydrierung von Chinolin mit Raney-Nickel in Äthanol hergestellt und das dabei erhaltene rotbraune Reaktionsprodukt auf folgende Weise gereinigt: 6,65 g wurden mit 2,43 g 90-proz. Ameisensäure im Ölbad langsam auf 120° erhitzt, das entstandene Wasser alle 10 Min. durch kurzes Evakuieren entfernt; zum Schluß hielt man noch 1 Stde. i. Vak. Bei anschließender Destillation i. Vak. gingen nach

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. 74, 4517 [1952].

<sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] 1954, 3641.

<sup>4)</sup> Chem. Ber. 86, 37 [1953].

<sup>5)</sup> Chem. Ber. 85, 390 [1952].

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. 65, 410 [1943].

einem Vorlauf von 1.2 g bis 159° 3.7 g über, Schmp. nach dem Erstarren bei  $-10^{\circ} + 24^{\circ}$ , d. i. 4° höher als in der Literatur<sup>7)</sup> angegeben.

Zur Synthese des 4-Keto-1.2.3.4-tetrahydrochinolins nach JOHNSON und BUELL<sup>2)</sup>. Diese Synthese durchläuft folgende Stufen:

*p*-Toluolsulfonsäure-anilid +  $\beta$ -Chlor-propionsäure in alkalischer Lösung  $\xrightarrow{1}$  8a)  $\beta$ -[*N-p*-Toluolsulfonyl-anilino]-propionsäure; mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Wasserabspaltung und Ringschluß  $\xrightarrow{2}$  8b) 4-Keto-toluolsulfonyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin; Hydrolyse mit HCl-Eisessig  $\xrightarrow{3}$  4-Keto-tetrahydrochinolin. Für Stufe 1 fehlen nähere Angaben über Reaktionstemperatur und Ausbeute. Hält man nicht ganz bestimmte Reaktionsbedingungen ein, so sinkt die Ausbeute sehr stark ab.

Zu 74 g *p*-Toluolsulfonsäure-anilid, Schmp. 103°, gelöst in 150 ccm 2 *n* NaOH, fügt man die Lösung von 32.5 g  $\beta$ -Chlor-propionsäure in 150 ccm 2 *n* NaOH und kocht im Ölbad, das man auf genau 124° hält, 5 Stdn. gelinde unter Rückfluß; nach 1 Stde. wird der Ansatz milchig trüb. Das durch Umschwenken in Eiswasser ausgeschiedene nicht umgesetzte Anilid wird abfiltriert, das Filtrat mit 2 *n* HCl auf *p*<sub>H</sub> 5 gebracht, die dabei sich abscheidende gummiartige Masse abfiltriert, ausgewaschen und bei 50° 3 Tage getrocknet; 42 g, Schmp. 135–138°. Den bei 15 Min. langem Umschwenken mit Toluol von 70° ungelösten Teil filtriert man ab. Aus der Mutterlauge kommen innerhalb von 24 Stdn. bei Zimmertemperatur 40.2 g reines Reaktionsprodukt (42% d. Th.) vom Schmp. 144°.

Nach der Vorschrift von W. S. JOHNSON, E. L. WOROCH und B. G. BUELL<sup>9)</sup> erhält man die gleiche Säure noch etwas reiner von Anilin und Acrylsäure-methylester aus:  $\beta$ -Anilino-propionsäure-methylester (72% d. Th., Schmp. roh 36–38°); mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin  $\beta$ -[*N-p*-Toluolsulfonyl-anilino]-propionsäure-methylester (97% d. Th., Schmp. roh 42–45°, rein 47°); Verseifung mit methanol. Kalilauge liefert die Säure (91% d. Th., Schmp. roh 138–142°, 86% d. Th. rein, Schmp. aus Benzol 145–146.5°).

In der Stufe 2 ist wieder peinlich auf Innehaltung einer bestimmten Reaktionstemperatur zu achten:

In 50 ccm trockenem Xylol löst man 6.4 g obiger Säure bei einer Ölbadtemperatur von 138°, fügt allmählich, unter dauerndem Rühren 5.6 g Diphosphorpentoxyd zu und hält noch 2 Stdn. auf 138°, wobei die Temperatur des Dampfes im Inneren des Reaktionsgefäßes 105° betragen soll. Dann wird das Xylol mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand mit wenig festem Natriumcarbonat neutralisiert und das bräunliche, amorph erscheinende Reaktionsprodukt aus Methanol umkristallisiert: 2.5 g (41.6% d. Th.) schwach braune Prismen vom Schmp. 140–141°.

Daraus mit Eisessig-Salzsäure gelbes 4-Keto-1.2.3.4-tetrahydrochinolin vom Schmp. 43–44°, Ausb. 94% d. Th.

UV-Spektrum in Methanol: Charakteristisch für die Ketogruppe ist das Maximum bei 365 m $\mu$ . Im kürzerwelligen Gebiet entspricht das Spektrum dem des Tetrahydrochinolins (Maximum bei 240 m $\mu$  mit starkem Abfall bis 290 m $\mu$ ).

<sup>7)</sup> 20° nach J. D'ANS und E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 581, Springer-Verlag, Berlin 1943. (Die Originalarbeit war nicht aufzufinden.)

<sup>8)</sup> G. R. CLEMO und W. H. PERKIN jun., J. chem. Soc. [London] **125**, 1614a), 1616 b) [1924]. Die für das Gelingen der Versuche so wichtigen Temperaturangaben fehlen; es heißt dort nur „gently refluxed“.

<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. **71**, 1901 [1949].