

25. Die katalytische Hydrierung von 1-Benzoyl-2-cyan-1,2-dihydro-chinolin. (*Reissert'scher Körper*) I

von H. Rupe, René Paltzer und Kurt Engel.

(3. II. 37)

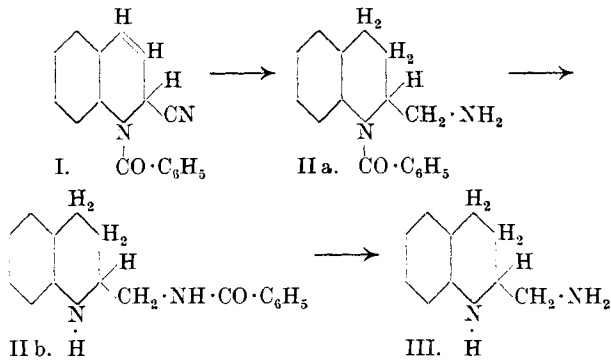
Im Jahre 1905 fand A. *Reissert*¹⁾ einen seltsamen Körper bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Kaliumcyanid auf Chinolin, das 1-Benzoyl-2-cyan-1,2-dihydro-chinolin I. Es war hier also ein Dihydro-chinolinderivat entstanden. Einen analogen Körper erhielt er auch mit Iso-chinolin²⁾. Die Konstitution dieser Verbindung wurde von *Reissert* vollkommen aufgeklärt, sie gibt bei der Behandlung mit Mineralsäuren Benzaldehyd und Chinaldinsäure, die erhaltenen Spaltungsprodukte treten teilweise nochmals in Reaktion, sodass auch kleine Mengen von Chinaldinsäure-amid und Chinaldinsäure-benzoinester aufgefunden werden konnten.

Bei der Weiterverfolgung unserer Untersuchungen über die katalytische Hydrierung von Cyanverbindungen mit Nickel interessierte es uns, den Verlauf der Hydrierung des *Reissert'schen* Körpers kennen zu lernen. Zunächst überzeugten wir uns davon, dass eine Reduktion auch beim Kochen mit Natrium in Alkohollösung stattfindet. Es zeigte sich jedoch, dass dabei offenbar der Pyridinring aufgespalten wird, sodass diese Methode für uns zunächst kein weiteres Interesse bot. Mit Palladiumschwarz gelingt eine Hydrierung ebenfalls, aber sie ist nicht so vollständig wie mit Nickel, indem dabei auch etwas sekundäre Base entsteht, im Gegensatz zur Hydrierung mit Nickel, welche nur primäre Base liefert.

Die Hydrierung des in Essigester gelösten Körpers verlangte einen Druck von ungefähr 100 Atm. und eine Temperatur von ca. 70—90°. Das Produkt der Hydrierung ist ein Benzoylderivat, es zeigte sich aber, dass die Benzoylgruppe sich nicht mehr dort befand, wo sie ursprünglich war, nämlich am Pyridinstickstoff, sondern sie war gewandert zu der durch die Hydrierung der Cyangruppe neu gebildeten primären Amingruppe, denn das Hydrierungsprodukt liefert ein wohlcharakterisiertes, schönkrystallisiertes Nitrosamin, welches beim Behandeln mit Stannochlorid und Salzsäure oder bei der katalytischen Hydrierung mit Nickel das Benzoylderivat zurücklieferte. Ferner war der Pyridinkern vollkommen hydriert worden zu einem Tetrahydroderivat, was ja auch erwartet werden konnte, sodass die Formel dieses Hydrierungsproduktes die folgende ist: IIb.

¹⁾ *Reissert*, B. 38, 1610 (1905).

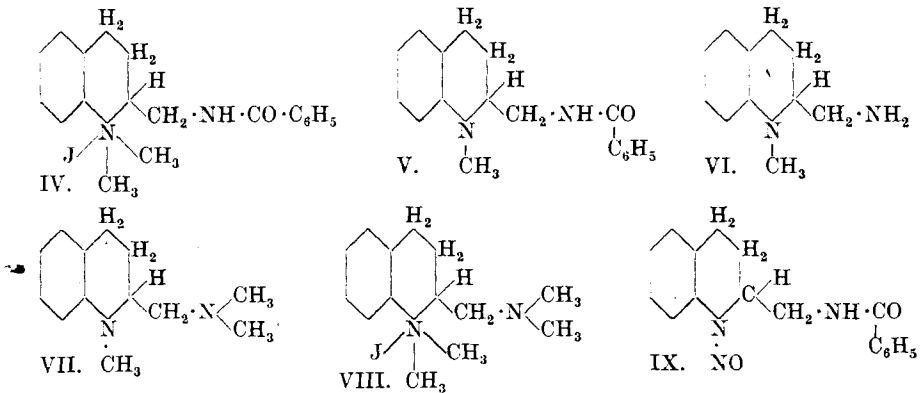
²⁾ B. 38, 3415 (1905).

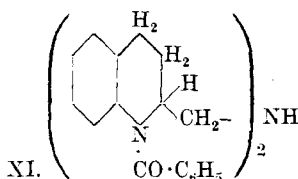
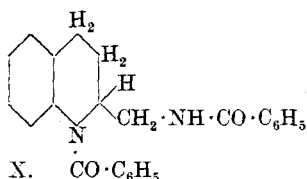


Verseifung dieses Benzoylderivates mit Salzsäure in alkoholischer Lösung lieferte die freie Base, das 2-Aminomethyl-tetrahydrochinolin III. Der Körper ist eine ziemlich starke Base, ein dickflüssiges Öl. Zu seiner Charakterisierung wurden verschiedene Derivate dargestellt (Salze, Benzalverbindung, Phenyl-thioharnstoff).

Mit dieser neuen Base wurde vorläufig eine Reihe von Methylierungen ausgeführt, ebenso wie mit dem Benzoylderivat. Vom Benzoylderivat erhielten wir mit Methyljodid unter Druck zuerst das Jodmethylat der Mono-methylverbindung IV, das beim Verseifen neben Benzoesäure auch Methyljodid abspaltete und das 1-Methylderivat V ergab. Bequemer erhält man diese Verbindung, wenn man den Benzoyl-ester ohne Druck mit Methyljodid behandelt, das so zuerst entstandene Benzoylderivat lässt sich glatt verseifen zur ebengenannten 1-Methylverbindung. Dann wurde die freie Base mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd ohne Druck behandelt, so entstanden 3 Körper:

- 1) 1-Methyl-2-aminomethyl-tetrahydro-chinolin, VI,
- 2) 1-Methyl-2-dimethyl-aminomethyl-tetrahydro-chinolin, VII,
- 3) Jodmethylat des 1-Methyl-2-dimethyl-aminomethyl-tetrahydro-chinolins, VIII.





Die Methylierung des 1-Methyl-2-aminomethyl-tetrahydro-chinolins mit Methyljodid ohne Druck ergab das obenerwähnte Jodmethylat der Trimethylverbindung, neben geringen Mengen dieser letzteren Base selbst. Die Methylierung der freien Base, des 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolins, mit Methyljodid unter Druck gab die beiden Verbindungen. Es wurden weiter noch Versuche ausgeführt, die Methylierung der freien Base mit Dimethylsulfat und Natronlauge durchzuführen. Diese Versuche ergaben bisher kein befriedigendes Resultat (siehe den experimentellen Teil).

Experimenteller Teil.

Darstellung des Reissert'schen Körpers¹⁾.

135 g Kaliumcyanid, gelöst in 850 cm³ Wasser, wurden mit 90 g Chinolin in eine Weithalsflasche von 1 Liter Inhalt eingefüllt. Unter intensivem Rühren und unter Aussenkühlung mit Eis wurde in die verschlossene Flasche mit Hilfe eines Tropftrichters 203 g Benzoylchlorid zufließen gelassen. Das Zufließen des Benzoylchlorids erfolgt rasch und ist gewöhnlich nach 8—10 Minuten beendet. Die Erwärmung des Reaktionsgemisches ist gering. Das Rühren wird noch während ca. 10 Minuten fortgesetzt, die ausgefallene gelbe Masse hierauf von der überstehenden gelben Lösung getrennt und mit 2—300 cm³ 10-proz. Salzsäure behandelt, abgenutscht, gut ausgewaschen und mit Äther behandelt. Das Rohprodukt, eine schnee-weiße, pulverige Masse, zeigt den Smp. 153—154°. Es kann direkt zur Weiterverarbeitung gebraucht werden. Ausbeute 170 g = 94,5% der Theorie.

Katalytische Hydrierung zum Benzoyl-2-aminomethyl-tetrahydro-chinolin. Formel IIb.

50 g des Reissert'schen Körpers, 350—400 cm³ Essigester und 50 g Nickelkatalysator wurden in der Hydrierungsbombe auf 80—90° erwärmt und unter 100 Atm. Anfangsdruck mit Wasserstoff während 12 Stunden geschüttelt. Der Druck nahm dabei um 40—50 Atm. ab²⁾. Nun wird vom Katalysator abgesogen, wobei das Hydrierungspro-

¹⁾ Ausgearbeitet von Dr. Gassmann.

²⁾ Sowohl die Menge des Katalysators kann, wie neuere Versuche gezeigt haben, bedeutend verkleinert werden, wie auch die Menge des Lösungsmittels; die Substanz braucht nicht vollkommen gelöst zu sein. (Nach Versuchen, die wir Herrn Dr. H. Kügi in der Ges. f. chem. Industrie, Basel, verdanken.)

dukt schon teilweise auskrystallisiert. Der Katalysator wird noch 3—4 mal mit heissem Essigester ausgekocht, dann wird aus den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel abdestilliert, das für weitere Hydrierungen wieder verwendet werden kann. Der gelblich braune Rückstand wird aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. Gewöhnlich genügt schon einmaliges Umkrystallisieren, um ein Produkt zu erhalten, das weiter verarbeitet werden kann, der Schmelzpunkt des ganz reinen Körpers liegt bei 138—139°. Weisse spiessige Nadeln, die oft ganz filzig vereinigt sind. In kaltem Äthylalkohol, Amylalkohol, Benzol usw. schwer, in der Wärme leicht löslich, ebenso in kaltem Äther und Petroläther, Pyridin, Chloroform und Aceton. Beim Aufbewahren leichte Gelbfärbung.

4,408 mg Subst. gaben 12,33 mg CO₂ und 2,584 mg H₂O
 4,837 mg Subst. gaben 0,438 cm³ N₂ (19°, 738 mm)
 C₁₇H₁₈O·N₂ Ber. C 76,65 H 6,82 N 10,52%
 Gef. „ 76,46 „ 6,57 „ 10,30%

Nitroso-Derivat: 1-Nitroso-benzoyl-2-aminomethyl-tetrahydro-chinolin.
 Formel IX.

Der hydrierte Körper wurde in möglichst wenig Eisessig gelöst, dann etwas Salzsäure zugegeben, worauf unter Eiskühlung die ber. Menge einer wässrigen Natriumnitritlösung zugesetzt wurde. Schon während dieser Operation fiel langsam ein gelblicher Körper aus, dessen Menge sich auf Zusatz von Eiswasser noch vermehrte. Er wurde abgesogen, ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert.

Das Nitrosoderivat bildet schwach gelbliche, lange verfilzte Nadeln vom Smp. 156°. Ziemlich schwer löslich in Benzin, Petroläther und Äther, auch beim Erwärmen, in den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

5,520 mg Subst. gaben 14,025 mg CO₂ und 2,895 mg H₂O
 3,155 mg Subst. gaben 0,396 cm³ N₂ (21°, 742 mm)
 C₁₇H₁₇O₂N₃ Ber. C 69,12 H 5,81 N 14,24%
 Gef. „ 69,30 „ 5,87 „ 14,23%

Verseifung des Benzoylderivates zum 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin. Formel III.

Das Benzoylderivat wurde in möglichst wenig Äthylalkohol gelöst, dann wurde nach Zugabe der 6—8fachen Menge von 10-proz. Salzsäure während 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten schied sich schon ein Teil der Benzoesäure ab. Die saure Lösung wurde mehrfach mit Äther extrahiert, um die Benzoesäure vollkommen zu entfernen; durch einen Vorversuch kann man sich überzeugen, ob die Verseifung vollkommen verlaufen war, indem man das Gewicht der Benzoesäure ermittelt, nach dem Abdampfen eines aliquoten Teiles der Ätherlösung. Die wässrige saure Lösung wurde alkalisch gemacht und erschöpfend mit Äther

extrahiert, am besten in einem Extraktionsapparat. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Äther verjagt und der Rückstand unter 11 mm Druck destilliert, wobei die neue Base bei 168° überging. Die Ausbeuten betragen im Durchschnitt 60—70% der Theorie¹⁾.

4,509 mg Subst. gaben 12,265 mg CO₂ und 3,535 mg H₂O
 4,282 mg Subst. gaben 0,648 cm³ N₂ (20°, 742 mm)
 $C_{10}H_{14}N_2$ Ber. C 74,02 H 8,70 N 17,28%
 Gef. „ 74,19 „ 8,77 „ 17,21%

Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen in Benzin und Petroläther.

Salze.

Perchlorat. Versetzt man die freie Base mit 60-proz. Perchlorsäure, so fällt ein weisser Niederschlag aus, der in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, beim Schmelzen verpufft das Salz.

Pikrat. Wenn eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure mit der Base verrieben wird, so entsteht bald ein dunkelroter Niederschlag. Das Pikrat kann aus heissem Alkohol, in dem es ziemlich schwer löslich ist, gut umkrystallisiert werden, es bildet feine dunkelrote, schöne Nadeln vom Smp. 183°.

4,340 mg Subst. gaben 7,890 mg CO₂ und 1,620 mg H₂O
 4,715 mg Subst. gaben 0,7911 cm³ N₂ (24°, 711 mm)
 $C_{16}H_{17}O_7N_5$ Ber. C 49,08 H 4,38 N 17,91%
 Gef. „ 49,28 „ 4,18 „ 18,04%

Oxalat (saures Salz). Bringt man alkoholische Oxalsäure mit einer Lösung der Base in Alkohol zusammen, so scheidet sich nach längerem Stehen ein Salz aus, das in Alkohol ziemlich schwer löslich ist und daraus umkrystallisiert werden kann. Derbe, weisse, unregelmässige Blättchen vom Smp. 159°.

4,770 mg Subst. gaben 8,641 mg CO₂ und 2,346 mg H₂O
 4,860 mg Subst. gaben 0,3631 cm³ N₂ (20°, 718 mm)
 $C_{14}H_{18}O_8N_2$ Ber. C 49,10 H 5,30 N 8,19%
 Gef. „ 49,30 „ 5,49 „ 8,22%

Tartrat. Das Tartrat bildet weisse spiessige Prismen vom Smp. 152°, das Citrat weisse Nadelchen vom Smp. 184°.

Di-benzoyl-2-aminomethyl-tetrahydro-chinolin. Formel X.

Das Hydrierungsprodukt des *Reissert'schen* Körpers, das Monobenzoylderivat wird in wasserfreiem Pyridin gelöst und tropfenweise unter Eiskühlung mit 1 Mol Benzoylchlorid versetzt. Man lässt über Nacht stehen und erhitzt noch 1 Stunde auf dem Wasserbade, dann giesst man auf Eis, verdünnt mit Wasser, und extrahiert mehrere Male mit Äther. Nach dem Verjagen des Äthers bleibt ein fester Körper zurück, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 164° zeigt.

4,943 mg Subst. gaben 14,410 mg CO₂ und 2,554 mg H₂O
 5,802 mg Subst. gaben 0,388 cm³ N₂ (19,5°, 745 mm)
 $C_{24}H_{22}O_2N_2$ Ber. C 77,80 H 5,99 N 7,57%
 Gef. „ 77,70 „ 5,78 „ 7,69%

¹⁾ Diese Vorschrift wurde vor kurzem etwas verändert, worüber in einer nächsten Abhandlung berichtet werden soll.

Dasselbe Di-benzoylderivat konnte auch aus der freien Base selbst erhalten werden, indem diese in Pyridin mit 2 Mol Benzoylchlorid behandelt wurde; es entstand genau der gleiche Körper wie oben beschrieben, Smp. 164°, Mischsmp. 163°.

4,565 mg Subst. gaben 13,032 mg CO₂ und 2,452 mg H₂O
 5,620 mg Subst. gaben 0,378 cm³ N₂ (21°, 742 mm)
 C₂₄H₂₂O₂N₂ Ber. C 77,80 H 5,99 N 7,57%
 Gef. „ 77,86 „ 6,01 „ 7,63%

Phenylthioharnstoff. Beim Vermischen von 1 Mol der freien Base mit 2 Mol Phenylsenfölsäure konnte starke Erwärmung beobachtet werden, so dass gekühlt werden musste. Zunächst entstand eine breiige weisse Masse, nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhielten wir weisse, prismenförmige Krystalle vom Smp. 130°. Wie die Analyse zeigt, hatte die Base nur mit 1 Mol Phenylsenfölsäure reagiert.

4,130 mg Subst. gaben 10,425 mg CO₂ und 2,525 mg H₂O
 3,950 mg Subst. gaben 0,5033 cm³ N₂ (15°, 716 mm)
 C₁₇H₁₉N₃S Ber. C 68,63 H 6,54 N 14,14%
 Gef. „ 68,83 „ 6,84 „ 14,14%

Benzalderivat¹⁾. Zu einer Lösung der Base in 10 cm³ absolutem Alkohol gibt man in kleinen Anteilen unter Eiskühlung und kräftigem Schütteln 6 g frischdestillierten Benzaldehyd, die Mischung erwärmt sich, und nach einiger Zeit erstarrt das ganze zu einem weissen Krystallbrei. Man erwärmt noch 2 Stunden auf dem Wasserbade, lässt im Eisschrank 12 Stunden stehen und saugt ab. Die Substanz wird dann in heissem Alkohol gelöst, darauf in einer Kältemischung abgekühlt, beim Kratzen mit dem Glasstab beginnt dann bald die Krystallisation. Der Körper sintert bei ca. 65° und ist bei 70—71° geschmolzen.

3,894 mg Subst. gaben 0,385 cm³ N₂ (18°, 733 mm)
 C₁₇H₁₈N₂ Ber. N 11,20 Gef. N 11,18%

Farblose, säulenförmige, stark lichtbrechende Krystalle, unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas weniger in Petroläther und Benzin.

Methyl-Derivate.

Jodmethylat des 1-Methyl-2-benzoylaminomethyl-tetrahydro-chinolins, Formel IV. Die Base wurde mit etwas Methylalkohol und 2 Mol Methyljodid im Einschlussrohr während 12 Stunden auf 100° erhitzt, das Rohr öffnete sich nach dem Erkalten unter ziemlich starkem Drucke, die darin enthaltene Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedunstet, ein fester olivgrüner Körper blieb zurück, der aus Alkohol gut umkrystallisiert werden konnte, schöne stengelartig-prismatische Krystalle vom Smp. 166°.

4,135 mg Subst. gaben 8,170 mg CO₂ und 2,040 mg H₂O
 4,415 mg Subst. gaben 0,2529 cm³ N₂ (14°, 718 mm)
 11,140 mg Subst. gaben 6,226 mg AgJ
 C₁₉H₂₃ON₂J Ber. C 54,01 H 5,49 N 6,64 J 30,07%
 Gef. „ 53,89 „ 5,52 „ 6,44 „ 30,21%

¹⁾ Dargestellt von H. von Bidder.

Es wurde nun versucht, dieses Benzoylderivat zu verseifen. 5 g des Körpers lösten wir in möglichst wenig Alkohol und kochten während 12 Stunden unter Rückfluss mit der 8-fachen Menge 12-proz. Salzsäure, die anfangs grünliche Lösung färbte sich dabei braunrot. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert, der Äther nach dem Trocknen mit einer *Widmer*-Kolonnen abdestilliert, wobei eine kleine Menge des bei 45° destillierenden Methyljodides erhalten werden konnte. Die wässrige Lösung wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert, dabei erhielten wir ein dunkelbraunes Öl, das bei der Destillation unter 12 mm Druck bei 159° überdestillierte. Diese Substanz lieferte mit alkoholischer Pikrinsäure ein dunkelrotes Salz, dessen Smp. von 170° mit dem des 1-Methyl-2-aminomethyl-tetrahydrochinolins übereinstimmte, der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

1-Methyl-2-benzoyl-aminomethyl-tetrahydro-chinolin. Formel V.

Das Benzoylderivat des Aminomethyl-tetrahydrochinolins wurde in Methylalkohol gelöst und mit ca. 2 Mol Methyljodid unter Rückfluss während 12 Stunden auf dem Wasserbade zum Kochen erhitzt. Dann wurde das überschüssige Methyljodid und der Alkohol abdestilliert, die zurückbleibende grünliche Masse lösten wir in heissem Äthylalkohol, beim Erkalten krystallisierten olivfarbene Blättchen eines jodfreien Körpers aus.

4,260 mg Subst. gaben 12,020 mg CO₂ und 2,825 mg H₂O
 4,895 mg Subst. gaben 0,4296 cm³ N₂ (16°, 717 mm)
 C₁₈H₂₀ON₂ Ber. C 77,09 H 7,20 N 10,00%
 Gef. „ 76,95 „ 7,42 „ 9,78%

1-Methyl-2-aminomethyl-tetrahydro-chinolin. Formel VI.

Das benzoilierte Mono-methylderivat wurde in Methylalkohol gelöst und mit der 6-fachen Menge 10-proz. Salzsäure während 12 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten versetzten wir mit Wasser und extrahierten mit Äther zur Entfernung der Benzoesäure. Die saure wässrige Lösung wurde nach dem Übersättigen mit Natronlauge mit Äther extrahiert. Es wurde ein Öl erhalten, welches bei der zweiten Destillation unter 11 mm Druck von 153—155° übergang: ziemlich schwerflüssiges, schwach gelblich gefärbtes, geruchloses Öl.

4,509 mg Subst. gaben 12,365 mg CO₂ und 3,623 mg H₂O
 4,650 mg Subst. gaben 0,3013 cm³ N₂ (19°, 736 mm)
 C₁₁H₁₆N₂ Ber. C 74,93 H 9,16 N 15,90%
 Gef. „ 74,73 „ 8,99 „ 15,86%

Die Mono-Methylbase gibt ein sehr leicht lösliches Chlorhydrat und Perchlorat. Das Pikrat bildet schöne prismatische Krystalle von beinahe schwarzofter Farbe vom Smp. 171°.

4,395 mg Subst. gaben 8,145 mg CO₂ und 1,840 mg H₂O
 2,380 mg Subst. gaben 0,363 cm³ N₂ (20,5°, 740 mm)
 C₁₇H₁₉O₇N₅ Ber. C 50,35 H 4,72 N 17,29%
 Gef. „ 50,54 „ 4,79 „ 17,27%

Auf 1 Mol Base kommt also 1 Mol Pikrinsäure. Das Citrat bildet, aus Methylalkohol umkrystallisiert, feine weisse Nadeln vom Smp. 164°.

4,986 mg Subst. gaben 0,337 cm³ N₂ (19°, 742 mm)
 C₁₇H₂₄O₇N₂ Ber. N 7,61 Gef. N 7,71%

Methylierung des 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolins.

Zuerst wurde versucht, die freie Base unter Verwendung von Dimethylsulfat und Natronlauge zu methylieren. Merkwürdigerweise gelang es aber bis jetzt nicht, auf diese Weise einen reinen Körper zu erhalten, sondern bloss ein zähflüssiges dunkles Öl, welches auch unter vermindertem Drucke sich nicht destillieren liess. Deswegen wurde die Base mit Methyljodid (3 Mol) in Methanollösung während 12 Stunden unter Zusatz von 3 Mol Kaliumhydroxyd gekocht, hierbei entstanden 3 Verbindungen. Nach dem Erkalten schied sich ein fester weisser Körper aus, der durch Auswaschen mit wenig kaltem Wasser vom Kaliumjodid befreit werden konnte, der Rückstand wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert, es war das Jodmethylat der Trimethylverbindung, Formel VIII, weisse blättrige Krystalle, ziemlich schwer löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Essigester.

4,240 mg Subst. gaben 7,512 mg CO₂ und 2,619 mg H₂O
 4,825 mg Subst. gaben 0,3508 cm³ N₂ (22°, 709 mm)
 8,260 mg Subst. gaben 5,620 mg AgJ
 C₁₄H₂₃N₂J Ber. C 48,54 H 6,70 N 8,09 J 36,67%
 Gef. „ 48,32 „ 6,91 „ 7,85 „ 36,78%

Das alkoholische Filtrat von jenem Jodmethylat wurde eingedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, zur Entfernung von kleinen Mengen Kaliumjodid und Jodmethylat, dann wurde mit Äther extrahiert. Das so gewonnene Öl konnte durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck in zwei Teile zerlegt werden; 1) Fraktion 144—145° und 2) Fraktion 155—156°, beide unter 11 mm Druck. Die erste Fraktion lieferte mit Pikrinsäure ein schön rotes Salz, ziemlich schwer löslich in Alkohol, feine Nadeln vom Smp. 122°. Wie die Analyse zeigte, war dieser Körper das Pikrat der trimethylierten Base, Formel VII.

4,110 mg Subst. gaben 7,895 mg CO₂ und 1,865 mg H₂O
 4,595 mg Subst. gaben 0,7306 cm³ N₂ (24°, 709 mm)
 C₁₉H₂₃O₇N₃ Ber. C 52,60 H 5,33 N 16,17%
 Gef. „ 52,39 „ 5,10 „ 16,04%

Die Trimethylverbindung selbst vom Sdp. (11 mm) 144° konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden.

4,478 mg Subst. gaben 12,470 mg CO₂ und 3,875 mg H₂O
 4,880 mg Subst. gaben 0,589 cm³ N₂ (20°, 738 mm)
 C₁₃H₂₀N₂ Ber. C 76,41 H 9,87 N 13,72%
 Gef. „ 75,95¹⁾ „ 9,68 „ 13,65%

¹⁾ Die Kohlenstoffwerte wurden in dieser Arbeit häufig zu niedrig gefunden, da die Substanzen aussergewöhnlich schwer verbrennlich sind.

Schliesslich gab Fraktion von 155° ein dunkelrotes, gut krystallisierendes Pikrat vom Smp. 170—171°, es war identisch mit dem Salze der Mono-methylbase, ein Mischschmelzpunkt ergab keine Depression. Bei dieser Art der Methylierung waren also 3 Basen entstanden: 1) 1-Methyl-2-aminomethyl-tetrahydro-chinolin, 2) 1-Methyl-2-dimethyl-aminomethyl-tetrahydro-chinolin und 3) Jodmethylat des Trimethylderivates.

Verseifung des Jodmethylates des 1-Methyl-benzoylderivates.

5 g des Körpers, in möglichst wenig Äthylalkohol gelöst, wurden mit der 8-fachen Menge 10-proz. Salzsäure zum Sieden erhitzt, die anfangs grünliche Lösung färbte sich dabei braunrot. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert und der Äther mit einer *Widmer*-Kolonne abdestilliert, wobei eine kleine Menge Methyljodid vom Sdp. 45° abgesondert werden konnte. Der Rest des Ätherauszuges enthielt Benzoesäure und Benzoesäure-äthylester, die wässrige Lösung wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Erhalten wurde ein dunkelbraunes Öl, das unter 12 mm bei 159° überdestillierte und mit alkoholischer Pikrinsäure ein dunkelrotes Salz ergab vom Smp. 170°, identisch (Mischschmelzpunkt) mit dem des 1-Methyl-2-aminomethyl-tetrahydro-chinolins.

Als die freie Base mit Methyljodid in Methylalkohol unter Zusatz von Kaliumhydroxyd im Einschmelzrohr während 6 Stunden im Wasserbade erwärmt wurde, konnte das Jodmethylat der Trimethylbase isoliert werden vom Smp. 204°, und daneben die trimethylierte Base vom Sdp. 144° unter 11 mm.

Anhang.

Katalytische Hydrierung des Reissert'schen Körpers mit Palladium¹⁾.

15 g der Verbindung, gelöst in 120 cm³ Essigester, wurden unter Zusatz von Palladiumschwarz, dargestellt aus 1,7 g Palladiumchlorid, im Hydrierautoklaven unter einem Druck von 115 Atm. mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 3 Stunden wurde die Temperatur auf 80—90° erhöht. Nach 12 Stunden liess man erkalten, die Druckabnahme betrug dann 14 Atm. Die vom Palladiumschwarz abfiltrierte Essigesterlösung wurde auf dem Wasserbade eingeeengt, beim Erkalten fiel das Hydrierungsprodukt in filzigen Nadeln aus. Die Krystallmasse wurde mit heissem Alkohol behandelt, wobei der grösste Teil in Lösung ging, vom Ungelösten wurde abfiltriert, aus dem Filtrate schied sich eine Substanz in feinen weissen, verfilzten Nadelchen ab, welche nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 140° zeigten, die Substanz erwies sich als identisch mit dem Benzoyl-2-aminomethyl-tetrahydro-chinolin, Formel IIb. Der in

¹⁾ Von Dr. Gassmann ausgearbeitet.

Alkohol schwerlösliche Rückstand konnte aus viel heissem Alkohol umkrystallisiert werden; im Verlaufe von mehreren Stunden krystallisierte er daraus in feinen seidenglänzenden Nadeln vom Smp. 210°, schwerlöslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester, Benzin, Benzol, leicht löslich in Chloroform. Die Verbindung hat den gleichen Schmelzpunkt wie Tribenzamid, aber der Mischpunkt mit diesem Körper ergibt eine starke Depression.

4,515; 3,144 mg Subst. gaben 0,321; 0,223 cm³ N₂ (734; 734 mm, 22,5°; 23°)
 C₃₄H₃₃O₂N₃ Ber. N 8,15 Gef. N 7,93; 7,90%

Diese Verbindung ist wahrscheinlich das Benzoylderivat der sekundären Base Formel XI. Sie wird noch weiter untersucht werden.

Diese Arbeiten werden fortgesetzt.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

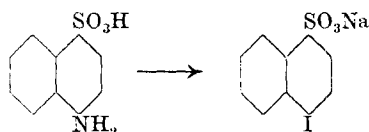
26. Quelques dérivés de l'acide 4-iodo-naphtalène-1-sulfonique

par Henri Goldstein, Theodor Blezinger et Hans Fischer.

(5. II. 37.)

Dans une communication précédente¹⁾, nous avons décrit la synthèse de l'acide 4-iodo-1-naphtoïque. Comme la méthode est peu pratique, nous avons cherché à la simplifier; dans ce but, nous avons essayé d'obtenir le 4-iodo-1-naphtonitrile en traitant le 4-iodo-naphtalène-1-sulfonate de sodium par le cyanure de potassium (distillation dans le vide); en réalité, nous n'avons pas réussi à obtenir par cette voie le nitrile cherché et le seul produit que nous avons isolé est le 1,4-dicyano-naphtalène²⁾.

Nous avons préparé le 4-iodo-naphtalène-1-sulfonate de sodium, par réaction diazoïque, à partir de l'acide naphthionique:



A l'époque où nous avons entrepris nos recherches³⁾, cette méthode n'avait pas encore été décrite; on ne connaissait alors que les brèves données d'Armstrong⁴⁾ concernant l'action de la chlorhydrine sul-

¹⁾ Helv. **18**, 813 (1935).

²⁾ Darmstaedter et Wichelhaus, A. **152**, 309 (1869).

³⁾ Les essais de M. Blezinger datent de 1930 déjà et ont été signalés à la Société suisse de Chimie dans notre communication orale du 28 février 1931; voir Helv. **14**, 662 (1931).

⁴⁾ Ch. N. **56**, 241 (1887); J. **1887**, 1888.