

# Verlauf der Chinolinsynthese bei Tetralylaminen

## Das 7, 8-Tetramethylenchinolin

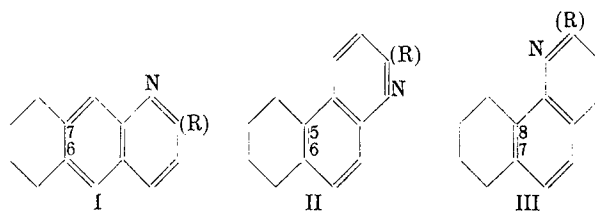
Von

J. LINDNER u. B. ZAUNBAUER

Aus dem pharmaz.-chem. Institut d. Universität Innsbruck

(Eingegangen am 7. 1. 1939. Vorgelegt in der Sitzung vom 12. 1. 1939)

Durch die Darstellungsmethode von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetralylamin nach GEORG SCHROETER<sup>1</sup> sind außer vielen anderen Derivaten des Tetrahydronaphthalins auch die Chinolin- und Chinaldinbasen in einfacher Weise zugänglich geworden, die an Stelle des dritten aromatischen Ringes der lange bekannten Naphthochinoline einen hydrierten Sechsering angegliedert enthalten.



Insbesondere konnten aus dem  $\beta$ -Tetralylamin im Gegensatz zum  $\beta$ -Naphthylamin auch die Tetrahydrobasen mit anthracenartiger Ringanordnung und auf dem Umweg über diese dann die rein aromatischen tricyklischen Verbindungen mit linearer Ringstellung gewonnen werden.

J. LINDNER hat behufs experimenteller Prüfung einer theoretischen Auffassung<sup>2</sup>, die beim  $\beta$ -Tetralylamin die ausschließliche oder überwiegende Bildung des linearen Ringsystems erwarten ließ, mit MARA DJULGEROWA und ALFRED MAYR<sup>3</sup> sowie mit MAX STAUFER<sup>4</sup> die Chinaldine I und II ( $R = CH_3$ ) dargestellt und

<sup>1</sup> LIEBIGS Ann. Chem. **426** (1922) 17.

<sup>2</sup> Vgl. die Arbeit von J. LINDNER und M. STAUFER, ANM. 4.

<sup>3</sup> Mh. Chem. **44** (1923) 337.

<sup>4</sup> Mh. Chem. **46** (1925) 231.

untersucht und auf dem Wege über I das 1-Methylantrapyridin gewonnen. Zur Ergänzung wurde mit ALFRED SIEGEL<sup>5</sup> auch das Chinaldin III hergestellt. Kurz vorher gelangten JULIUS v. BRAUN und HEINRICH GRUBER<sup>6</sup> vom  $\beta$ -Tetralylamin zu den Chinolinbasen (R = H) I und II und von I zum rein aromatischen Anthrapyridin. Von den sechs möglichen Verbindungen fehlte noch das 7, 8-Tetramethylenchinolin III (R = H).

Nach der Absicht J. LINDNERS bildet die Entstehung dieser letzteren Base bei der Chinolinsynthese, da ihr zufolge der  $\alpha$ -Stellung der Aminogruppe nur die anguläre Formel zukommen kann, einen weiteren Beweis für die Tatsache, daß die Anlagerung eines aromatischen Ringes an das Naphthalinsystem in angulärer Anordnung durch die vorangehende Hydrierung zum Tetralinsystem nicht behindert wird. Experimentell war die Herstellung und Untersuchung der Verbindung eine einfache Übungsaufgabe, doch dürfte die Mitteilung als Ergänzung zur Kenntnis der Körpergruppe berechtigt sein.

$\alpha$ -Amino-tetralin, gewonnen durch Nitrieren von Tetralin und Trennung der Nitrokörper nach G. SCHROETER, wurde ganz nach den Angaben von J. v. BRAUN und H. GRUBER der Chinolinsynthese unterworfen und in üblicher Weise aufgearbeitet. Auf 32 g Amin wurden 64 g Glycerin, 57 g Schwefelsäure, 16 g Nitrobenzol verwendet. Die Reaktion setzte sehr heftig ein und hatte Verluste zur Folge, so daß für die Ausbeute keine Anhaltspunkte gewonnen wurden. Die Chinolinbase ging im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 165–168° als gelbliches Öl über, das beim Abkühlen erstarrte und zunächst unscharf zwischen 15 und 20°, aus reinem Chlorhydrat zurückgewonnen und aus Petroläther umkristallisiert bei 26° schmolz. Die Base ist in Wasser unlöslich, in Äther, Alkohol, Aceton und dgl. leicht löslich und scheidet sich aus Petroläther körnig kristallinisch, oft in Rosettenform aus.

Das Chlorhydrat kann durch Eindampfen der Base mit konzentrierter Salzsäure erhalten und aus Alkohol umkristallisiert werden. Man erhält es in Form farbloser Nadeln, die sich bei 195° zu bräunen beginnen und bei ~215° unter Schwarzfärbung schmelzen.

Das Pikrat, aus alkoholischer oder ätherischer Lösung gefällt, ließ sich aus Wasser oder Alkohol umkristallisieren und trat dabei in Form eines Filzes von feinen Kristallnadeln auf. Es schmilzt bei 186° und zeigt die zu erwartende reine Gelbfärbung.

<sup>5</sup> Mh. Chem. 46 (1925) 225.

<sup>6</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 55 (1922) 1710.

3·739 mg Sbst.: CO<sub>2</sub> 5·304 n/10, H<sub>2</sub>O 2·618 n/10. — 4·268 mg Sbst.: H<sub>2</sub>O 3·025 n/10.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 85·19, H 7·16.

Gef. „ 85·11, „ 7·06, 7·15.

Der Vergleich der drei isomeren Tetramethylenchinoline ergibt

	Freie Base			Pikrat			Chlorid		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Schmelzpunkt	71—72	158	26	269·5	207	186	177	236	215 ?