

Die Aufteilung dieser Kurve in 9 Teilstücke, entsprechend den 9 Intervallen zwischen den Schwärzungsmarken, ist genügend fein, um eine lineare Interpolation zwischen je zwei von ihnen zu erlauben. Der Schnittpunkt der Photometerkurve mit diesen Transmission-Schwärzungskurven ergab dann den Wert der Transmission für die entsprechende Wellenlänge.

Die Zahl der pro Kurve so ermittelten Punkte ergibt sich aus den graphischen Darstellungen der Transmissionskurven.

Organisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 120. Neue Derivate des 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolins

von H. Rupe und W. Thommen.

(27. III. 47.)

Wie in den früheren Arbeiten von *H. Rupe* mit seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> gezeigt wurde, entsteht bei der katalytischen Hydrierung von „*Reissert'schem Körper*“<sup>2)</sup> ein Benzoylderivat des 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolins. Durch Verseifung mit Salzsäure erhielten sie daraus eine sehr reaktionsfähige Base, das 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin<sup>3)</sup>. Von diesem wurden bereits von *H. Rupe* mit *H. von Bidder*<sup>4)</sup> und mit *A. Gassmann*<sup>5)</sup> verschiedene Derivate zur Charakterisierung dargestellt.

In der vorliegenden Arbeit setzten wir uns zum Ziele, durch geeignete Reaktionen mit dieser Base des Tetrahydro-chinolins zu neuen ringförmigen Derivaten zu gelangen.

Es wurden zunächst die Umsetzungen mit Oxalestern studiert. Gibt man entweder Oxalsäure-dimethylester oder Oxalsäure-diäthylester zu der Base, so entsteht zunächst eine klare, zähflüssige Masse, die sich bald auf 70° erwärmt und schliesslich zu einem weissen Krystallbrei erstarrt. Es zeigt sich, dass man dabei ein ringförmiges Amid (Formel I) erhält, das den Smp. 214—215° besitzt. Daneben

<sup>1)</sup> *H. Rupe, R. Paltzer, K. Engel, Helv. 20, 209 (1937); H. Rupe, A. Gassmann, Helv. 22, 1241 (1939).*

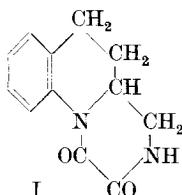
<sup>2)</sup> *Reissert, B. 38, 1610 (1905).*

<sup>3)</sup> *H. Rupe, R. Paltzer, K. Engel, l. c.; H. Rupe, A. Gassmann, l. c.*

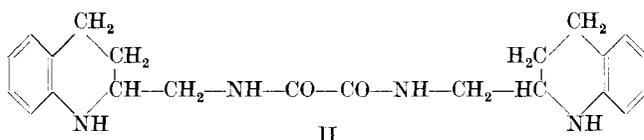
<sup>4)</sup> *H. Rupe, H. von Bidder, Helv. 22, 1269 (1939).*

<sup>5)</sup> *H. Rupe, A. Gassmann, l. c.*

konnte noch ein zweites Amid (Formel II) mit dem Smp. 211—212,5° isoliert werden.



Beide Körper lassen sich durch Verseifung mit konz. NaOH oder konz. HCl wieder in ihre beiden Komponenten Oxalsäure und 2-Amino-methyl-tetrahydro-chinolin zerlegen.



Wie zu erwarten war, reagieren beide Körper weder mit Ketonreagenzien, noch gelang es uns, auf irgendeine Art und Weise mit *o*-Phenylendiamin ein Chinoxalin-Derivat zu erhalten. Wir erhielten bei allen Versuchen stets wieder das unveränderte Ausgangsmaterial zurück.

Versetzt man das ringförmige Amid I mit reiner, konz. HCl, so löst es sich zunächst, aber bald scheidet sich ein weisser, krystalliner Niederschlag ab. Dieser Körper zersetzt sich bereits unterhalb 180°.

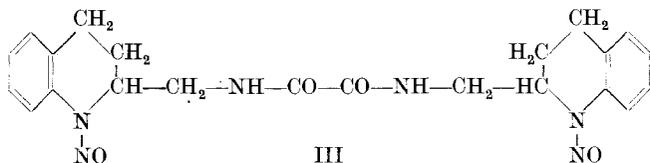
Um was es sich dabei handelt — es dürfte wohl ein Hydrochlorid sein — konnten wir nicht einwandfrei feststellen. Sämtliche Versuche, den Körper durch Umkrystallisation analysenrein zu erhalten, scheiterten, da bereits mit Alkohol, noch leichter mit Wasser eine Spaltung eintritt und sofort wieder das unveränderte Amid I entsteht.

Es war uns auch nicht möglich, aus dem Amid I ein Acetyl- oder Benzoyl-Derivat herzustellen. Der Körper liess sich auch nicht nitrosieren. Bei der Zugabe von Natriumnitrit-Lösung zu einer salzsauren Lösung des Amids wird Kaliumjodidstärkekleisterpapier sofort verfärbt. Mehrere Druckhydrierungen in alkoholischer Lösung mit *Raney*-Nickel als Katalysator bei 120 Atmosphären und 70° lieferten immer wieder den unveränderten Körper I.

Das Amid II löst sich leicht in verdünnter HCl. Beim Stehen, noch rascher beim schwachen Erwärmen, fällt aber ebenfalls ein unlöslicher, weisser, krystalliner Körper aus.

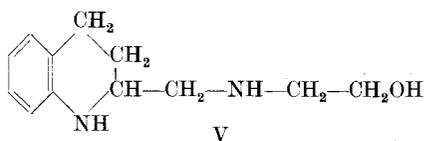
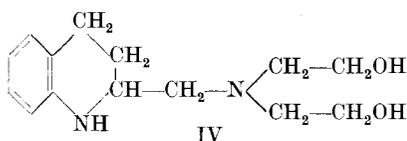
Da wir aber kein Lösungsmittel fanden, in dem er sich löst, konnten wir ihn nicht umkrystallisieren und analysieren. Wir nehmen aber an, dass es sich um ein Hydrochlorid handelt.

Durch Nitrosierung in essigsaurer Lösung gelang es uns, ein Di-nitrosamin von der wahrscheinlichen Formel III zu erhalten. Es zersetzt sich bei 193,5—194,5°.



Beweise dafür, dass die angegebenen Strukturformeln richtig sind, dürften folgende Tatsachen sein. Erstens wurden sowohl mit Oxalsäure-dimethylester als auch mit Oxalsäure-diäthylester die gleichen Reaktionsprodukte erhalten. Zweitens konnten wir das Amid I nicht nitrosieren, während das Amid II das oben erwähnte Di-nitrosamin ergab. Dieses Verhalten spricht ebenfalls für die angegebenen Strukturen. Als dritten Beweis könnte man noch die Spaltbarkeit der beiden Amide in Oxalsäure und 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin anführen.

Wir versuchten nun, durch die Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf die Base zu einem weiteren Ringschluss zu gelangen. *H. Rupe* und *H. von Bidder*<sup>1)</sup> erhielten bei der Einwirkung von Äthylenoxyd auf die Base neben Di-äthoxy-2-aminomethyl-tetrahydro-chinolin (Formel IV) in kleiner Menge stets das entsprechende Mono-äthoxy-derivat (Formel V). Dieser Körper schien uns für einen Ringschluss geeignet zu sein.



Wir führten die Kondensationen mit Äthylenchlorhydrin auf verschiedene Weise durch, bis wir zu der im experimentellen Teile erwähnten Vorschrift gelangten. Nach wenig erfolgreichen Versuchen mit Benzol oder Pyridin führten wir die Reaktion ohne Lösungsmittel durch; dabei wandten wir immer die doppelte Menge Base an. Dadurch wurden die Ausbeuten stark verbessert. Die nicht an der Reaktion beteiligte Base konnten wir fast quantitativ zurückgewinnen.

Die beiden Komponenten reagieren beim Zusammengiessen erst beim Erwärmen auf dem Wasserbad, wobei die Temperatur auf 110° steigt und ein weisser Krystallbrei entsteht. Nach dem Umkrystalli-

<sup>1)</sup> *H. Rupe, H. von Bidder, l. c.*

sieren aus Essigester zeigte das Mono-äthoxy-Derivat den von *H. von Bidder* angegebenen Schmelzpunkt.

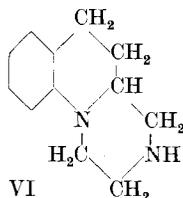
Zur Charakterisierung dieser Verbindung (Formel V), die *H. von Bidder* auf anderm Wege erhalten hatte, stellten wir das Pikrat dar. Dieses kann in zwei verschiedenen Formen auftreten. Wendet man nämlich zur Darstellung nur wenig Pikrinsäure an, so erhält man eine rote Form, die, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne Nadeln bildet und bei 131—132° schmilzt. Mit überschüssiger Pikrinsäure dagegen entsteht eine gelbe Form, die aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert den Schmelzpunkt 144—145° zeigt. Krystallisiert man die gelbe Form aus Alkohol um, so verwandelt sie sich teilweise in das rote Pikrat, das nach dem gelben auskrystallisiert. Krystallisiert man dagegen die rote Form aus Eisessig um, so verwandelt sie sich vollständig in das gelbe Pikrat. Da die Analysenresultate für den Gehalt an Stickstoff untereinander und mit den errechneten Werten übereinstimmen, muss es sich bei beiden Körpern um Mono-pikrate des Mono-äthoxy-derivates handeln. Es liegen also nur zwei verschiedene Formen vor.

Wir versuchten, durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf das Mono-äthoxy-Derivat (V) ein Acetylderivat herzustellen. Es entstanden aber nur ölige Produkte, die sich bei der Destillation im Vakuum zersetzten.

Wir stellten nun Versuche an, um von diesem Mono-äthoxy-Derivat (V) zu einer ringförmigen Verbindung (Formel VI) zu gelangen. Zunächst kochten wir zu diesem Zwecke mit konz. Salzsäure unter Rückfluss mehrere Stunden. Wir erhielten aber stets wieder den unveränderten Mono-äthoxy-körper zurück.

Ebenso erfolglos verliefen Versuche, bei denen wir mehrere Stunden mit 80-proz. Schwefelsäure kochten. Auch die Anwendung von  $\text{PCl}_3$  führte zu keinen Resultaten.

Wir erhitzen deshalb den Mono-äthoxy-körper mit reiner, konz. Chlorwasserstoffsäure im Bombenrohr während 20 Stunden auf 150°. Es entstand dabei, in etwa 50-proz. Ausbeute, ein gelbes Öl, das, auf Grund der Analysenresultate wie auch der der Derivate zu schliessen, die gesuchte ringförmige Verbindung ist (Formel VI).

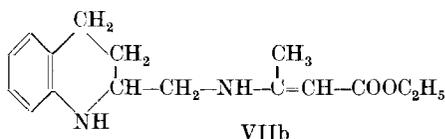
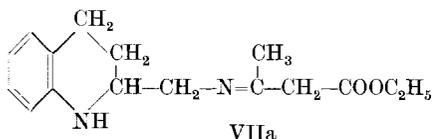


Sie zeigt bei der Destillation im Vakuum einen Siedepunkt, der höher als der des 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolins, aber tiefer als der des Mono-äthoxy-körpers liegt. Nach mehrmaligem fraktioniertem

Destillieren im Hochvakuum, was durch die Zähflüssigkeit und das starke Schäumen der Substanz sehr erschwert wurde, konnten wir sie analysenrein erhalten; unter 0,001 mm Druck destillierte sie zwischen 91—92°.

Um diese neue Base zu charakterisieren, stellten wir eine Reihe von Derivaten dar. Mit Essigsäure-anhydrid entsteht unter Erwärmen ein Acetylderivat, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Smp. 97—98° zeigt. Ein Benzoylderivat erhielten wir, indem wir das Öl mit der äquivalenten Menge Benzoesäure-anhydrid auf dem Wasserbad erwärmten. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 121—122°. Durch Einwirkung von alkoholischer Pikrinsäure gelang es, ein gelbes Pikrat herzustellen, das, nachdem wir es mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert hatten, bei 194—195° unter Zersetzung schmolz. Beim Versetzen mit 60-proz. Perchlorsäure krystallisierte ein Perchlorat aus, das wir aus Wasser umkrystallisierten und das den Smp. 63—65° besitzt. Giesst man Phenylsenföl zum Körper VI, so entsteht ein weisser Krystallbrei; das dabei gebildete Derivat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Isopropylalkohol und Dioxan zwischen 172° und 173°. Ein Anthrachinonsulfosäurederivat schmolz nach mehrfacher Umkrystallisation bei 222—223°. Der Körper VI lässt sich auch an einem Stickstoffatom nitrosieren, durch Nitrosierung in Eisessig erhielten wir ein Nitrosamin, welches rein bei 95—96° schmilzt.

Zum Abschluss dieser Arbeit untersuchten wir noch die Einwirkung von Acetessigester auf 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin. Beim Zusammengiessen der beiden Komponenten tritt sofort eine Erwärmung auf 55° ein. Das leichtflüssige Gemisch der beiden Ausgangsmaterialien erstarrt dabei zu einem festen, weissen, krystallinen Brei. Die Reaktion verläuft sozusagen quantitativ und wir erhielten ein sehr schön krystallisierendes Produkt, dessen Schmelzpunkt zwischen 95° und 96° liegt. Die Analyse stimmt auf die Formel VIIa oder VIIb. Es war uns bis jetzt nicht möglich, festzustellen, welche der beiden Formeln das Reaktionsgemisch besitzt. Acetessigester reagiert mit den meisten Aminen in der Enolform, so dass man die Formel VIIb annehmen könnte. Andererseits konnten wir durch katalytische Hydrierung mit *Raney*-Nickel als Katalysator bei gewöhnlichem Druck keine Wasserstoffanlagerung herbeiführen, was eher für Formel VIIa als für eine C—C-Doppelbindung sprechen würde.



Wir versuchten noch, diesen Körper zu verseifen, um die entsprechende freie Säure zu erhalten. Es ergab sich aber, dass die Bindung zwischen Base und Acetessigester nicht sehr stabil ist. Beim Kochen mit methanolischem Kaliumhydroxyd erhielten wir die Base zurück. Daneben fiel in der methanolischen Lösung noch Kaliumcarbonat aus, was darauf schliessen lässt, dass andererseits der Acetessigester verseift und decarboxyliert wurde. Mit verdünnter Salzsäure tritt schon in der Kälte der Geruch des Acetessigesters auf. Wir konnten nach dem Kochen am Rückflusskühler wieder das 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin nachweisen. Es gelang uns bis jetzt nicht, die freie Säure zu erhalten.

### Experimenteller Teil.

#### Darstellung von „Reissert'schem Körper“.

Zur Darstellung des „Reissert'schen Körpers“ bedienten wir uns der Vorschrift, die *H. von Bidder*<sup>1)</sup> ausgearbeitet hatte. Wir können seine Angaben bestätigen; unsere Ausbeuten lagen ebenfalls durchschnittlich bei 90–95% der Theorie, wenn wir Chinolin reinst der Firma *Kahlbaum* verwendeten.

Wegen des Krieges war es uns aber nicht möglich, genügende Mengen an reinem Chinolin zu erhalten. Wir verwendeten deshalb versuchsweise technisches Chinolin, das uns die Firma *Geigy* in zuvorkommender Weise zur Verfügung gestellt hatte<sup>2)</sup>. Es zeigte sich aber, wie schon *H. von Bidder* festgestellt hatte, dass dieses technische Produkt nur schlechte Ausbeuten und schmierige Produkte gab. Erst durch Reinigung des Chinolins zuerst über das Zinkchlorid-Doppelsalz<sup>3)</sup> und darauffolgende Vakuumdestillation erhielten wir die gleichen Ausbeuten an „Reissert'schem Körper“ wie mit dem reinen Präparat der Firma *Kahlbaum*.

#### Hydrierung des „Reissert'schen Körpers“.

Wir führten die Hydrierungen nach der in der Diss. von *H. von Bidder* angegebenen Vorschrift durch. Einen grösseren Ansatz konnten wir der *Ciba Aktiengesellschaft* in Basel zur Hydrierung geben<sup>4)</sup>.

#### Verseifung des hydrierten „Reissert'schen Körpers“.

Für die Verseifung benützten wir ebenfalls die von *H. von Bidder* in seiner Diss. angegebene Vorschrift, mit Ausbeuten von 90–95% der Theorie an 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin.

#### Kondensation von 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin mit Oxalsäure-dimethylester (I und II).

Zu 8 g Base gaben wir 12 g Oxalsäure-dimethylester (also auf 1 Mol Base 2 Mol Ester). Die Verhältnisse wurden so gewählt, weil die Ausbeuten auf diese Weise am grössten sind, was durch eine Reihe von Versuchen festgestellt wurde.

<sup>1)</sup> *H. von Bidder*. Diss. Basel 1939.

<sup>2)</sup> Wir möchten hier der Firma *J. R. Geigy* für die freundliche Überlassung des Chinolins unsern verbindlichsten Dank aussprechen.

<sup>3)</sup> *Darzens, Delaby, Hyron*, Bl. [4] **47**, 232 (1930).

<sup>4)</sup> Wir gestatten uns hiermit, der *Ciba Aktiengesellschaft* in Basel und besonders Herrn Dr. *Kägi* für ihr Entgegenkommen bestens zu danken.

Das Reaktionsgemisch erwärmte sich beim Zusammengiessen auf 70° und wurde krystallinisch. Wir erhitzen noch während 7 Stunden auf dem Wasserbade ohne Rückflusskühler, damit sich der gebildete Methylalkohol verflüchtigen konnte. Dabei wurde das Gemisch zunächst wieder flüssig, nach drei Stunden begann es sich dann zu einem weissen Krystallbrei zu verfestigen. Diesen kochten wir mit 90 cm<sup>3</sup> Wasser auf und filtrierten heiss vom Ungelösten ab. Aus dem Wasser erhielten wir nach dem Erkalten 2,5 g vom Körper I in weissen, glänzenden Nadeln vom Smp. 214–215°. Mit der wässrigen Mutterlauge kochten wir den ungelösten Rückstand noch zweimal aus und gewannen weitere 3 g des Körpers I. Die Mutterlauge ergaben beim Eindampfen nur noch 1,5 g Oxalsäure. Körper I löst sich leicht in Alkohol und verdünnter Salzsäure, schwer in kaltem, leicht dagegen in heissem Wasser.

Den wasserunlöslichen Rückstand lösten wir in heissem Dioxan, versetzten in der Siedehitze mit Alkohol bis eine Trübung auftrat und liessen im Eiskasten auskrystallisieren. Wir konnten so 3 g vom Körper II isolieren, der den Smp. 211–212,5° besitzt. Es sind weisse, mikrokristalline Nadelchen, die in Wasser und Alkohol auch in der Siedehitze unlöslich sind, sich dagegen in heissem Dioxan und heissem Pyridin leicht lösen. In verdünnter Salzsäure tritt zunächst Lösung ein. Beim Stehen, rascher beim gelinden Erwärmen, scheidet sich ein weisser, krystalliner Körper aus. Es könnte sich dabei um ein Hydrochlorid handeln. Es gelang uns aber nicht, dieses rein zu erhalten, da wir kein Lösungsmittel fanden, in dem es löslich ist, so dass wir es nicht umkrystallisieren konnten.

#### Körper I.

25,753 mg Subst.	gaben	0,0630 g CO <sub>2</sub>	und	0,0124 g H <sub>2</sub> O
2,812 mg Subst.	gaben	0,315 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(17°, 736 mm)	
C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber.	C 66,65	H 5,59	N 12,97%
	Gef. „	66,67	„ 5,39	„ 12,77%

#### Körper II.

23,500 mg Subst.	gaben	0,0602 g CO <sub>2</sub>	und	0,0124 g H <sub>2</sub> O
3,273 mg Subst.	gaben	0,432 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(20°, 731 mm)	
C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	Ber.	C 69,81	H 6,93	N 14,81%
	Gef. „	69,91	„ 6,86	„ 14,79%

#### Kondensation von 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin mit Oxalsäure-diäthylester (I und II).

Zu 8 g Base gaben wir 14,5 g Oxalsäure-diäthylester (auf 1 Mol Base 2 Mol Ester).

Beim Zusammengiessen erwärmte sich das Gemisch auf 72°. Wir erhitzen noch 7 Stunden auf dem Wasserbad ohne Rückflusskühler, so dass der bei Reaktion entstehende Äthylalkohol verdampfen konnte. Nach etwa 5 Stunden begann das Reaktionsgemisch zu einer halbfesten, krystallinen, weissen Masse zu erstarren. Wir kochten hierauf mit 90 cm<sup>3</sup> Wasser auf und filtrierten heiss von einem ungelösten, braunen Öl ab. Beim Erkalten der wässrigen Lösung schieden sich 2 g vom Körper I ab, Smp. 214–215°. Wir kochten mit der Mutterlauge das ungelöste Öl noch zweimal aus und erhielten so weitere 3 g vom Körper I.

Das ungelöste Öl versetzten wir mit 10 cm<sup>3</sup> Äthanol, wodurch sich ein weisser, krystalliner Körper abschied. Es handelte sich dabei um Körper II. Wir krystallisierten ihn aus Dioxan unter Zusatz von Alkohol um. Die Ausbeute betrug 2 g. Aus der alkoholischen Mutterlauge konnten wir nach dem Abdampfen des Alkohols noch eine geringe Menge von unverbrauchtem Oxalester zurückgewinnen.

#### Körper I.

25,979 mg Subst.	gaben	0,0636 g CO <sub>2</sub>	und	0,0136 g H <sub>2</sub> O
3,206 mg Subst.	gaben	0,360 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(17°, 736 mm)	
C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber.	C 66,65	H 5,59	N 12,97%
	Gef. „	66,81	„ 5,86	„ 12,80%

## Körper II.

4,213 mg Subst. gaben 10,730 mg CO<sub>2</sub> und 2,590 mg H<sub>2</sub>O3,440 mg Subst. gaben 0,450 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 729 mm)C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 69,81 H 6,93 N 14,81%

Gef. „ 69,51 „ 6,88 „ 14,67%

## Alkalische Verseifung von Körper I.

1 g Körper I kochten wir mit 20 cm<sup>3</sup> konz. Natronlauge während 3 Stunden am Rückflusskühler. Dabei schied sich ein gelbes Öl ab. Wir schüttelten mehrmals mit Äther aus. Die Ätherauszüge dampften wir nach dem Trocknen mit Pottasche auf dem Wasserbad ein; es blieb ein gelbes Öl zurück. Wir identifizierten es als 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin durch das Pikrat, das mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunkts-erniedrigung gab.

Die wässrige Lösung säuerten wir nach dem Verdünnen auf das doppelte Volumen mit Wasser durch Zusatz von konz. Salzsäure an und extrahierten im Extraktionsapparat während 12 Stunden mit Äther. Aus dem Ätherauszug konnten wir nur Oxalsäure isolieren.

Körper I lässt sich also mit Alkalien in Oxalsäure und 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin spalten.

## Saure Spaltung von Körper I.

Zu 1 g Körper I gaben wir 20 cm<sup>3</sup> reine, konz. Salzsäure, wobei zunächst Lösung eintrat. Mit der Zeit schied sich ein weisser, krystalliner Körper ab. Wir kochten noch während 8 Stunden am Rückflusskühler, wodurch der Niederschlag aufgelöst wurde.

Durch Extraktion der sauren Lösung mit Äther gelang es uns, daraus Oxalsäure zu isolieren.

Die saure, wässrige Lösung versetzten wir mit konz. Natronlauge im Überschuss, wobei sich ein gelbes Öl abschied. Wir ätherten aus und erhielten aus dem Äther 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin, identifiziert durch das Pikrat.

Es ist also auch durch Spaltung mit Mineralsäuren möglich, das ringförmige Amid I in seine Komponenten Oxalsäure und 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin zu zerlegen.

## Alkalische Spaltung von Körper II.

1 g Körper II kochten wir während 7 Stunden mit 20 cm<sup>3</sup> konz. Natronlauge am Rückflusskühler. Es schied sich ein gelbes Öl ab, nach dem Erkalten schüttelten wir mit Äther aus. Aus dem Äther erhielten wir das 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin, das wir durch sein Pikrat charakterisierten. Ein Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die alkalische, wässrige Lösung versetzten wir mit konz. Salzsäure im Überschuss und extrahierten im Extraktionsapparat mit Äther. Aus dem Äther konnten wir Oxalsäure isolieren, die wir durch das Phenylhydrazinsalz charakterisierten.

## Saure Spaltung von Körper II.

1 g Körper II kochten wir während 6 Stunden am Rückflusskühler mit reiner, konz. Salzsäure. Es entstand zunächst ein weisser, krystalliner Niederschlag, der sich aber mit der Zeit auflöste. Nach dem Erkalten versetzten wir mit konz. Natronlauge im Überschuss und ätherten mehrmals aus. Aus dem Äther erhielten wir nach dem Eindampfen ein gelbes Öl, das sich als 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin erwies.

Durch Ansäuern und Extraktion mit Äther der alkalischen, wässrigen Lösung konnten wir Oxalsäure isolieren.

## Nitrosamin von Körper II (III).

Wir suspendierten eine Probe von Körper II in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig. Durch Zugabe von wenig konz. Salzsäure trat vollständige Lösung ein. Unter Eiskühlung gaben wir tropfenweise überschüssige doppeltnormale Natriumnitrit-Lösung hinzu. (Prüfung mit Kaliumjodidstärkelesterpapier.) Dabei fiel ein gelblich-weisser Niederschlag aus. Wir liessen bei Zimmertemperatur stehen, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte, und filtrierten vom Niederschlag ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Pyridin erhielten wir das Nitrosoderivat (Formel III), das sich bei 193,5—194,5° zersetzt. Es ist in Wasser, Alkohol und Eisessig auch in der Hitze unlöslich, bildet kleine, leicht gelblich gefärbte Nadelchen und kann aus Dioxan oder Pyridin umkrystallisiert werden.

1,621 mg Subst. gaben 0,277 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 743 mm)

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub> Ber. N 19,26 Gef. N 19,40%

Das Nitrosamin gibt mit Phenol und konz. Schwefelsäure eine starke *Liebermann*'-sche Reaktion, die von Rot über Grün in Blaugrün übergeht.

## Kondensation von 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin mit Äthylenchlorhydrin (V).

Wir versetzten 24 g Base (3/20 Mol) mit 6 g Äthylenchlorhydrin (3/40 Mol). Durch Erwärmen auf dem Wasserbad brachten wir die Reaktion in Gang; die Temperatur stieg dabei auf 110°. Wir erhitzen noch während 2 Stunden am Rückflusskühler, dabei erstarrte das Reaktionsgemisch zu einer weissen, krystallinen Masse. Nach dem Erkalten lösten wir in möglichst wenig Wasser und versetzten vorsichtig unter Wasserkühlung mit konz. Natronlauge im Überschuss<sup>1)</sup>. Das ausgeschiedene Öl trennten wir ab und ätherten die alkalische Lösung dreimal aus. Die Ätherauszüge vereinigten wir mit dem abgetrennten Öl und trockneten mit geglühter Pottasche. Dabei schied sich nach einiger Zeit ein weisser, pulveriger Niederschlag ab, der sich als das Mono-äthoxy-Derivat (Formel V) erwies. Wir konnten feststellen, dass sich dieses Mono-äthoxy-Derivat nur sehr schwer in trockenem Äther löst, geringe Mengen von Wasser aber verursachen eine starke Erhöhung der Löslichkeit. Auf dieser Tatsache beruht die Möglichkeit, die unveränderte Base vom Mono-äthoxy-Derivat abzutrennen<sup>2)</sup>. Wir saugten den ausgefallenen Niederschlag von der ätherischen Lösung ab, wuschen zuerst mit wenig absolutem Äther zur Entfernung der anhaftenden Base und schliesslich noch mit Wasser, um eventuell noch vorhandenes Kaliumcarbonat herauszulösen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 12 g. Die Ätherlösung trockneten wir nochmals mit festem Ätzkali und verdampften dann den Äther auf dem Wasserbad. Den Rückstand unterwarfen wir der Destillation im Vakuum. Unter 11 mm Druck erhielten wir zwischen 166 und 168° 10 g unveränderte Base zurück. Zwischen 230 und 235° erhielten wir noch 2,5 g Mono-äthoxy-Derivat, das beim Anreiben mit wenig Methanol krystallin erstarrte.

Die erhaltenen 14,5 g Mono-äthoxy-Derivat krystallisierten wir mehrmals aus Essigester um; es zeigte den Smp. 104—105°.

4,549 mg Subst. gaben 11,682 mg CO<sub>2</sub> und 3,571 mg H<sub>2</sub>O

2,852 mg Subst. gaben 0,335 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 743 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub> Ber. C 69,86 H 8,80 N 13,58%

Gef. „ 70,08 „ 8,78 „ 13,33%

<sup>1)</sup> Wenn man mit Sodalösung (gesättigt) alkalisch macht, wird nicht die ganze Menge der gebildeten Hydrochloride umgesetzt, die Ausfällung bleibt unvollständig.

<sup>2)</sup> Versuche, über das Hydrochlorid oder das Oxalat durch fraktionierte Krystallisation zu trennen, zeigten keine befriedigenden Resultate.

## Pikrat des Mono-äthoxy-aminomethyl-tetrahydro-chinolins.

Eine konzentrierte Lösung des Mono-äthoxykörpers liefert mit wenig alkoholischer Pikrinsäurelösung ein rotes Pikrat, das wir mehrmals aus Alkohol umkrystallisierten. Es bildet rote Nadeln vom Smp. 131–132°. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig verwandelt es sich in die weiter unten beschriebene gelbe Form.

2,413 mg Subst. gaben 0,345 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 743 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub> Ber. N 16,09 Gef. N 16,17%

Indem wir eine konzentrierte, alkoholische Lösung des Monoäthoxy-derivates mit viel überschüssiger Pikrinsäure versetzten, gewannen wir ein gelbes Pikrat, das, nachdem wir es mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert hatten, den Smp. 144–145° zeigte. Es bildet gelbe Prismen und wandelt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise in die rote Form um, die nach der gelben Form auskrystallisiert.

2,039 mg Subst. gaben 0,291 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 745 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub> Ber. N 16,09 Gef. N 16,08%

## Einwirkung von konz. HCl auf das Mono-äthoxyderivat im Rohr (VI).

10 g des Mono-äthoxy-Körpers erhitzen wir im Rohr mit 40 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure während 20 Stunden auf 150°. Wir dampften den filtrierten Rohrinhalt auf dem Wasserbad ein. Den entstandenen weissen Krystallbrei nahmen wir mit wenig Wasser auf und versetzten unter Kühlung vorsichtig mit konz. Natronlauge im Überschuss; dabei schied sich ein braun gefärbtes Öl ab. Die alkalische Lösung ätherten wir mehrmals aus und trockneten die Ätherauszüge mit festem Ätzkali. Das Öl, das wir nach dem Eindampfen der ätherischen Lösung erhielten, destillierten wir im Vakuum. Unter 13 mm Druck erhielten wir bis 176° 1 g Vorlauf, von 176–178° 6 g des Körpers VI, und zurück blieb im Kolben eine geringe Menge eines braunen Harzes. Wir destillierten die Hauptfraktion noch zweimal im Hochvakuum und erhielten ein hellgelb gefärbtes Öl vom Sdp. 91–92° unter 0,005 mm Druck.

2,902 mg Subst. gaben 8,149 mg CO<sub>2</sub> und 2,278 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 76,55 H 8,57%

Gef. „ 76,62 „ 8,78%

## Pikrat des Körpers VI.

Zu einer Probe der Substanz VI gaben wir überschüssige alkoholische Pikrinsäurelösung. Es fällt dabei ein orangeroter Niedersehlag aus, den wir mehrmals aus viel Alkohol umkrystallisierten. Das Pikrat ist in Alkohol und Wasser in der Kälte kaum löslich, selbst in siedendem Alkohol löst es sich nur sehr schwer; Smp. 193–194° (Zersetzung).

## Acetylderivat des Körpers VI.

1 g des Körpers VI vermischten wir mit 2 g Essigsäure-anhydrid, wobei Erwärmung eintrat. Wir liessen 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen, verdünnten hierauf mit Wasser auf das doppelte Volumen und versetzten mit Natronlauge im Überschuss. Dabei schied sich ein weisser, krystalliner Niederschlag ab, von dem wir absaugten. Wir krystallisierten mehrmals aus verdünntem Alkohol um, aber unterhalb 60°, da sich sonst das Acetylderivat immer ölig abschied. Nach 6-stündigem Trocknen im Hochvakuum besass es den Smp. 97–98°.

4,271 mg Subst. gaben 11,468 mg CO<sub>2</sub> und 2,964 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub> Ber. C 73,01 H 7,88%

Gef. „ 73,27 „ 7,76%

## Benzoylderivat des Körpers VI.

0,5 g der Base versetzten wir mit 1,5 g Benzoesäure-anhydrid, wobei Erwärmung eintrat. Wir erhitzen noch 3 Stunden auf dem Wasserbad; dabei verflüssigte sich das Substanzgemisch. Beim Abkühlen erstarrte es zu einem halbfesten Krystallbrei. Wir nahmen mit Wasser auf und versetzten mit Natronlauge im Überschuss. Es schied sich ein gelbes Öl ab, das wir in Äther aufnahmen. Nach Verdampfen des Äthers erstarrte der Rückstand beim Anreiben krystallinisch. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmolz das Benzoylderivat bei 121—122°.

4,269 mg Subst. gaben 12,226 mg CO<sub>2</sub> und 2,632 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> ON <sub>2</sub>	Ber. C 78,05	H 6,84%
	Gef. „ 78,10	„ 6,89%

## Perchlorat des Körpers VI.

Wir übergossen eine Probe der Substanz VI mit 60-proz. Perchlorsäure. Den dabei entstandenen Krystallbrei strichen wir auf Ton und krystallisierten dann mehrmals aus Wasser um. Die erhaltenen büschelförmigen Prismen schmolzen bei 63—65°. Das Perchlorat ist in Alkohol leicht löslich.

3,287 mg Subst. gaben 0,277 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 743 mm)

C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Cl	Ber. N 9,70	Gef. N 9,56%
--	-------------	--------------

## Thiocarbanilid-Derivat des Körpers VI.

Zu einer Lösung von 0,5 g Körper VI in 10 cm<sup>3</sup> Alkohol gaben wir die berechnete Menge, das heisst 0,4 g Phenylsenfö. Die Reaktion trat unter Erwärmung ein, wobei sich ein weisser Niederschlag abschied. Wir saugten davon ab und krystallisierten aus einer Mischung von Dioxan und Isopropylalkohol um. Weisse Nadelchen vom Smp. 172—173°, unlöslich in Wasser, in Alkohol auch in der Siedehitze nur sehr schwer löslich, löslich in Dioxan.

4,197 mg Subst. gaben 10,878 mg CO<sub>2</sub> und 2,483 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> S	Ber. C 70,55	H 6,55%
	Gef. „ 70,69	„ 6,62%

## Anthrachinonsulfosäure-derivat des Körpers VI.

Wir lösten 0,5 g der Base VI in 3 cm<sup>3</sup> verdünnter Salzsäure und gaben eine Lösung von anthrachinonsulfosaurem Natrium (0,3 g in 7 cm<sup>3</sup> Wasser) hinzu. Wir saugten von dem entstandenen orangefarbigem Niederschlag ab und wuschen ihn sorgfältig mit Wasser. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir hellgelbe Prismen vom Smp. 222—223°. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leichter löslich.

3,885 mg Subst. gaben 9,344 mg CO<sub>2</sub> und 1,875 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> S	Ber. C 65,53	H 5,08%
	Gef. „ 65,60	„ 5,40%

## Nitrosamin des Körpers VI.

Wir lösten 0,5 g Körper VI in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig, verdünnten mit 3 cm<sup>3</sup> Wasser und gaben 2 Tropfen konz. Salzsäure hinzu. Unter Eiskühlung versetzten wir dann tropfenweise mit 2-n. Natriumnitritlösung, bis durch Kaliumjodidstärkekleisterpapier ein Überschuss angezeigt wurde. Es fiel ein hellgelber Niederschlag aus. Wir liessen noch bei Zimmertemperatur stehen, bis die Gasentwicklung beendet war und verdünnten dann

mit Wasser auf das doppelte Volumen. Wir krystallisierten den abgeschiedenen Körper aus verdünntem Alkohol um und erhielten schwach gelb gefärbte, feine, verfilzte Nadelchen vom Smp. 95--96°. Das Nitrosamin ist in Wasser, auch in der Hitze, nur sehr wenig löslich, dagegen löst es sich in Alkohol in der Siedehitze leicht.

1,590 mg Subst. gaben 0,267 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 745 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub> Ber. N 19,35 Gef. N 19,11%

Das Nitrosamin gibt mit Phenol deutlich die *Liebermann'sche* Reaktion.

Kondensation von 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin mit Acetessigester (VII).

5 g der Base versetzten wir mit der berechneten Menge (4 g) Acetessigester. Es trat Erwärmung auf 55° ein; das Reaktionsprodukt erstarrte zu einem festen, weissen krystallinen Körper. Wir liessen noch 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und krystallisierten dann mehrere Male aus Methanol um. Weisse Prismen, Smp. 95--96°, in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol sehr leicht löslich.

4,307 mg Subst. gaben 11,093 mg CO<sub>2</sub> und 3,138 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 70,04 H 8,08%  
Gef. „ 70,25 „ 8,15%

Alle Schmelzpunkte wurden im *Berl*-Block bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die Substanzen wurden vor den Analysen während 6 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Die Analysen wurden teilweise auf der Halbmikro-Verbrennungsapparatur in unserm Laboratorium, teilweise im mikroanalytischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

### Errata.

Helv. **30**, 667 (1947), Abhandlung 86 von *G. Schwarzenbach* und *Ch. Wittwer*, Fussnote 2, lies: Für die Überlassung des 1-Methylcyclopentadions-2,3 sind wir Herrn Prof. Dr. *Pl. A. Plattner* und für das  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -butyrolacton Herrn Dr. *H. Schinz* zu Dank verpflichtet.