

# Über hydrierte 2-Styrylchinoline

Von G. BUCHMANN und H. KIRSCH

Mit 6 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Chinaldin wurde mit aromatischen Aldehyden zu 2-Styrylchinolinen kondensiert und diese Kondensationsprodukte zu den entsprechenden Tetrahydroderivaten hydriert. Mit diesen hydrierten Chinolinderivaten wurden N-Substitutionen ausgeführt.

Bei der Druckhydrierung von 2-Styrylchinolin wurde nach vollständiger Umsetzung 2-Cyclohexyläthyldekahydrochinolin gewonnen.

Die Bromierung und Sulfonierung des 2- $\beta$ -Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolins führte zu Substitutionen im Benzolring des hydrierten Chinolinringsystems.

Am 2- $\beta$ -Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin-molekül konnte aus sterischen Gründen eine Quaternisierung und am 2- $\beta$ -Cyclohexyläthyl-dekahydrochinolin-molekül eine N-Alkylierung nicht erzielt werden. Die Zusammenstellung des Molekülmodells aus STUART-Kalotten zeigte, daß die gewinkelte Anordnung der Methylengruppen am C<sub>2</sub> in Verbindung mit der großen Raumbeanspruchung der Wasserstoffatome dieser Gruppen auf die Quaternisierung des N-Methylderivates unter sterischer Hinderung einwirken.

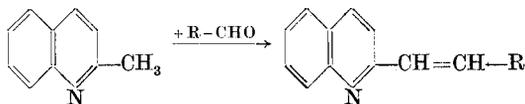
Infrarotspektroskopisch ließ sich beweisen, daß bei elektrophilen Substitutionen des 2- $\beta$ -Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolins die eintretenden Substituenten in den Benzolring zum C<sub>5</sub> bzw. zum C<sub>6</sub> gelenkt werden.

## 1. Darstellung von 2-Styrylchinolinen und deren Hydrierung

### Darstellung von 2-Styrylchinolinen

Das als Ausgangsstoff für Reaktivitätsstudien vorgesehene 2-Styrylchinolin wurde nach KASLOW und STAYNER<sup>1)</sup> durch Kondensation von Chinaldin mit Benzaldehyd in Gegenwart von Acetanhydrid dargestellt. In ähnlicher Weise wurden Alkoxyderivate des Benzaldehyds kondensiert.

Die Umsetzung erfolgte nach folgender Gleichung:

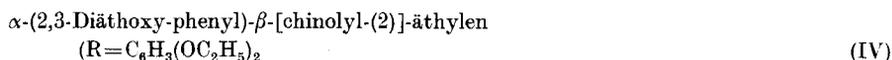
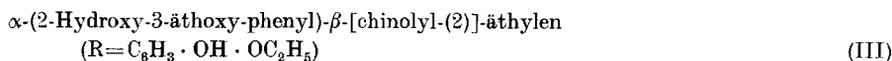
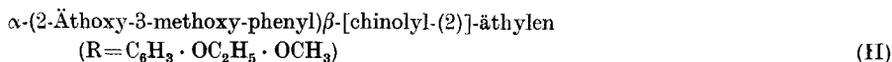


Es wurden dargestellt:

$\alpha$ -(2-Hydroxy-3-methoxy-phenyl)- $\beta$ -[chinolyl-(2)]-äthylen  
(R=C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> · OH · OCH<sub>3</sub>)

(I)

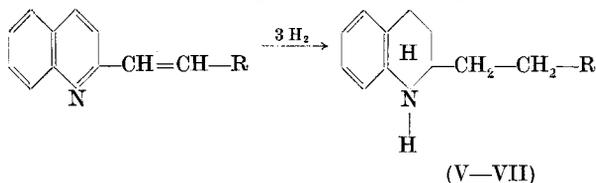
<sup>1)</sup> C. E. KASLOW u. R. DALE STAYNER, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1716 (1945).



Das 4-Methoxy-phenylderivat und die Kondensationsprodukte aus o-Vanillin, o-Vanillinäthyläther und aus novo-Vanillin liegen als gelbe feinkristalline Substanzen vor. Das aus novo-Vanillinäthyläther gewonnene Derivat ist ein dickflüssiges Öl.

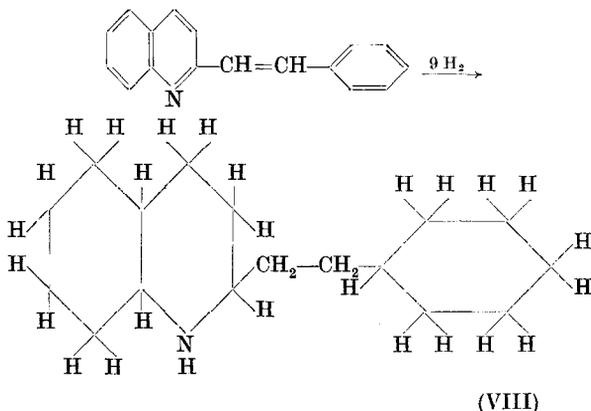
Nach der Methode von v. GRABSKI<sup>2)</sup> wurden die Kondensationsprodukte aus Anisaldehyd, o-Vanillin und aus o-Vanillinäthyläther hydriert.

Die Umsetzung entsprach folgender Gleichung:



Die hydrierten Verbindungen, die  $\alpha$ -(Alkoxy-phenyl)- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(2)]-äthane (V-VII) liegen als gelbe, zähflüssige und hochsiedende Öle vor. Das hydrierte Kondensationsprodukt aus o-Vanillin fällt als gelbes Pulver an. Das 2-Styrylchinolin-molekül wurde bei erhöhter Temperatur und unter Anwendung von erhöhtem Druck in Gegenwart von RANEY-Nickel als Katalysator an der  $\alpha$ -ständigen Doppelbindung und in dem Ringsystem vollständig hydriert.

Dieser Reaktionsvorgang wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

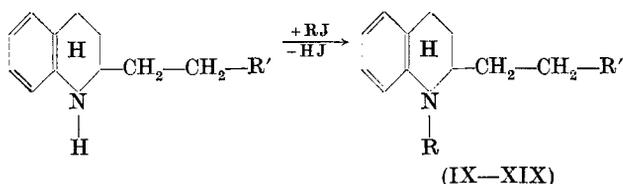


<sup>2)</sup> F. v. GRABSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 1956 (1902).

Es wurde die Aufnahme von achtzehn Wasserstoffatomen im Molekül festgestellt. Das dargestellte 2- $\beta$ -Cyclohexyl-äthyl-dekahydrochinolin bildet farblose, nadelförmige Kristalle.

## 2. Reaktivitätsstudien an hydrierten 2-Styrylchinolinen

Die dargestellten Phenäthyl-tetrahydro-derivate wurden mit Alkyljodiden N-alkyliert. Die Umsetzung erfolgte gemäß folgender Gleichung:



Es wurden dargestellt:

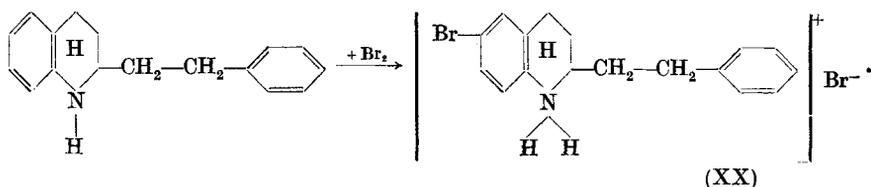
- a) Alkylierung von 2- $\beta$ -Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin
- N-Methyl-2- $\beta$ -phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (R=CH<sub>3</sub>) (IX)
  - N-Äthyl-2- $\beta$ -phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (X)
  - N-n-Propyl-2- $\beta$ -phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (R=n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) (XI)
  - N-Benzyl-2- $\beta$ -phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>) (XII)
- b) Alkylierung von  $\omega$ -Anisyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin
- $\alpha$ -(4-Methoxy-phenyl)-N-Methyl- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydrochinolyl-(2)]-äthan (R=CH<sub>3</sub>) (XIII)
  - $\alpha$ -(4-Methoxy-phenyl)-N-äthyl- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydrochinolyl-(2)]-äthan (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (XIV)
  - $\alpha$ -(4-Methoxy-phenyl)-N-n-propyl- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydrochinolyl-(2)]-äthan (R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) (XV)
  - $\alpha$ -(4-Methoxy-phenyl)-N-benzyl- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydrochinolyl-(2)]-äthan (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>) (XVI)
- c) Alkylierung von  $\alpha$ -(2-Äthoxy-3-methoxy-phenyl)- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydrochinolyl-(2)]-äthan
- $\alpha$ -(2-Äthoxy-3-methoxy-phenyl)-N-methyl- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydrochinolyl-(2)]-äthan (R=CH<sub>3</sub>) (XVII)
  - $\alpha$ -(2-Äthoxy-3-methoxy-phenyl)-N-äthyl- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydrochinolyl-(2)]-äthan (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (XVIII)
  - $\alpha$ -(2-Äthoxy-3-methoxy-phenyl)-N-n-propyl- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydrochinolyl-(2)]-äthan (R=n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) (XIX)

Bei der N-Alkylierungsreaktion nahm die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Länge der Alkylkette ab.

Bei diesen Reaktionen waren lange Reaktionszeiten erforderlich.

Die gewonnenen N-Alkylderivate sind als dickflüssige, gelbe Öle in Wasser schwer und in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Lediglich das N-Methyl-2- $\beta$ -phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin bildet nadelförmige Kristalle. Ihre Siedepunkte nehmen mit anwachsender Länge

der Alkylkette zu. Unter Lichteinwirkung verfärben sich diese Öle sehr schnell. Zur Überprüfung der Reaktivität bei den vorhandenen beiden elektrophilen Substitutionen im Benzolring des hydrierten Moleküls werden die Bromierung und die Sulfonierung versucht. Das Bromderivat wurde als Hydrobromid isoliert, wie es folgende Reaktionsgleichung wiedergibt:



Es entstand 2- $\beta$ -Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-6-brom-chinolin-hydrobromid.

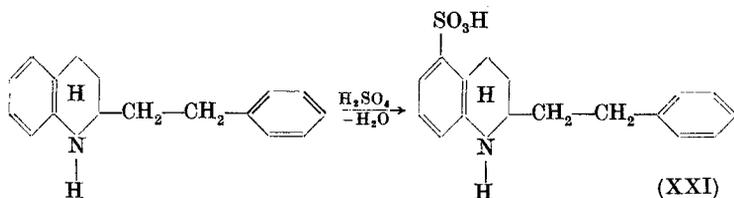
Die aus dem Hydrobromid nach Alkalisieren erhaltene Base liegt als ein dickflüssiges, braunes Öl vor.

Die Reaktivität des Bromatoms am C<sub>6</sub> wurde an einigen charakteristischen Reaktionen studiert. Die hydrolytische Abspaltung des Halogenatoms wurde im sauren und alkalischen Medium versucht. Bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure in Dioxan und von alkoholischer 2n-Kalilauge wurde keine Veränderung am Molekül beobachtet.

Unter den Bedingungen einer Verätherung erfolgte keine nucleophile Substitution am C<sub>6</sub>.

Die Sulfonierung von 2- $\beta$ -Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin wurde bei 0° mit konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt und eine in Wasser unlösliche Sulfonsäure als Semihydrat erhalten.

Die Reaktion vollzog sich nach folgender Gleichung:



Bei Quaternisierungsversuchen mit 2- $\beta$ -Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolinen wurde Inaktivität des Moleküls festgestellt.

Es zeigte sich, daß die Quaternisierung derartiger hydrierter Chinoline mit längerer Seitenkette am C<sub>2</sub> offensichtlich durch sterische Hinderung gestört wurde.

Zur Veranschaulichung der sterischen Beeinflussung dieser Reaktion wurden diese Moleküle als Modelle aus STUART-Kalotten zusammengesetzt. Am Modell des N-Methyl-2- $\beta$ -phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-

chinolins konnte man deutlich die freie Drehbarkeit bei nur einer Methylgruppe am Stickstoffatom erkennen.

Demgegenüber standen der Anlagerung einer zweiten Methylgruppe an das sekundäre Stickstoffatom die gewinkelten Methylengruppen der Seitenkette am C<sub>2</sub> im Wege, so daß die freie Drehbarkeit weitgehend eingeengt wurde.

Das 2- $\beta$ -Cyclohexyläthyl-dekahydrochinolin-molekül wurde auf seine Reaktionsfähigkeit am sekundären Stickstoffatom hin überprüft. Selbst nach mehrtägiger Einwirkung von Methyljodid bei erhöhter Temperatur wurde keine N-Methylierung erzielt.

Die sterischen Verhältnisse wurden am Molekülmodell aus STUART-Kalotten untersucht, wobei eindeutig festgestellt wurde, daß die beiden Wasserstoffatome am C<sub>8</sub>-Atom eine sterische Hinderung der Methylgruppe am Stickstoffatom hervorrufen.

### 3. Auswertung von IR-Spektren zur Konstitutionsaufklärung

BRAUN, GRABOWSKI und RAWICZ<sup>3)</sup> beweisen am Tetrahydrochinolinmolekül, daß dies sich bei weiteren Substitutionsreaktionen wie ein N-substituiertes Anilin verhält und deshalb elektrophile Substitutionen am C<sub>4</sub> erfolgen.

Zur Festlegung der fraglichen Konstitution des Brom- und des Sulfonsäurederivates vom 2- $\beta$ -Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin wurden die Infrarotspektren des Ausgangsstoffes (s. Abb. 1 u. 2) mit denjenigen der in ihrer Struktur noch unbekanntem Umsetzungsprodukte verglichen (s. Abb. 3 bis 6).

Für den Eintritt des Halogenatoms in den Benzolring des tetrahydrierten Chinaldinringsystems gibt es nach BRÜGEL<sup>4)</sup> zwei Substitutionsmöglichkeiten:

- a) 1.2.3-Trisubstitution mit starken Banden bei 770–805 cm<sup>-1</sup>;
- b) 1.2.4-Trisubstitution mit Banden im Bereich von 795–830 cm<sup>-1</sup>.

Die 1.2.3-Trisubstitution scheidet aus, weil in dem betreffenden Bereich keine zusätzliche Bande im Spektrum des Bromderivates auftritt. Eine weitere Bande liegt bei 825 cm<sup>-1</sup>; somit ist die 1.2.4-Trisubstitution sehr wahrscheinlich (s. Abb. 3 und 4). Das Halogenatom kann demnach am C<sub>6</sub> oder C<sub>7</sub> haften. Aus bekannten Benzolspektren ist eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten erschwert. PRACHT<sup>5)</sup> legte bei der Halogenierung des Tetrahydrochinaldins das

<sup>3)</sup> J. v. BRAUN u. A. GRABOWSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3169 (1913).

<sup>4)</sup> W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, S. 243 (1957).

<sup>5)</sup> H. PRACHT, Diplomarbeit, Merseburg 1960.

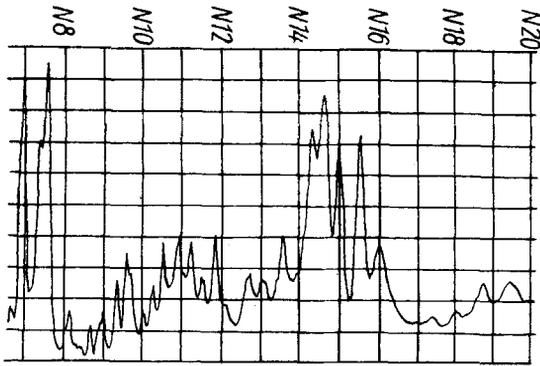


Abb. 1

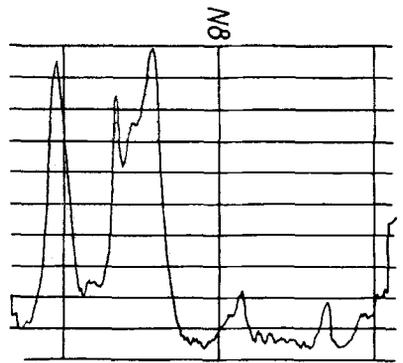


Abb. 2

Abb. 1 u. 2. Infrarotspektrum des 2-β-Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolins

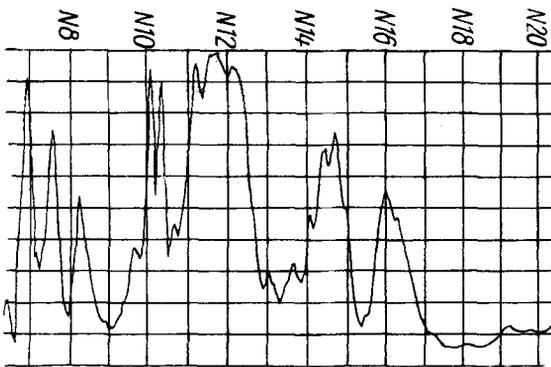


Abb. 3

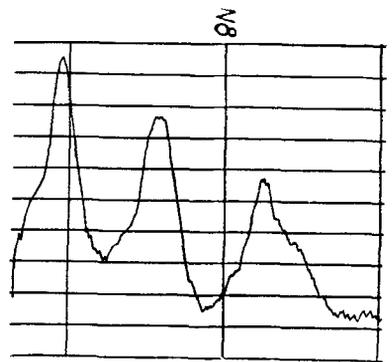


Abb. 4

Abb. 3 u. 4. Infrarotspektrum des 2-β-Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-6-brom-chinolin-hydrobromids

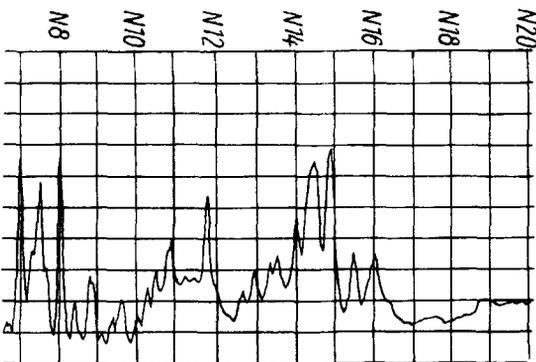


Abb. 5

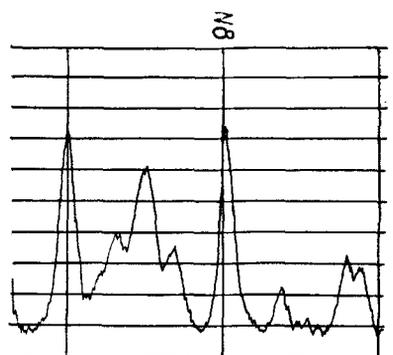


Abb. 6

Abb. 5 u. 6. Infrarotspektrum der 2-β-Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin-5-sulfonsäure

$C_6$ -Atom für das eintretende Halogenatom fest. Diese Stellung des Substituenten wird auch vielmehr dort und nicht am  $C_7$  vermutet.

Für den Eintritt der Sulfogruppe in den Benzolring des hydrierten Chinaldinringsystems gelten auch die voranstehenden beiden Substitutionsmöglichkeiten. Eine starke Bande liegt bei  $803\text{ cm}^{-1}$ ; folglich steht die 1.2.3-Trisubstitution fest (s. Abb. 5 und 6). Die Sulfogruppe kann also am  $C_5$  oder  $C_8$  haften. Durch Vergleich des Spektrums der fraglichen Struktur mit demjenigen der 5- bzw. 8-substituierten Tetrahydrochinoline wird die  $C_5$ -Stellung für die Sulfogruppe festgelegt, es fehlt eine für die  $C_8$ -Stellung charakteristische Bande.

Vergleicht man die hier beobachtete Substituentenlenkung mit derjenigen im Tetrahydrochinaldin, so wird hiermit Übereinstimmung festgestellt.

#### 4. Beschreibung der Versuche

##### $\alpha$ -(2-Hydroxy-3-methoxy-phenyl)- $\beta$ -[chinolyl-(2)]-äthylen

Eine Lösung von 14,3 g (0,1 Mol) Chinaldin und 15,2 g o-Vanillin in 5,1 g Acetanhydrid wurde im Ölbad sechzehn Stunden auf  $160^\circ$  erhitzt. Die noch heiße Reaktionslösung wurde in 60 ml 10proz. Natronlauge gegeben.

Nachdem das Öl erstarrt war, wurde filtriert, mit Wasser und mit wenig eiskaltem Alkohol nachgewaschen.

Gelbe, feinkristalline Substanz (A.), Fp  $127\text{--}129^\circ$ .

Ausbeute: 16,0 g; 57,7% d. Th.

Löslich in Aceton und Äther; unlöslich in Wasser.

$C_{18}H_{15}NO_2$  (277,3) ber.: N 5,05; gef.: N 5,23.

##### $\alpha$ -(2-Äthoxy-3-methoxy-phenyl)- $\beta$ -[chinolyl-(2)]-äthylen

Dargestellt nach voranstehender Vorschrift aus 18,0 g (0,1 Mol) o-Vanillin-äthyläther, 14,3 g Chinaldin und 5,1 g Acetanhydrid.

Gelbe, feinkristalline Substanz (Benzin), Fp.  $60\text{--}62^\circ$ .

Ausbeute: 14,0 g; 45,9% d. Th.

Löslich in Alkohol, Äther und Aceton; unlöslich in Wasser.

$C_{20}H_{19}NO_2$  (305,4) ber.: N 4,58; gef.: 4,86.

##### $\alpha$ -(2-Hydroxy-3-äthoxy-phenyl)- $\beta$ -[chinolyl-(2)]-äthylen

Die Darstellung erfolgte nach voranstehender Vorschrift aus 16,6 g (0,1 Mol) novo-Vanillin, 14,3 g Chinaldin und 5,1 g Acetanhydrid.

Gelbe, feinkristalline Substanz (Benzin), Fp.  $90\text{--}92^\circ$ .

Ausbeute: 15,3 g; 52,5% d. Th.

Löslich in Alkohol und Aceton; unlöslich in Wasser.

$C_{18}H_{17}NO_2$  (291,3) ber.: N 4,80%; gef.: 4,96.

##### $\alpha$ -(2,3-Diäthoxy-phenyl)- $\beta$ -[chinolyl-(2)]-äthylen

Nach mitgeteilter Vorschrift aus 10 g (0,05 Mol) novo-Vanillinäthyläther, 7,1 g Chinaldin und 3,0 g Acetanhydrid dargestellt. Die ätherische Lösung wurde wie üblich aufgearbeitet. Das Umsetzungsprodukt blieb zähflüssig.

Kp.<sub>15</sub> 270—273°; n<sub>D</sub><sup>70</sup> 1,5896; gelbes Öl.

Ausbeute: 8,3 g; 52,2% d. Th.

Löslich in Alkohol und Aceton; unlöslich in Wasser.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (319,4) ber.: N 4,38; gef.: N 4,36.

### $\alpha$ -(2-Hydroxy-3-methoxy-phenyl)- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(2)]-äthan

Zu einer Lösung von 10,0 g (0,035 Mol)  $\alpha$ -(2-Hydroxy-3-methoxyphenyl)- $\beta$ -[chinoly-(2)]-äthylen in 350 ml absolutem Äthanol wurden in kleinen Anteilen 30 g Natrium gegeben. Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser versetzt und der Alkohol abdestilliert. Es schieden sich braune Flocken ab, die mit Äther aufgenommen wurden. Nach Abdestillieren des Äthers blieben rotbraune Kristalle zurück.

Gelbe, feinkristalline Substanz (verd. A.), Fp. 68—70°.

Ausbeute: 7,3 g; 73,6 % d. Th.

Löslich in Aceton und Eisessig.

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (283,3) ber.: N 4,94; gef.: N 5,00.

### $\alpha$ -(2-Äthoxy-3-methoxy-phenyl)- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(2)]-äthan

Nach voranstehender Vorschrift wurden 10,0 g (0,032 Mol)  $\alpha$ -(2-Äthoxy-3-methoxyphenyl)- $\beta$ -[chinoly-(2)]-äthylen hydriert. Nach Verdunsten des Äthers blieb ein Öl zurück, das nach dem Trocknen mit Pottasche fraktioniert wurde.

Kp.<sub>15</sub> 271—275°; n<sub>D</sub><sup>70</sup> 1,5938; gelbes Öl.

Ausbeute: 6,0 g; 60,2% d. Th.

Löslich in Alkohol und Aceton; unlöslich in Wasser.

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub> (311,4) ber.: N 4,50; gef.: N 4,66.

### 2- $\beta$ -Cyclohexyläthyl-dekahydrochinolin

Zur Druckhydrierung im Autoklaven wurden 19,6 g (0,086 Mol) 2-Styrylchinolin in 100 ml Dioxan gelöst und 20 g RANEY-Nickel wurden hinzugefügt. Bei 200° stellte sich der Höchstdruck ein; die Gesamtaufnahme des Wasserstoffs betrug 80 atü. Der Autoklav wurde mit 10 ml Dioxan nachgespült; nach dem Abdestillieren des Dioxans blieb als Rückstand eine farblos kristallisierende Substanz.

Farblose Nadeln (A.), Fp. 78—79°. Hydrochlorid Fp. 240°.

Ausbeute: 12,9 g; 60,0% d. Th.

Löslich in Benzol, Aceton, Äther und Chloroform.

C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>N · HCl (285,9); Hydrochlorid zur Analyse

ber.: N 4,90; gef.: N 5,05.

### N-Methyl-2- $\beta$ -phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin

Ein Gemisch aus 2,37 g (0,01 Mol) 2-Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin und 1,42 g Methyljodid wurde acht Stunden auf siedendem Wasserbad erhitzt. Durch Extrahieren mit Äther wurden nicht umgesetzte Ausgangsstoffe entfernt. Der Rückstand wurde mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers blieben gelbe Nadeln zurück.

Weißer Nadeln (A.), Fp. 72°.

Ausbeute: 1,6 g; 63,7 % d. Th.

Löslich in Aceton; unlöslich in Wasser.

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N (251,4) ber.: C 85,99; gef.: C 85,94

H 8,42                      H 8,43.

**N-Äthyl-2- $\beta$ -phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin**

2,37 g (0,01 Mol) 2-Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin wurden mit 1,56 g Äthyljodid versetzt und einen Tag auf dem Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte gemäß voranstehender Vorschrift. Nach Abdampfen des Äthers blieb ein dunkles Öl zurück, das fraktioniert wurde.

Kp<sub>15</sub> 232–235°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5778; gelbes Öl, färbt sich bald dunkel.

Ausbeute: 1,1 g; 41,5% d. Th.

Löslich in Alkohol und Aceton; unlöslich in Wasser.

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N (265,4) ber.: N 5,27; gef.: N 5,18.

**N-n-Propyl-2- $\beta$ -phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin**

Analog wurden 2,37 g (0,01 Mol) 2-Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin mit 1,7 g n-Propyljodid umgesetzt.

Kp<sub>15</sub> 238–240°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5813; gelbes Öl, färbt sich bald dunkel.

Ausbeute: 1,0 g; 35,8% d. Th.

Löslich in Alkohol und Aceton; unlöslich in Wasser.

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N (279,4) ber.: N 5,01; gef.: N 5,03.

**N-Benzyl-2- $\beta$ -phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin**

Analog wurden 2,37 g (0,01 Mol) 2-Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin mit 2,18 g Benzyljodid umgesetzt.

Kp<sub>15</sub> 264–266°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,6043; gelbes Öl.

Ausbeute: 1,2 g; 36,7% d. Th.

Löslich in Alkohol und Aceton; unlöslich in Wasser.

C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>N (327,4) ber.: N 4,27%; gef.: 4,30.

 **$\alpha$ -(4-Methoxy-phenyl)-N-methyl- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(2)]-äthan**

Dargestellt nach voranstehender Vorschrift aus 2,67 g (0,01 Mol)  $\alpha$ -(4-Methoxy-phenyl)- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(2)]-äthan und 1,42 g Methyljodid.

Kp<sub>15</sub> 278–280°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5822; gelbes Öl, färbt sich unter Lichteinwirkung dunkel.

Ausbeute: 1,2 g; 42,7% d. Th.

Löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton; unlöslich in Wasser.

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>NO (281,4) ber.: N 4,97; gef.: N 5,00.

 **$\alpha$ -(4-Methoxy-phenyl)-N-äthyl- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(2)]-äthan**

Dargestellt nach mitgeteilter Vorschrift aus 2,67 g (0,01 Mol)  $\alpha$ -(4-Methoxy-phenyl)- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(2)]-äthan und 1,56 g Äthyljodid.

Kp<sub>15</sub> 288–291°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5857; gelbes Öl, färbt sich unter Lichteinwirkung dunkel.

Ausbeute: 1,0 g; 33,9% d. Th.

Löslich in Alkohol und Aceton; unlöslich in Wasser.

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO (295,4) ber.: N 4,74; gef.: N 4,89.

 **$\alpha$ -(4-Methoxy-phenyl)-N-n-propyl- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(2)]-äthan**

Die Darstellung erfolgte analog aus 2,67 g (0,01 Mol)  $\alpha$ -(4-Methoxy-phenyl)- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(2)]-äthan und 1,70 g n-Propyl-jodid.

Kp<sub>15</sub> 294–297°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5900; gelbes Öl, färbt sich unter Lichteinwirkung dunkel.

Ausbeute: 1,4 g; 45,3% d. Th.

Löslich in Alkohol und Aceton; unlöslich in Wasser.

C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>NO (309,4) ber.: N 4,52; gef.: N 4,71.

**$\alpha$ -(4-Methoxy-phenyl)-N-benzyl- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(2)]-äthan**

Die Benzylierung erfolgte analog mit 2,67 g (0,01 Mol)  $\alpha$ -(4-Methoxy-phenyl)- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(2)]-äthan und 2,18 g Benzyl-jodid.

Kp.<sub>15</sub> 310—313°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,6188; gelbes Öl.

Ausbeute: 1,3 g; 36,4% d. Th.

Löslich in Alkohol und Aceton; unlöslich in Wasser.

C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NO (357,5) ber.: N 3,91; gef.: N 3,93.

 **$\alpha$ -(2-Äthoxy-3-methoxy-phenyl)-N-methyl- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydrochinoly-(2)]-äthan**

Die Verbindung wurde nach mitgeteilter Vorschrift aus 3,1 g (0,01 Mol)  $\alpha$ -(2-Äthoxy-3-methoxy-phenyl)- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(2)]-äthan und 1,42 g Methyljodid erhalten.

Kp.<sub>15</sub> 268—270°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5540; gelbes Öl, färbt sich unter Lichteinwirkung dunkel.

Ausbeute: 1,3 g; 40,0% d. Th.

Löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton; unlöslich in Wasser.

C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub> (325,4) ber.: N 4,30; gef.: N 4,47.

 **$\alpha$ -(2-Äthoxy-3-methoxy-phenyl)-N-äthyl- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydrochinoly-(2)]-äthan**

Die Darstellung erfolgte analog aus 3,1 g (0,01 Mol)  $\alpha$ -(2-Äthoxy-3-methoxy-phenyl)- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(2)]-äthan und 1,56 g Äthyl-jodid.

Kp.<sub>15</sub> 275—277°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5576; gelbes Öl, färbt sich unter Lichteinwirkung dunkel.

Ausbeute: 1,2 g; 35,4% d. Th.

Löslich in Alkohol und Aceton; unlöslich in Wasser.

C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub> (339,4) ber.: N 4,12; gef.: N 4,17.

 **$\alpha$ -(2-Äthoxy-3-methoxy-phenyl)-N-n-propyl- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydrochinoly-(2)]-äthan**

Dargestellt nach voranstehender Vorschrift aus 3,1 g (0,01 Mol)  $\alpha$ -(2-Äthoxy-3-methoxy-phenyl)- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(2)]-äthan und 1,70 g n-Propyljodid.

Kp.<sub>15</sub> 282—285°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5612; gelbes Öl, färbt sich unter Lichteinwirkung dunkel.

Ausbeute: 1,3 g; 36,8% d. Th.

Löslich in Alkohol und Aceton; unlöslich in Wasser.

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (353,4) ber.: N 3,96%; gef.: N 3,97.

**N-Benzoyl-2- $\beta$ -phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin**

2,37 g (0,01 Mol) 2-Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin wurden mit 1,4 g Benzoylchlorid unter Zusatz von 10 ml 2-Natronlauge vermischt. Die Lösung erstarrte zu einem gelben Reaktionsprodukt.

Farblose, feinkristalline Substanz (A); Fp. 106—107°.

Rohausbeute: 3,2 g; Ausbeute: 2,8 g; 82,1% d. Th.

Löslich in Aceton und Chloroform.

C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>NO (341,4) ber.: C 84,42%; gef.: C 84,10%;

ber.: H 6,79%; gef.: H 6,79%.

**2- $\beta$ -Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-6-brom-chinolin-hydrobromid**

4,03 g (0,017 Mol) 2-Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin wurden in 25 ml Chloroform gelöst und 2,7 g Brom innerhalb einer halben Stunde unter Rühren hinzugefügt. Die Reaktionstemperatur lag bei 40°. Das Chloroform wurde abdestilliert; es blieb ein gelber, kristalliner Rückstand.

Rohausbeute: 5,3 g; Fp. (Äthanol) 182—184° (Z).

Ausbeute: 4,8 g; 71,3% d. Th.

Löslich in Chloroform; wenig löslich in Aceton.

$C_{17}H_{19}NBr_2$  (397,2) ber.: C 51,40; gef.: C 51,41;

ber.: H 4,82; gef.: H 4,83.

**2- $\beta$ -Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin-5-sulfonsäure**

4,74 g (0,02 Mol) 2-Phenäthyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin wurden in 47,4 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und drei Stunden bei 0° intensiv gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Eis gegeben, wobei sofort gelbe Flocken ausfielen. Sie wurden abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und danach getrocknet. Die rohe Sulfonsäure wurde in 10proz. Sodalösung gelöst und mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt. Rohausbeute: 6,1 g; gelbe, feinkristalline Substanz, Fp. 301—304° (Z).

Ausbeute: 5,0 g; 76,7% d. Th.

$C_{17}H_{19}NO_3S \cdot \frac{1}{2} H_2O$  (326,4) ber.: C 62,56; gef.: C 62,48;

ber.: H 6,17; gef.: H 6,18

*Merseburg, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1961.