

HENNING VON DOBENECK und WERNER GOLTZSCHE¹⁾

Reaktionen von *N*-Acyl-cyclimmonium-Salzen mit nucleophilen Verbindungen

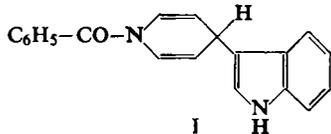
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 3. November 1961)

N-Acyl-cyclimmonium-Salze können sich mit nucleophilen Verbindungen zu Dihydroaddukten umsetzen, die im Fall des Pyridins leicht in die aromatischen Verbindungen überführbar sind, im Gegensatz zu den anderen bearbeiteten Dihydroverbindungen. *N*-Benzoyl-pyridiniumchlorid wird bei Umsetzung mit Cyanessigsäure-methylester zu einem unsymmetrischen Aza-Polymethinfarbstoff aufgespalten. Die Darstellung von Indolylchinolin wird beschrieben.

Seit A. EINHORN^{2a)} und A. DENNINGER^{2b)} verwendet man bei Acylierungen Pyridin. Nur wenige Fälle sind beschrieben, bei denen statt der erwarteten *O*- oder *C*-Acylverbindungen *N*-Acyl-dihydropyridin-Derivate isoliert wurden³⁾. Dies ist einmal dadurch zu erklären, daß die Dihydropyridin-Derivate in den meisten Fällen unter den Reaktionsbedingungen nicht beständig sind und zum anderen dadurch, daß ihre Bildung in den bisher beschriebenen Fällen sehr lange Zeit beansprucht. So reagieren Benzoylchlorid, Pyridin und Acetophenon in 4 Monaten mit einer Ausbeute von 33 % zu 1-Benzoyl-4-phenacyl-1.4-dihydro-pyridin³⁾.

Vor kurzem fanden wir⁴⁾, daß Pyridin, Benzoylchlorid und Indol in 1 Stde. in 53-proz. Ausbeute zu 1-Benzoyl-4-[indolyl-(3)]-1.4-dihydro-pyridin (I) umgesetzt werden können. Die Reaktion läßt sich auf andere cyclische Stickstoffbasen und andere CH-acide Verbindungen übertragen. Auch das Säurechlorid ist variierbar. Im Versuchsteil sind zahlreiche Addukte beschrieben, die aus Pyridin, Chinolin, Lepidin, Isochinolin bzw. Phenanthridin als Stickstoffbasen und Indol, 2-Methylindol, Skatol, Cyanessigester, Malodinitril, Benzylcyanid, Acetylaceton bzw. Malonester als CH-acide Komponenten erhalten wurden. Als Säurechloride wurden verwendet: Benzoyl-, Acetyl-, Propionyl-, Tosyl- und 2.4-Dinitrobenzoylchlorid.



Die gebildeten Produkte setzen sich aus Dihydrobase, einem Acylrest und der CH-aciden Verbindung zusammen. Sie sind prinzipiell analog I aufgebaut, jedoch variieren die Additionsstellen, wie weiter unten ausgeführt wird. Nicht alle Kombinationen der hier erwähnten Komponenten führen zu den Dihydroadditionsverbindungen vom Typ I, es zeigen sich im Gegenteil bemerkenswerte Unterschiede, die weiter unten im einzelnen besprochen werden.

1) Auszug aus der Dissertat. W. GOLTZSCHE, Techn. Hochschule München 1961.

2) a) Liebigs Ann. Chem. 301, 95 [1898]; b) Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 1322 [1905].

3) W. v. E. DOERING und W. E. MCEWEN, J. Amer. chem. Soc. 73, 2104 [1951].

4) H. v. DOBENECK, H. DEUBEL und F. HEICHELE, Angew. Chem. 71, 310 [1959].

Die Dihydroverbindungen sind verhältnismäßig labil und werden durch Lauge oder Säure in ihre Bestandteile zerlegt. Sie geben, soweit es sich um Indolderivate handelt, die Ehrlich-Reaktion mit der zu erwartenden Farbtönung⁵⁾; aus I läßt sich sogar durch Umsetzung mit Benzaldehyd in 85-proz. Ausbeute Diphenyl-tetrahydro-indolocarbazol⁶⁾ gewinnen. Die Dihydroverbindungen aus Pyridin und Chinolin lassen sich katalytisch leicht zu den entsprechenden Piperidin- bzw. Tetrahydrochinolin-Derivaten hydrieren. Unter den gleichen Bedingungen gelingt dagegen die Hydrierung der Dihydroisochinolin-Addukte nicht.

Um das unterschiedliche Verhalten der verwendeten Stickstoffbasen hervorzuheben, werden im folgenden die Reaktionen der einzelnen *N*-Acyl-cyclimmonium-Salze besprochen.

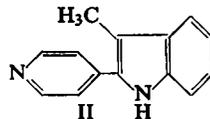
REAKTIONEN MIT *N*-ACYL-PYRIDINIUM-SALZEN

Wie schon erwähnt, entsteht aus Pyridin, Benzoylchlorid und Indol Verbindung I. Bei Verwendung von Acetylchlorid sinkt die Ausbeute beträchtlich. I läßt sich oxydativ in Indolylpyridin überführen, wobei in geringer Menge Indigo mitentsteht. Versuche, Indol und Benzoylchlorid mit 2- bzw. 4-Methyl-pyridin umzusetzen, verliefen negativ. Aus Pyridin, Benzoylchlorid und Inden bzw. 2-Methyl-indol konnten ebenfalls keine Dihydropyridin-Derivate isoliert werden; doch entstanden hierbei intensiv violett gefärbte Schmierer, deren alkoholische Lösungen scharfe Absorptionsbanden aufweisen. Wahrscheinlich sind hier durch Aufspaltung des Pyridinringes Polymethin-farbstoffe entstanden. Beim Versetzen von Zincke-Aldehyd mit 2-Methyl-indol und etwas Benzoylchlorid entsteht ebenfalls ein violetter Farbstoff.

Mit Malonester und Benzylcyanid reagiert Pyridin/Benzoylchlorid auch bei längerer Einwirkung (6 Monate) nicht.

Aus Pyridin, Indol und *p*-Toluolsulfochlorid entsteht primär das I entsprechende *N*-Tosyl-dihydropyridin-Addukt, das sehr leicht in Indolylpyridin übergeht.

Die relative Instabilität des Dihydropyridin-Systems, die ja schon früher beobachtet wurde^{7,8)} und in dem großen Gewinn an Resonanzenergie beim Übergang in das Pyridin-System ihre plausible Deutung findet, zeigt sich auch in der Reaktion von Pyridin, Benzoylchlorid und Skatol. Hier entsteht unmittelbar die aromatische Verbindung II, die als gelbes Hydrochlorid und als farblose Base isoliert wurde⁹⁾.



Besonders interessant ist die schon früher beobachtete, aber bisher nicht erklärte Reaktion von Pyridin mit Benzoylchlorid

und Cyanessigsäure-methylester^{10,11)}, wobei in 72-proz. Ausbeute ein roter Farbstoff entsteht (III), der sich bei ca. 200° zersetzt. In methanolischer Natronlauge löst sich III mit intensiv blauvioletter Farbe, die aber bald in Rot übergeht. Bei Zugabe von

⁵⁾ H. v. DOBENECK und H. PRIETZEL, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **299**, 214 [1955].

⁶⁾ H. v. DOBENECK und I. MAAS, Chem. Ber. **87**, 455 [1954].

⁷⁾ E. KÖNIGS und E. RUPPELT, Liebigs Ann. Chem. **509**, 142 [1934].

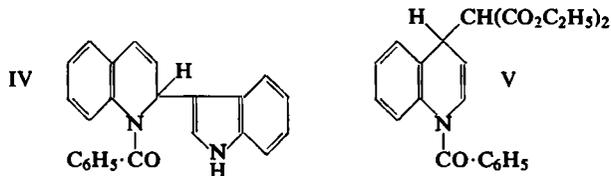
⁸⁾ W. E. MCEWEN und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **74**, 3605 [1952].

⁹⁾ Diplomarbeit W. GOLTZSCHE, Techn. Hochschule München 1959.

¹⁰⁾ A. MICHAEL und O. ECKSTEIN, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 50 [1905].

¹¹⁾ W. R. GILKERSON, W. I. ARGENSINGER und W. E. MCEWEN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 41 [1954].

Während Indol bzw. Cyanessigester und Benzoylchlorid mit 4-Methyl-chinolin kristallisierte Addukte bilden, erfolgt mit 2-Methyl-chinolin keine Umsetzung. Dies



spricht dafür, daß das Chinolin das nucleophile Agens in der 2-Stellung aufnimmt zu 1.2-Dihydro-chinolin-Derivaten. Dies stimmt mit allen beschriebenen Befunden überein, nach denen Chinolin bevorzugt in der 2-Stellung angegriffen wird^{8,14,15}.

Chinolin und Benzoylchlorid bilden auch mit einigen anderen CH-aciden Reagenzien, wie Acetylaceton, Malonester, Malodinitril und Benzylcyanid im Versuchsteil aufgeführte kristallisierte Verbindungen.

Im Falle des Malonester-Adduktes (V) haben wir bewiesen, daß hier die 4-Stellung des Chinolins in Reaktion getreten ist:

V läßt sich zum Tetrahydrochinolin-Derivat hydrieren und durch saure Verseifung in Tetrahydrochinolyl-(4)-essigsäure überführen. Durch Erhitzen mit Schwefel erhält man schließlich 4-Methyl-chinolin.

Aus Chinolin, Benzoylchlorid und folgenden Stoffen erhielten wir keine Dihydrochinolin-Additionsprodukte: Gramin, *N*-Acetyl-tryptophan, Inden, Fluoren, Dihydroresorcin, Acetessigester und Methyläthylketon.

Eine Dehydrierung von IV zum aromatischen Indolylchinolin (VI) gelang nicht; auch die Methode von A. KAUFMANN und P. DÄNDLICHER¹⁶) durch Umsetzung mit PCl_5 führte nur zu Verharzung.

REAKTIONEN MIT *N*-ACYL-SALZEN ANDERER BASEN

Die Reaktionen von Isochinolin und Benzoylchlorid mit CH-aciden Verbindungen zu kristallisierten 1.2-Dihydro-isochinolin-Addukten gelingen oft noch leichter, schneller und in besserer Ausbeute als die entsprechenden Umsetzungen mit Chinolin. Auch hier wird vorteilhaft in Benzol gearbeitet. Der nucleophile Angriff erfolgt beim Isochinolin ausschließlich in der 1-Stellung. Bei Aufnahme in 3-Stellung müßte sich eine energetisch viel ungünstigere chinoide Struktur ausbilden.

Wie die analogen Dihydropyridin und -chinolin-Derivate sind die Dihydroisochinolin-Verbindungen gegen Laugen und Säuren unbeständig.

Mit Acridin bzw. 7.8-Benzo-chinolin, Benzoylchlorid und Indol oder Cyanessigester mißlingt die Umsetzung.

UMSETZUNG VON *N*-METHYL-CHINOLINIUMJODID MIT INDOL

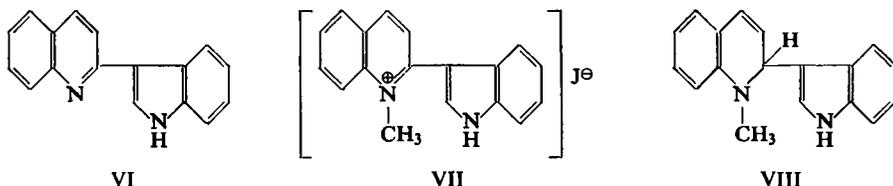
Um zum Indolylchinolin (VI) zu gelangen, wurde versucht, Indol mit *N*-Methylchinoliniumjodid umzusetzen. Der Reaktionsmechanismus ist hier aber ein ganz

¹⁴) A. REISSERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1603, 3415 [1905].

¹⁵) P. E. WRIGHT und W. E. MCEWEN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4540 [1954].

¹⁶) Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 2924 [1913].

anderer. Während bei den *N*-Acyl-cyclimmoniumsalzen die Verringerung der Elektronendichte in bestimmten Positionen von entscheidender Bedeutung ist, muß man annehmen, daß die Reaktion bei *N*-Alkyl-chinolinium-Salzen über eine Pseudobase verläuft. Tatsächlich tritt erst nach Zugabe von Alkoholat eine Umsetzung ein. Das Reaktionsgemisch färbt sich tiefrot, und es scheiden sich dunkle Schmieren ab. Aus den Schmieren können goldgelbe Nadeln isoliert werden, die unter Zersetzung um 285° schmelzen, sich in heißem Wasser und Alkohol lösen und in nichtpolaren Lösungsmitteln völlig unlöslich sind. Eigenschaften und Elementaranalyse sprechen für die Konstitution VII.



Dieses Ergebnis ist sehr merkwürdig, da 1 Mol. Natriumalkoholat auf je 1 Mol. Indol und Chinolinium-Salz verwendet wurde. Nach A. KAUFMANN¹⁷⁾ müßte die Verbindung VIII entstanden sein. Zu VII käme man dann erst durch Oxydation von VIII mit Jod^{18,19)}. Wenn die Konstitution VII tatsächlich für unser Reaktionsprodukt zutrifft, muß bei der thermischen Zersetzung im Hochvakuum Methyljodid abgespalten werden und VI entstehen. Tatsächlich geht bei ca. 260°/10⁻² Torr ein gelbes, zähes, jodfreies Öl über, das in der Kälte erstarrt. Es läßt sich aus verdünntem Äthanol oder aus Benzol kristallisieren, gibt ein Pikrat vom Schmp. 245° und löst sich mit tiefgelber Farbe in Säure. Die Ehrlich-Reaktion ist negativ. Das UV-Spektrum von VI ist dem des Indolylpyridins sehr ähnlich. Die Konstitution von VI bildet den Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir auch an dieser Stelle für eine Sachbeihilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *1-Benzoyl-4-[indolyl-(3)]-1,4-dihydro-pyridin (I)*²⁰⁾: 2.34 g Indol (0.02 Mol) wurden, in 40 ccm Pyridin (0.5 Mol) gelöst, unter Umschütteln mit 2.81 g Benzoylchlorid (0.02 Mol) versetzt, wobei eine geringe Erwärmung auftrat. Anschließend wurde das Gemisch 1 Stde. stehengelassen, wobei sich Pyridin-hydrochlorid ausschied. Dann wurde mit Wasser und 2n HCl zersetzt, mit Äther ausgezogen, die Ätherphase eingeengt und der Rückstand mit wenig Äthanol aufgenommen. Über Nacht schied sich eine krist. Substanz vom Schmp. 127° ab, die aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wurde. Ausb. 3.17 g (52.5%).

1-Benzoyl-4-[indolyl-(3)]-piperidin: 1.5 g I wurden in 100 ccm Äthanol gelöst, mit 0.1 g Platindioxyd nach ADAMS versetzt und in einer Schüttelapparatur bei normaler Temperatur hydriert. Nach 4 Stdn. war die ber. Menge Wasserstoff aufgenommen. Das Gemisch wurde

¹⁷⁾ Friedländer 10, 1317 [1910—1912].

¹⁸⁾ A. KAUFMANN und H. PEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 1805 [1912].

¹⁹⁾ A. KAUFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 116 [1918].

²⁰⁾ Dissertat. H. DEUBEL, Techn. Hochschule München 1958.

Tab. 1. Zur Umsetzung verwendete Komponenten

	Base	Säurechlorid	CH-acide Verbindung	Lösungsmittel	Reakt.-Zeit
1.	Pyridin	Benzoyl-	Indol	überschüss. Pyridin	12 Stdn.
2.	Pyridin	Acetyl-	Indol ⁹⁾	überschüss. Pyridin	15 Stdn.
3.	Chinolin	Benzoyl-	Indol	Benzol	15 Stdn.
4.	Chinolin	Benzoyl-	2-Methyl-indol ⁹⁾	überschüss. Chinolin	2 Tage
5.	Chinolin	Benzoyl-	3-Methyl-indol ⁹⁾	überschüss. Chinolin	2 Tage
6.	Chinolin	Benzoyl-	Cyanessigester ⁹⁾	überschüss. Chinolin	1 Tag
7.	Chinolin	Acetyl-	Cyanessigester ⁹⁾	überschüss. Chinolin	2 Tage
8.	Chinolin	Propionyl-	Cyanessigester ⁹⁾	überschüss. Chinolin	2 Tage
9.	Chinolin	Tosyl-	Indol	Benzol	3 Tage
10.	Chinolin	Acetyl-	Indol	Benzol	3 Tage
11.	Chinolin	2.4-Dinitro- benzoyl-	Indol	Benzol	15 Stdn.
12.	Chinolin	Benzoyl-	Malodinitril	Benzol	1 Tag
13.	Chinolin	Benzoyl-	Benzylcyanid	Benzol	1 Monat
14.	Chinolin	Benzoyl-	Acetylaceton	überschüss. Chinolin	3 Tage
15.	Chinolin	Benzoyl-	Malonester	überschüss. Chinolin	3 Monate
16.	Lepidin	Benzoyl-	Cyanessigester ⁹⁾	überschüss. Chinolin	1 Tag
17.	Lepidin	Benzoyl-	Indol	Benzol	12 Stdn.
18.	Isochinolin	Benzoyl-	Cyanessigester ⁹⁾	Isochinolin	1 Tag
19.	Isochinolin	Benzoyl-	Indol	Benzol	1 Tag
20.	Isochinolin	Benzoyl-	3-Methyl-indol	Benzol	1 Tag
21.	Isochinolin	Benzoyl-	2-Methyl-indol	Benzol	1 Tag
22.	Isochinolin	Benzoyl-	Malonester	Isochinolin	1 Tag
23.	Phenanthridin	Benzoyl-	Indol	Benzol	1 Tag

Tab. 2. Gemäß Tab. 1 dargestellte Dihydroverbindungen

	Dihydroverbindung	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten		Schmp. Ausb.
			Ber.	Gef.	
1.	1-Benzoyl-4-[indolyl-(3)]-1.4-dihydro- pyridin	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O (300.3)	C	79.96 79.76	127°
			H	5.37 5.49	52.5%
			N	9.33 9.59	
2.	1-Acetyl-4-[indolyl-(3)]-1.4-dihydro- pyridin	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O (238.2)	C	75.61 76.10	155°
			H	5.92 5.37	15.5%
			N	11.76 11.33	
3.	1-Benzoyl-2-[indolyl-(3)]-1.2-dihydro- chinolin	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O (350.4)	C	82.26 82.14	201°
			H	5.18 5.40	58%
			N	7.98 7.85	
4.	1-Benzoyl-2-[2-methyl-indolyl-(3)]- 1.2-dihydro-chinolin	C ₂₅ H ₂₀ N ₂ O (364.4)	C	82.39 82.23	202°
			H	5.53 5.55	62%
			N	7.69 7.46	
5.	1-Benzoyl-2-[3-methyl-indolyl-(2)]- 1.2-dihydro-chinolin	C ₂₅ H ₂₀ N ₂ O (364.4)	C	82.39 82.29	233°
			H	5.53 5.60	23%
			N	7.69 7.46	
6.	1-Benzoyl-2-[cyan-carbomethoxy-methyl]- 1.2-dihydro-chinolin	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₃ (332.3)	C	72.27 72.12	172°
			H	4.85 5.00	18%
			N	8.43 8.38	
7.	1-Acetyl-2-[cyan-carbomethoxy-methyl]- 1.2-dihydro-chinolin	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃ (270.3)	C	66.65 66.53	192°
			H	5.22 5.26	3%
			N	10.37 10.44	
8.	1-Propionyl-2-[cyan-carbomethoxy- methyl]-1.2-dihydro-chinolin	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃ (284.3)	C	67.59 67.46	169°
			H	5.67 5.91	3%
			N	9.85 9.53	
9.	1-Tosyl-2-[indolyl-(3)]-1.2-dihydro- chinolin	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ S (400.5)	C	71.98 71.88	198°
			H	5.03 5.25	44%
			N	6.97 6.53	

Tab. 2 (Fortsetzung)

	Dihydroverbindung	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten		Schmp. Ausb.
			Ber.	Gef.	
10.	1-Acetyl-2-[indolyl-(3)]-1.2-dihydro-chinolin	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O (288.3)	C 79.14 H 5.60 N 9.72	78.77 5.41 9.73	193° 56%
11.	1-[2.4-Dinitro-benzoyl]-2-[indolyl-(3)]-1.2-dihydro-chinolin	C ₂₄ H ₁₆ N ₄ O ₅ (440.4)	C 65.45 H 3.66 N 12.72	65.51 3.70 12.76	248° 47%
12.	1-Benzoyl-2-dicyanmethyl-1.2-dihydro-chinolin	C ₁₉ H ₁₃ N ₃ O (299.3)	C 76.24 H 4.38 N 14.04	75.97 4.50 13.92	191° 19%
13.	1-Benzoyl-2-[α-cyan-benzyl]-1.2-dihydro-chinolin	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O (350.4)	C 82.26 H 5.18 N 8.00	82.44 5.29 7.71	192° 14%
14.	1-Benzoyl-2-[diacetyl-methyl]-1.2-dihydro-chinolin	C ₂₁ H ₁₉ NO ₃ (333.4)	C 75.66 H 5.75 N 4.20	75.49 5.73 4.14	138° 58%
15.	1-Benzoyl-4-[dicarbäthoxy-methyl]-1.2-dihydro-chinolin	C ₂₃ H ₂₃ NO ₅ (393.4)	C 70.21 H 5.89 N 3.56	70.28 5.93 3.47	117° 18%
16.	1-Benzoyl-2-[cyan-carbomethoxy-methyl]-1.2-dihydro-lepidin	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ₃ (346.4)	C 72.82 H 5.24 N 8.09	72.85 5.34 7.76	134° 9%
17.	1-Benzoyl-2-[indolyl-(3)]-1.2-dihydro-lepidin	C ₂₅ H ₂₀ N ₂ O (364.4)	C 82.40 H 5.53 N 7.70	82.56 5.56 8.05	239° 45%
18.	2-Benzoyl-1-[cyan-carbomethoxy-methyl]-1.2-dihydro-isochinolin	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₃ (332.3)	C 72.27 H 4.85 N 8.43	72.47 4.63 8.32	115° 43%
19.	2-Benzoyl-1-[indolyl-(3)]-1.2-dihydro-isochinolin	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O (350.4)	C 82.26 H 5.18 N 7.98	82.05 5.36 7.97	228° 82%
20.	2-Benzoyl-1-[3-methyl-indolyl-(2)]-1.2-dihydro-isochinolin	C ₂₅ H ₂₀ N ₂ O (364.4)	C 82.39 H 5.53 N 7.69	82.02 5.80 7.43	197° 21%
21.	2-Benzoyl-1-[2-methyl-indolyl-(3)]-1.2-dihydro-isochinolin	C ₂₅ H ₂₀ N ₂ O (364.4)	C 82.39 H 5.53 N 7.69	81.93 5.61 7.28	193° 48%
22.	2-Benzoyl-1-[dicarbäthoxy-methyl]-1.2-dihydro-isochinolin	C ₂₃ H ₂₃ NO ₅ (393.4)	C 70.21 H 5.89 N 3.56	70.41 5.88 3.49	87° 37%
23.	10-Benzoyl-9-[indolyl-(3)]-9.10-dihydro-phenanthridin	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O (400.5)	C 83.98 H 5.03 N 7.00	83.93 5.01 7.04	209° 67%

erwärmt, um das z. T. bereits auskristallisierte 1-Benzoyl-4-[indolyl-(3)]-piperidin wieder zu lösen, dann wurde vom Platin abfiltriert und zur Kristallisation gebracht. Ausb. 1.3 g (86%), Schmp. 220—222°.

C₂₀H₂₀N₂O (304.4) Ber. C 78.92 H 6.62 N 9.20 Gef. C 78.83 H 6.68 N 9.35

Farbstoff III aus Pyridin, Cyanessigester und Benzoylchlorid: Der Lösung von 9.9 g Cyanessigsäure-methylester (0.1 Mol) in 24 ccm Pyridin (0.3 Mol) ließ man unter Rühren langsam 14 g Benzoylchlorid (0.1 Mol) zutropfen. Das Gemisch färbte sich dabei dunkel und erwärmte sich stark. Nach kurzer Zeit erstarrte das Ganze zu einem dicken Brei. Nach 3 Tagen wurde mit Äther und 2n HCl verrührt, abgesaugt und mit Äther sowie 2n HCl gründlich gewaschen. Nach dem Trocknen verblieben 13.2 g (72.5 %) einer ockerfarbigen, kristallinen Substanz.

Zum Umkristallisieren wurde in heißem Pyridin gelöst und der filtrierten Lösung vorsichtig heißes Methanol zugesetzt. *III* kristallisierte dabei in orangeroten Prismen aus. Zers.-P. ca. 200°.

$C_{20}H_{17}N_3O_4$ (363.4) Ber. C 66.11 H 4.72 N 11.57 Gef. C 65.81 H 4.75 N 11.40

Thermische Zersetzung von III: Beim Erhitzen auf 190° i. Hochvak. trat unter Verkohlung Zersetzung ein. Es sublimierte eine farblose Substanz vom Schmp. 182°, die als β -Imino- β -phenyl- α -cyan-propionsäure-methylester identifiziert wurde.

1-Benzoyl-2-[indolyl-(3)]-1.2-dihydro-chinolin (IV): Der Lösung von 5.85 g *Indol* (0.05 Mol) und 15 ccm *Chinolin* (0.115 Mol) in 20 ccm Benzol setzte man unter Rühren langsam 7 g *Benzoylchlorid* (0.05 Mol) in 20 ccm Benzol zu. Innerhalb kurzer Zeit erstarrte das Gemisch zu einem dicken Brei. Nach 15 Stdn. wurde scharf abgesaugt, mit Äther, verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und aus verdünntem Äthanol umkristallisiert. Ausb. 10.1 g (58%). Schmp. 201°.

Die *Hydrierung von IV*, analog wie bei I durchgeführt, lieferte *1-Benzoyl-2-[indolyl-(3)]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin* vom Schmp. 173°.

Folgende Dihydrochinolin-Addukte der Tab. 2 wurden ebenfalls zu den entsprechenden Tetrahydrochinolin-Derivaten hydriert: 5. (Schmp. 221°), 10. (Schmp. 168°), 14. (Schmp. 148°) und 15. (Schmp. 95°).

1-Benzoyl-4-[dicarbäthoxy-methyl]-1.2-dihydro-chinolin (V): Das Gemisch von 16 g *Malonester* (0.1 Mol), 39 ccm *Chinolin* (0.3 Mol) und 14 g *Benzoylchlorid* (0.1 Mol) wurde 5 Stdn. kräftig gerührt und dann stehengelassen. Nach 3 Monaten wurde das breiige Reaktionsgemisch mit Wasser und verd. Salzsäure zersetzt und abgesaugt. Der farblose, kristalline Rückstand wurde getrocknet (7 g = 17.8%) und aus wenig Äthanol umkristallisiert. Schmp. 117°.

1-Benzoyl-4-[dicarbäthoxy-methyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin: 3.9 g *V* wurden, in 150 ccm Äthanol gelöst, mit 0.1 g Platindioxyd hydriert. Nach 2 Stdn. war die Wasserstoffaufnahme beendet. Ausb. 3.4 g (87%). Schmp. 94–95°.

$C_{23}H_{25}NO_5$ (395.4) Ber. C 69.86 H 6.37 N 3.54 Gef. C 70.08 H 6.30 N 3.53

1.2.3.4-Tetrahydro-chinolyl-(4)-essigsäure: 3 g des Hydrierungsproduktes wurden mit 60 ccm 30-proz. Schwefelsäure 6 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wurde von der abgeschiedenen Benzoesäure (0.8 g = 86%) abgesaugt, neutralisiert und 5mal mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung hinterließ ein zähes, gelbes Öl (1.1 g), das bei 0.8 Torr mehrmals destilliert wurde, Schmp. 185°.

$C_{11}H_{13}NO_2$ (191.2) Ber. C 69.09 H 6.85 N 7.32 Gef. C 69.01 H 6.90 N 7.28

Dehydrierung mit Schwefel: In einem Reagenzglas wurde die Tetrahydrochinolylessigsäure mit Schwefelpulver 20 Min. im Ölbad auf 220° erhitzt. Dabei schäumte das Gemisch stark auf. Nach dem Erkalten wurde mit 2*n* HCl verrührt, filtriert, das Filtrat alkalisch gemacht und 3mal mit Äther extrahiert. Der Äther wurde verdampft, der geringe Rückstand mit Äthanol aufgenommen und mit äthanol. Pikrinsäurelösung versetzt. Es bildete sich gelbes *Lepidinpikrat* vom Schmp. und Misch-Schmp. 207°.

1-Methyl-2-[indolyl-(3)]-chinoliniumjodid (VII): 27.1 g *1-Methyl-chinoliniumjodid* (0.1 Mol) und 11.7 g *Indol* (0.1 Mol) wurden in 200 ccm Methanol gelöst. Unter Rühren setzte man langsam eine Lösung von 2.3 g Natrium (0.1 Mol) in 100 ccm Methanol zu und erwärmte anschließend noch 3 Stdn. auf dem Wasserbad, wobei sich das Reaktionsgemisch bald dunkelrot färbte. Beim Stehenlassen in der Kälte schieden sich dunkle Schmierer ab. Ein Teil des Methanols wurde abdestilliert, sodann mit Essigsäure neutralisiert. Die rote Lösung wurde von dem dunklen, zähen Teer abgegossen und kühl gestellt. Nach einiger Zeit saugte man ab, kochte

den gelben, kristallinen, von dunklen Schmierern durchsetzten Niederschlag mit wenig Pyridin aus und saugte nach dem Erkalten erneut ab; so wurden 3.8 g gelber Nadeln gewonnen. Aus dem zähen Teer wurden durch Auskochen mit Pyridin nochmals 1.5 g *VII* isoliert. Umkristallisiert wurde aus verdünntem Äthanol. Zers.-P. ca. 285°. Ausb. 5.3 g (13.7%). Unlöslich in Benzol und Äther, etwas löslich in Chloroform, löslich in heißem Wasser und in heißem Äthanol. Die äthanol. Lösung gibt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Silberjodid.

$C_{18}H_{15}N_2J$ (372.2) Ber. C 56.01 H 3.92 N 7.26 Gef. C 55.92 H 3.86 N 7.13

2-[Indolyl-(3)]-chinolin (VI): 2.75 g *VII* wurden auf vier ausgezogene Reagenzgläser verteilt, mit etwas Glaswolle überschichtet und i. Hochvak. in einem Aluminiumblock erhitzt. Bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr ging zwischen 250 und 270° ein gelbes Öl über, das in der Kälte erstarrte. In der Kühlfalle war *Methyljodid* nachweisbar. Die abgeschnittenen, zertrümmerten Reagenzgläser wurden mehrmals mit Methanol extrahiert, die methanol. Extrakte eingengt, mit einigen ccm 2*n* NaOH versetzt, nach 3 Stdn. abgesaugt und getrocknet. Ausb. 1.6 g (91.5%) *VI*. Aus verd. Äthanol blaßgelbe Blättchen, die bei 120° schmelzen, wieder fest werden, um dann bei 180° erneut zu schmelzen.

$C_{17}H_{12}N_2$ (244.3) Ber. C 83.58 H 4.96 N 11.47 Gef. C 83.30 H 5.19 N 11.17

Pikrat: Schmp. 245°.

$C_{17}H_{12}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (473.4) Ber. C 58.35 H 3.20 N 14.80 Gef. C 58.49 H 3.43 N 14.70
