

Charoon Ruangsiyanand, Hans-Joachim Rimek und Felix Zymalkowski

Enamine cyclischer 1,3-Diketone als Ausgangsstoffe für Pyridinringsynthesen

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bonn

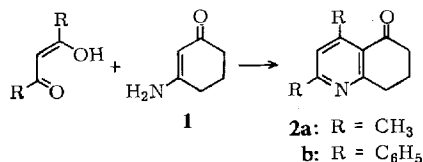
(Eingegangen am 11. März 1970)

Für das bisher unbekannte 1-Amino-cyclopenten-(1)-on-(3) (**5**) wird eine ergiebige Synthese beschrieben. Kondensation von **5** mit 1,3-Dicarbonylverbindungen führt zu Pyridinderivaten, wobei die Ausbeuten i. a. geringer sind als beim homologen 1-Amino-cyclohexen-(1)-on-(3) (**1**).

Enamines of Cyclic 1,3-Diketones as Starting Materials for Pyridine Ring Syntheses

1-Aminocyclopent-1-en-3-one (**5**), the primary enamine of cyclopentane-1,3-dione, has been synthesized for the first time. **5** reacts with 1,3-dicarbonyl compounds to form pyridine derivatives in yields which are generally lower than those obtained with the homologous 1-amino-cyclohex-1-en-3-one (**1**).

Aus dem Enamin **1** des Cyclohexandions-(1,3) und Propinal entsteht in 57proz. Ausbeute 5-Aza-tetralon¹⁾. Wird das Propinal durch Acetylaceton oder Dibenzoylmethan ersetzt, bilden sich in 6- und 8-Stellung disubstituierte Derivate des 5-Aza-tetralons (**2a**, **b**).



Verbindungen dieser Art sind Ausgangsstoffe für die Synthese von biologisch interessanten Stickstoffverbindungen wie z. B. Azasteroiden²⁾. In der vorliegenden Untersuchung sollte geprüft werden, ob sich die geschilderten Reaktionen auf das bisher unbekannte Enamin **5** des Cyclopentandions-(1,3) (**3**) übertragen lassen. Des weiteren war von Interesse, welchen Verlauf die Reaktionen nehmen, wenn die Enamine **1** und **5** mit unsymmetrischen β -Diketonen kondensiert werden, wobei jeweils zwei verschiedene Reaktionsprodukte denkbar sind.

Die aus der Literatur bekannten Methoden zur Herstellung von **3** sind umständlich oder unergiebig³⁻⁶⁾. Wir erhielten dieses Diketon in 200 g-Ansätzen fast quantitativ

¹⁾ F. Zymalkowski und H.-J. Rimek, Arch. Pharmaz. **294**, 759 (1961).

²⁾ M. A. T. Sluyter, U. K. Pandit, W. N. Speckamp und H. O. Huisman, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 87.

³⁾ J. H. Booth, R. G. Wilkinson, S. Kurshner und J. H. Williams, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1782 (1953).

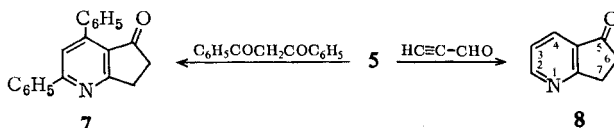
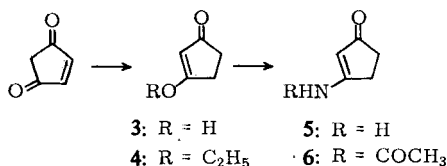
⁴⁾ A. Roedig und H. Ziegler, Chem. Ber. **94**, 1800 (1961).

⁵⁾ C. H. DePuy und E. F. Zaweski, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4920 (1959).

⁶⁾ J. R. Beckwith und L. P. Hager, J. org. Chemistry **26**, 5206 (1961).

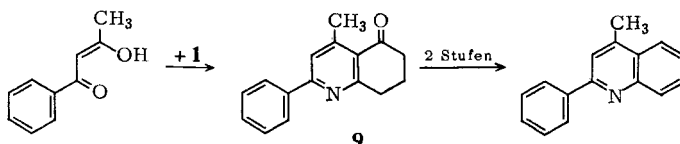
durch katalytische Hydrierung des leicht zugänglichen Cyclopenten-(1)-dions-(3.5) mit Raney-Nickel, dessen Aktivität abgeschwächt war. *Grens* und *Vanags*⁷⁾, die im Prinzip denselben Weg beschritten, inaktivierten mit Kaliumjodid und erreichten bei Milligramm-Ansätzen Ausbeuten von 74%.

Der ertragreichste Weg zum Enamin **5** von **3** führt über den Enoläther **4**, der nach einem von *Grewe*⁸⁾ in der Cyclohexanreihe angewendeten Verfahren mit 70–80% Ausbeute anfällt. Die Umwandlung dieses Enoläthers in das Enamin **5** gelingt mit 97% Ausbeute, wenn man eine Lösung von **4** in Äthanol bei -20° mit Ammoniak sättigt und dann 17 Std. im Autoklaven auf 130° erhitzt. **5** bildet ein gut kristallisierendes *N*-Acetylderivat (**6**). Bei direkter Umsetzung von **3** mit Ammoniak bilden sich nur sehr geringe Mengen **5**, weil wegen der hohen Acidität von **3** (pK_a 4.5) die Salzbildung vorherrscht. Aus demselben Grund verhält sich der Enoläther **4** wie ein Ester und läßt sich mit guten Ausbeuten aminolysieren.



Die Kondensationen von **5** mit β -Diketonen oder Propinal verlaufen analog den Umsetzungen mit dem Enamin **1** und ergeben z. B. **7** und **8**. Lediglich die Ausbeuten sind schlechter, weil trotz vielfacher Variationen der Versuchsbedingungen Zersetzungen nicht verhindert werden konnten.

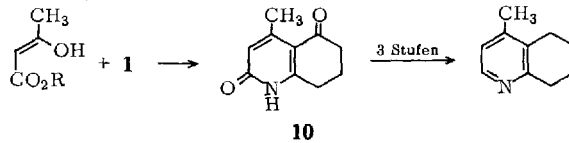
Aus **1** und Benzoylacetone entsteht eine Verbindung, die durch Reduktion nach *Huang-Minlon* und anschließende Aromatisierung in das bekannte 4-Methyl-2-phenylchinolin verwandelt wird und deshalb die Struktur **9** haben muß.



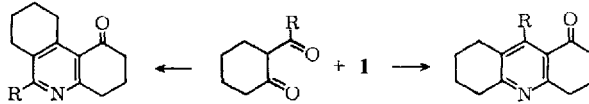
Das Umsetzungsprodukt des Enamins **1** mit Acetessigestere führt zu einer Substanz, aus der über 2 Zwischenstufen 4-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin erhalten wird, was nur mit der Struktur **10** vereinbar ist.

⁷⁾ *E. Grens* und *G. Vanags*, Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis **1961**, 65; C. A. **56**, 4632 (1962).

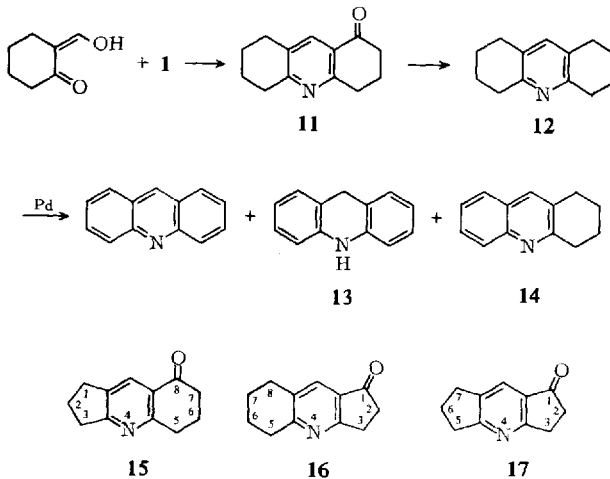
⁸⁾ *R. Grewe*, *E. Nolte* und *R. Rotzoll*, Chem. Ber. **89**, 600 (1956).



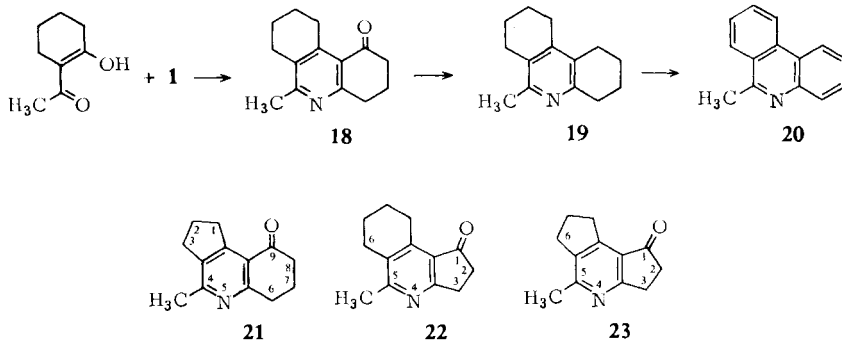
Werden cyclische β -Dicarbonylverbindungen eingesetzt, müssen tricyclische Systeme entstehen, die linear oder angular verknüpft sein können.



Welchen Verlauf die Reaktion tatsächlich nimmt, hängt von der Struktur der β -Dicarbonylverbindung ab. In den bisher untersuchten Fällen entstehen beim Einsatz von 1-Formyl-cyclanon-(2) linear verknüpfte Tricyclen, während die Umsetzung der Enamine **1** und **5** mit 1-Acetyl-cyclanon-(2) zu angularen Ringsystemen führt. So bildet sich z. B. aus **1** und 1-Formyl-cyclohexanon-(2) das partiell hydrierte Acridon **11**, dessen Struktur durch *Huang-Minlon*-Reduktion zur bekannten Verbindung **12** und anschließende Dehydrierung abgesichert wurde, bei der neben Acridin die ebenfalls bekannten Verbindungen **13** und **14** entstanden. In analoger Weise wurden die Verbindungen **15** bis **17** erhalten und in ihrer Struktur abgesichert.



Ein Gegenbeispiel ist das aus dem Enamin **1** und 1-Acetyl-cyclohexanon-(2) entstehende Kondensationsprodukt **18**, das wir durch Reduktion in Verbindung **19** und anschließende Dehydrierung in **20** überführen konnten. Beide Umwandlungsprodukte sind bekannt und unterscheiden sich in ihren physikalischen Daten eindeutig von den isomeren Verbindungen mit linearer Ringverknüpfung. Nach demselben Schema wurden die Verbindungen **21** bis **23** synthetisiert.



Bemerkenswert ist, daß bei den Kondensationsreaktionen keine Gemische entstehen, sondern das linear bzw. angular anellierte Keton jeweils als einziges Reaktionsprodukt isoliert wird. Rein formal ließe sich dieser Befund darauf zurückführen, daß bei der Enolisierung von 1-Formyl-cyclanon-(2) eine semicyclische Doppelbindung entsteht, bei der von 1-Acetyl-cyclanon-(2) dagegen eine endocyclische. Wir kennen jedoch bisher keinerlei Anhaltspunkte, die solche Unterschiede im Enolisierungsverhalten erwarten ließen, wissen dagegen, daß bei ganz ähnlichen Reaktionen Umaminierungen zu überraschenden Reaktionsergebnissen geführt haben⁹⁾.

Dem *Fonds der Chemie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung der Arbeit durch Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Cyclopentandion-(1.3) (**3**): 196 g (2 Mol) *Cyclopenten-(1)-dion-(3.5)*¹⁰⁾ werden in 2500 ccm Methanol mit ca. 35 g schwach aktivem *Raney-Nickel* unter Eiswasserkühlung bei Normaldruck hydriert. Nach Aufnahme der berechneten *Wasserstoff*-Menge fällt die Absorptiongeschwindigkeit auf 1/10 oder weniger des Anfangswerts. Die Hydrierung wird hier abgebrochen, der Katalysator abgetrennt und die Lösung bei Raumtemp. i. Vak. bis zur Trockne verdampft. Der farblose bis hellgelbe Rückstand kann direkt zur Enolätherbildung weiterverarbeitet werden. Die Ausb. ist fast quantitativ (Titration mit NaOH). Umkristallisation durch Lösen in möglichst wenig Methanol bei 30° und Abkühlen auf -25°. Ausb. an reinem *Diketon* 75%, Schmp. 150–152°.

Die Aktivität des *Raney-Nickels* kann durch Zusatz von 1% Kaliumjodid genügend abgeschwächt werden. Besser ist künstliche Alterung durch Aufbewahrung unter Methanol (mindestens 3 Tage).

1-Äthoxy-cyclopenten-(1)-on-(3) (**4**): 39.2 g rohes *Cyclopentandion 3* werden mit 60 ccm *Äthanol*, 300 ccm Benzol und 1.4 g *p-Toluolsulfonsäure* bis zur Beendigung der Reaktion am Wasserabscheider erhitzt (5–6 Stdn.). Man läßt abkühlen, schüttelt möglichst schnell mit 140 ccm gesättigter NaHCO₃-Lösung aus, um die *p-Toluolsulfonsäure* und nicht-umgesetztes *Diketon* zu entfernen, trocknet die organische Phase über Na₂SO₄ oder K₂CO₃ und destilliert. Sdp.₁₅ 112–113°, n_D²⁰ 1.4982, Ausb. 70–80%. Der *Enoläther* wird durch Wasser schnell hydrolysiert.

⁹⁾ F. Zymalkowski und P. Messinger, Arch. Pharmaz. **300**, 168 (1967); H. Henecka, Chem. Ber. **82**, 41 (1949).

¹⁰⁾ Org. Syntheses **42**, 36 (1962).

1-Amino-cyclopenten-(1)-on-(3) (5): 270 ccm absol. Äthanol werden bei -15° mit NH_3 gesättigt und in einem auf -20° vorgekühlten Autoklaven mit 30 g 4 versetzt. Dann wird 17 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach Abdestillieren des Alkohols hinterbleibt das *Enamin* als fast farbloser kristalliner Rückstand in nahezu quantitativer Ausbeute. Aus wenig Methanol Schmp. $235-237^{\circ}$, ab 180° Sublimation.

C_5H_7NO (97.1) Ber. C 61.84 H 7.27 N 14.42 Gef. C 61.65 H 7.32 N 14.49

1-Acetamino-cyclopenten-(1)-on-(3) (6): 0.5 g 5 werden in 5 ccm *Acetanhydrid* etwa 2 Min. zum Sieden erhitzt. Die erhaltene dunkelbraune Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Wasser unter Zusatz von Kohle umkristallisiert. Schmp. 220° ; Ausb. quantitativ.

$C_7H_9NO_2$ (139.1) Ber. C 60.41 H 6.51 N 10.06 Gef. C 60.26 H 6.37 N 9.93

5-Oxo-6,7-dihydro-5H-1-pyridin („4-Aza-indanon-(1)“) (8): Zu 4.85 g (0.05 Mol) 5, in 35 ccm Dimethylformamid suspendiert, werden unter Rühren 2.7 g (0.05 Mol) *Propinal* getropft. Man hält 1 Stde. auf 100° , destilliert i. Wasserstrahlvak. den größten Teil des Lösungsmittels ab und erhöht dann die Badtemp. bis 160° . Nach Wasser und restlichem Dimethylformamid geht 8 als gelbes Öl über. Zum Schluß erhöht man die Badtemp. bis 270° , um den Rest aus dem zurückbleibenden schwarzen Teer überzutreiben.

Zur Reinigung wird in verd. Salzsäure gelöst, ausgeäthert, die wäßr. Phase alkalisiert und wieder mit Äther extrahiert. Die getrocknete Ätherphase wird i. Vak. destilliert (Sdp.₁₂ ca. 130°) und das langsam erstarrende Destillat aus Benzol oder Äther umkristallisiert. Schmp. $57-59^{\circ}$; Ausb. 1.89 g (28%). Die farblosen Kristalle färben sich an der Luft grün. Aus nicht bekannten Gründen lag die erhaltene Ausb. gelegentlich erheblich niedriger*).

C_8H_7NO (133.1) Ber. C 72.16 H 5.30 N 10.52 Gef. C 71.96 H 5.20 N 10.49

5-Oxo-2,4-dimethyl-6,7-dihydro-5H-1-pyridin: 2.4 g (25 mMol) 5 und 5.0 g (50 mMol) *Acetylaceton* werden im Ölbad 1 Stde. auf 70° , dann 1 Stde. ansteigend bis 150° und schließlich 9 Stdn. auf $160-170^{\circ}$ (Bad) erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Acetylacetons wird mit Äther und Benzol mazeriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. $74-76^{\circ}$; Ausb. 1.5 g (37%).

$C_{10}H_{11}NO$ (161.2) Ber. C 74.51 H 6.88 N 8.69 O 9.93
Gef. C 74.69 H 6.64 N 8.87 O 9.90

1-Oxo-2,3,5,6,7,8-hexahydro-1H-cyclopenta[b]chinolin (16): 3.23 g (33 mMol) 5 werden mit 8.32 g (66 mMol) *1-Hydroxymethylen-cyclohexanon-(2)* und 0.03 g *p-Toluolsulfonsäure* im Ölbad 4 Stdn. auf 110° , 6 Stdn. auf 140° und 4 Stdn. auf $160-180^{\circ}$ (Bad) erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in Benzol gelöst, mit 2n HCl extrahiert, der Extrakt alkalisiert und erneut mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung wird mit Wasser gewaschen, über K_2CO_3 getrocknet, eingedampft, die sirupartige rohe Base mit äthanolischer Salzsäure in das *Hydrochlorid* übergeführt, das, aus Äthanol/Äther umkristallisiert, bei $178-180^{\circ}$ schmilzt. Ausb. 15–20%.

$C_{12}H_{14}NOCl$ (223.7) Ber. C 64.42 H 6.30 Cl 15.84 N 6.26
Gef. C 64.13 H 6.18 Cl 16.20 N 6.18

Die aus dem Salz gewonnene Base kann aus Petroläther umkristallisiert werden. Schmp. $93.5-95.5^{\circ}$.

*) *Ann. b. d. Korr.* (5. 6. 1970): Reproduzierbarkeit wurde inzwischen erreicht durch Zusatz von *p-Toluolsulfonsäure* (1.4 g) vor Zutropfen des Propinals. Das erhaltene Produkt ist zudem reiner und verfärbt sich nicht mehr an der Luft. Schmp. $62-64^{\circ}$ (aus Petroläther).

1-Oxo-5-methyl-2.3.6.7.8.9-hexahydro-1H-cyclopenta[c]isochinolin (22): Darstellung aus **5** und *1-Acetyl-cyclohexanon-(2)* analog **16**. Ausb. 30%. Base: Schmp. 82.5–85° (aus Petroläther).

C₁₃H₁₅NO (201.3) Ber. C 77.57 H 7.51 N 6.95 Gef. C 77.60 H 7.44 N 6.82

Hydrochlorid: Schmp. 170–175° (aus Äthanol/Äther).

1-Oxo-5-methyl-1.2.3.6.7.8-hexahydro-dicyclopenta[b,d]pyridin (23): Darstellung analog **16** aus **5** und *1-Acetyl-cyclopentanon-(2)*. Ausb. 30%. Base: Schmp. 98–101° (aus Petroläther).

C₁₂H₁₃NO (187.2) Ber. C 76.97 H 6.99 N 7.48 Gef. C 76.94 H 6.74 N 7.56

1-Oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-acridin (11): Darstellung analog **16** aus **1** und *1-Hydroxy-methylen-cyclohexanon-(2)*. Ausb. 35%. Base: Schmp. 96–97° (aus Petroläther).

C₁₃H₁₅NO (201.3) Ber. C 77.57 H 7.51 N 6.95 Gef. C 77.74 H 7.54 N 6.88

Hydrochlorid: Schmp. 184–185° (aus Äthanol).

1-Oxo-6-methyl-1.2.3.4.7.8.9.10-octahydro-phenanthridin (18): Darstellung analog **16** aus **1** und *1-Acetyl-cyclohexanon-(2)*. Die Aufarbeitung erfolgte hier bei einem größeren Ansatz (37 g Enamin) durch Destillation i. Ölpumpenvakuum. Gegen 175°/0.1 Torr ging das *Keton* als dickflüssiges Öl über. Rohausb. 43%. Zur Entfernung nichtbasischer Stoffe wurde in 2*n* HCl gelöst und mehrfach ausgeäthert. Nach Alkalisieren der wäßrigen Phase wurde die abgeschiedene Base in Äther aufgenommen, die Ätherphase getrocknet und destilliert. Das reine *Keton* ging bei 172–176°/0.1 Torr über und erstarrte allmählich zu einer kristallinen Masse, die bei 43–45° schmolz.

Hydrochlorid: Schmp. 188–189° (aus Äthanol/Äther).

C₁₄H₁₈NO[Cl] (251.8) Ber. C 66.79 H 7.20 N 5.56 Gef. C 66.77 H 7.01 N 5.34

9-Oxo-4-methyl-2.3.6.7.8.9-hexahydro-1H-cyclopenta[c]chinolin (21): Darstellung analog **18** aus **1** und *1-Acetyl-cyclopentanon-(2)*. Sdp._{0.1} 145–150°; Schmp. 73.5–75°, Ausb. 35%.

C₁₃H₁₅NO (201.3) Ber. C 77.57 H 7.51 N 6.95 Gef. C 77.64 H 7.51 N 7.07

5-Oxo-2.4-diphenyl-6.7-dihydro-5H-1-pyridin (7): 4.85 g (0.05 Mol) **5**, 18.2 g (0.15 Mol) *Dibenzoylmethan* und 0.04 g *p-Toluolsulfonsäure* werden in 15 ccm Dimethylformamid 4 Stdn. auf 110°, 6 Stdn. auf 140° und 4 Stdn. auf 160–180° (Bad) erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erfolgt die weitere Aufarbeitung analog **16**. Ausb. 3.5 g (25%). Base: Schmp. 166–169° (aus Petroläther).

C₂₀H₁₅NO (285.3) Ber. C 84.18 H 5.29 N 4.90 Gef. C 84.34 H 5.53 N 5.00

Ebenso wurde *5-Oxo-2.4-diphenyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin* aus **1** dargestellt, Schmp. 111–112° (Lit.¹¹⁾; 111–112°).

5-Oxo-4-methyl-2-phenyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (9): Darstellung analog **7** aus **1** (0.05 Mol) und *Benzoylacetone* (0.05 Mol). Ausb. roh 45%, nach 3maliger Umkristallisation aus wenig Äther 21%. Schmp. 112–113.5°.

C₁₆H₁₅NO (237.3) Ber. C 80.98 H 6.37 N 5.90 Gef. C 80.86 H 6.26 N 5.79

1-Oxo-1.2.3.5.6.7-hexahydro-dicyclopenta[b,e]pyridin (17): Darstellung analog **7** aus 0.05 Mol **5** und 0.1 Mol *1-Hydroxymethylen-cyclopentanon-(2)*. Ausb. 25%. Base: Schmp. 71–72° (aus Petroläther).

C₁₁H₁₁NO (173.2) Ber. C 76.27 H 6.40 N 8.08 Gef. C 76.84 H 6.62 N 8.07

Hydrochlorid: Schmp. 149–152° (Zers.) (aus Äthanol/Äther).

¹¹⁾ B. M. Michailov, J. allg. Chem. (russ.) **7**, 2950 (1937), C. A. **32**, 5402 (1938).

8-Oxo-2.3.5.6.7.8-hexahydro-1H-cyclopenta[b]chinolin (15): Darstellung analog 7 aus 0.05 Mol 1 und 0.05 Mol 1-Hydroxymethylen-cyclopentanon-(2). Ausb. roh 50%, nach zweimaliger Umkristallisation aus Petroläther 33%, Schmp. 60–61°.

$C_{12}H_{13}NO$ (187.2) Ber. C 76.97 H 6.99 N 7.48 Gef. C 77.00 H 7.04 N 7.10

2-Hydroxy-5-oxo-4-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (10): 2.75 g (25 mMol) 1, 13.0 g (100 mMol) Acetessigester und 25 mg *p*-Toluolsulfonsäure werden im Ölbad innerhalb von 4–5 Stdn. langsam ansteigend auf 185–190° erwärmt und noch 3 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Nach Abdestillieren des überschüssigen Acetessigesters wird der Rückstand mit wenig Methanol erwärmt und nach dem Abkühlen abgesaugt. Aus Methanol Ausb. 3.0 g (35%), Schmp. 262–265°.

$C_{10}H_{11}NO_2$ (177.2) Ber. C 67.77 H 6.25 N 7.90 Gef. C 67.75 H 6.54 N 7.85

1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-acridin (12): 4.02 g (20 mMol) II werden zu einem Gemisch aus 2.7 g KOH, 2 ccm Hydrazinhydrat (ca. 100proz.) und 20 ccm Triäthylenglykol gegeben und im Ölbad zunächst 1 Stde. auf 80–90° (Hydrazonbildung), dann 1 weitere Stde. ansteigend bis 150° und 1 weitere Stde. bis 185° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 40 ccm Wasser verdünnt, ausgeäthert, die Ätherphase über K_2CO_3 getrocknet, eingedampft und der kristalline Rückstand (3.55 g) zweimal aus wenig Äther umkristallisiert. Ausb. 3.0 g (84%), Schmp. 69–71° (Lit.^{12,13}); 69° bzw. 73.5–74°.

Auf die gleiche Weise wurden dargestellt:

6-Methyl-1.2.3.4.7.8.9.10-octahydro-phenanthridin (19): Ausb. 90%, Schmp. 57° (aus Petroläther), Pikrat: Schmp. 132° (Lit.¹⁴): 134°.

2.3.5.6.7.8-Hexahydro-1H-cyclopenta[b]chinolin: Ausb. 90%, Sdp._{0,1} 129–135° (Lit.¹²): Sdp.₁₇ 160–161°, Hydrochlorid: Schmp. 89–90° (Lit.¹²): 91°, Pikrat: Schmp. 161–162° (Lit.¹²): 160°. Sowohl von 15 wie von 16 ausgehend wird dasselbe Produkt erhalten.

4-Methyl-2-phenyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin: Aus 9; Ausb. 92%, Sdp._{0,1} 135–137°, Schmp. 42–43°.

Dehydrierungen

1.0 g der zu dehydrierenden Substanz wird mit 1 g 10proz. Palladium/Kohle gemischt und 3–6 Stdn. auf 270–300° erhitzt. Nach dem Abkühlen extrahiert man nacheinander mit Äther, Benzol und Chloroform, filtriert alle Extrakte über eine Säule aus neutralem Aluminiumoxid, wäscht genügend nach und dampft die vereinigten Eluate zur Trockne. Der Rückstand wird dünnschichtchromatographisch auf seine Einheitlichkeit geprüft und gegebenenfalls mittels präparativer Dünnschichtchromatographie (oder auch gaschromatographisch bei einer Säulentemperatur von 200–240°) aufgetrennt.

19 ergab eine Base, die ein Pikrat vom Schmp. 233° (Lit.¹⁵): 233° lieferte. Die daraus zurückgewonnene Base schmolz bei 83–84° (Lit.¹⁵): 85°. Diese Schmelzpunkte sowie UV- und NMR-Spektren bewiesen die Struktur als 6-Methyl-phenanthridin (20).

Das Reduktionsprodukt von 9 ergab bei der Dehydrierung eine Base vom Schmp. 64–65° (aus Ligroin, Lit.¹⁶): 64–65°, deren UV-Spektrum die 2-Stellung des Phenylrings am Chinolinsystem bewies. Die Methylgruppe muß daher in Stellung 4 sitzen (Schmp. des 2-Methyl-4-phenyl-chinolins 98–99°).

¹²) J. v. Braun, A. Petzold und A. Schultheiss, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1348 (1923).

¹³) H. Adkins und H. L. Coonrad, J. Amer. chem. Soc. 63, 1563 (1941).

¹⁴) A. E. Tschitschibabin, Bull. Soc. chim. France 6, 522 (1939).

¹⁵) A. Pictet und A. Hubert, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 1184 (1896).

¹⁶) O. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 1037 (1886).

12 ergab neben *Acridin* (Schmp. 108–110°, Lit.¹⁷⁾: 110–111°) das *9.10-Dihydro-acridin* (**13**) (Schmp. 169–171°, Lit.¹⁸⁾: 169°) und das *1.2.3.4-Tetrahydro-acridin* (**14**) (Schmp. 50 bis 54°, Lit.¹⁹⁾: 53–54°). Die Struktur dieser drei Produkte wurde zusätzlich durch die UV- und NMR-Spektren bestätigt.

4-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin

a) 1.7 g **10** wurden mit 2 g $LiAlH_4$ in 250 ccm absol. Tetrahydrofuran 22 Stdn. gekocht. Nach vorsichtiger Zugabe von Wasser wurde mit *Salzsäure* angesäuert und zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit *NaOH* alkalisiert und mit Chloroform extrahiert. Der Eindampfrückstand der Chloroformphase wurde aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.25 g, Schmp. 246–248°.

b) 1.0 g des vorstehenden Produkts wurde mit 6 ccm $POCl_3$ im zugeschmolzenen Rohr 10 Stdn. auf 180° erhitzt. Anschließend wurde auf Eis gegossen und mit Chloroform extrahiert. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Na_2SO_4 wurde die Chloroformphase eingedampft und der Rückstand (0.7 g) aus viel Äther umkristallisiert. Ausb. 0.61 g, Schmp. 107–110°.

c) 339 mg vorstehender Verbindung wurden in 40 ccm Methanol und 10 ccm Wasser unter Zusatz von 330 mg Natriumacetat (wasserfrei gewogen) mit 400 mg $Pd/BaSO_4$ (5% Pd) bei Raumtemp. und Atmosphärendruck hydriert. Nach 3 Tagen waren 31.6 ccm H_2 absorbiert (ber. 41.5 ccm). Nach Abtrennung des Katalysators und Ansäuern mit 2*n* HCl wurde eingedampft, in Wasser aufgenommen, mit Äther ausgeschüttelt, alkalisiert und wieder mit Äther extrahiert. Aus der Ätherphase wurde eine Base isoliert, die ein *Hydrochlorid* vom Schmp. 210–212° (Lit.²⁰⁾: 203–204°) und ein *Pikrat* vom Schmp. 182–183° (Lit.²¹⁾: 182°) ergab und damit als *4-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin* identifiziert wurde. (2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin: Hydrochlorid Schmp. 164°, Pikrat Schmp. 154°).

17) O. Fischer und G. Körner, Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 102 (1884).

18) F. Ullmann und R. Maag, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2521 (1907).

19) M. Wilk, H. Schwab und J. Rochlitz, Liebigs Ann. Chem. **698**, 149 (1966).

20) J. v. Braun, W. Gmelin und A. Schultheiss, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1342 (1923).

21) T. Ishiguro, Y. Morita und K. Ikushima, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] **80**, 784 (1960), C. **1964**, 9--0868.