

# Synthesen von 4-Amino-5,6-dihydro-4*H*-pyrido[3, 2, 1-*j k*]-carbazol, 1-Phenyl-4-amino-1, 2, 3, 4-tetrahydrochinolin und deren Derivaten

Von

**O. Hromatka und F. Sauter**

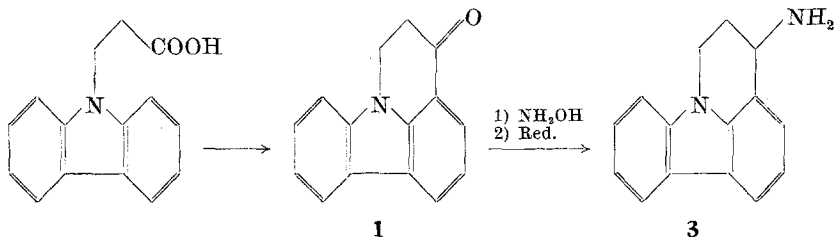
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Wien

(Eingegangen am 5. April 1966)

Die Ringschlußreaktion von Carbazol-*N*-propionsäure ergab 4-Oxo-5,6-dihydro-4*H*-pyrido[3,2,1-*j k*]carbazol, dessen Oxim zur 4-Aminoverbindung reduziert wurde. Ähnlich wurden 1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin und einige seiner in 4-Stellung substituierten Derivate über das 1-Phenyl-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin dargestellt: Reduktion gab den Grundkörper, der auch durch Entschwefelung von entsprechenden Heterocyclen erhalten wurde; Nebenreaktionen werden beschrieben. Umsetzung zum Oxim und Reduktion gab 1-Phenyl-4-amino-1,2,3,4-tetrahydrochinolin. Dieses wurde mit Acrylsäuremethylester zu 1-Phenyl-4-( $\beta$ -carbomethoxyäthyl-amino)-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, mit  $\beta$ -Propiolacton zu 1-Phenyl-4-( $\beta$ -hydroxypropionyl-amino)-1,2,3,4-tetrahydrochinolin umgesetzt; beide Substanzen wurden durch  $\text{LiAlH}_4$  zu 1-Phenyl-4-( $\gamma$ -hydroxypropyl-amino)-1,2,3,4-tetrahydrochinolin reduziert.

Ring closure reaction of carbazole-*N*-propionic acid gave 4-oxo-5,6-dihydro-4*H*-pyrido[3,2,1-*j k*]carbazole, the oxime of which was reduced to the 4-amino compound. Similarly 1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline and some derivatives thereof (substituted in position 4) were synthesized via 1-phenyl-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydroquinoline: reduction gave the tetrahydroquinoline, which also was synthesized by desulfuration of corresponding heterocyclic systems; by-reactions are described. Reduction of the oxime gave 1-phenyl-4-amino-1,2,3,4-tetrahydroquinoline. The latter reacted with methyl acrylate to 1-phenyl-4-(carbomethoxyethyl-amino)-1,2,3,4-tetrahydroquinoline, with  $\beta$ -propiolactone to 1-phenyl-4-( $\beta$ -hydroxypropionyl-amino)-1,2,3,4-tetrahydroquinoline, both of which were reduced by  $\text{LiAlH}_4$  to 1-phenyl-4-( $\gamma$ -hydroxypropylamino)-1,2,3,4-tetrahydroquinoline.

Im Zuge umfangreicherer Arbeiten auf dem Gebiete stickstoffhaltiger Heterocyclen bestand die Absicht, durch möglichst einfache Syntheseschritte Verbindungen zugänglich zu machen, die formal das System des 4-Amino-1,2,3,4-tetrahydrochinolins enthalten. Als solche wurden die Titelverbindungen dargestellt. Die Synthese von 4-Amino-5,6-dihydro-4*H*-pyrido[3,2,1-*j* *k*]carbazol (**3**) wurde wie folgt durchgeführt:



Wir versuchten, auf verschiedenen Wegen die nach *Rapoport* und *Bowman*<sup>1</sup> dargestellte Carbazol-9-propionsäure zu cyclisieren.

Dieser Ringschluß war schon in einer Patentvorschrift durch Schmelzen der Säure mit einem Gemisch von  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  beschrieben worden<sup>2</sup>, doch konnte diese Vorschrift von *Smith* und *Yu*<sup>3</sup> nicht nachgearbeitet werden. *Rapoport* und *Bowman*<sup>1</sup> gelang die Cyclisierung mit Fluorwasserstoff als Katalysator in einem kupfernen Einschlußrohr. In eigenen Versuchen konnte **1** recht gut erhalten werden, indem Carbazol-9-propionsäure mit Trifluoressigsäureanhydrid umgesetzt wurde, welches als Reagens zur Bereitung cyclischer Ketone (in anderen Verbindungsklassen) von *Ferrier* und *Tedder*<sup>4</sup> beschrieben worden war.

Das so erhaltene 4-Oxo-5,6-dihydro-4*H*-pyrido[3,2,1-*j* *k*]carbazol (**1**) wurde in die 4-Hydroximinoverbindung (**2**) übergeführt und diese zu **3** reduziert.

Die Darstellung der zweiten angestrebten Verbindung, des 1-Phenyl-4-amino-1,2,3,4-tetrahydrochinolins (**6**) erfolgte in vergleichbarer Weise: die nach *Pietra*<sup>5</sup> dargestellte Diphenylamin-*N*-propionsäure wurde von verschiedenen Autoren<sup>6-8</sup> mittels  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder Polyphosphorsäure zu 1-Phenyl-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**4**) dehydratisiert. In eigenen Arbei-

<sup>1</sup> *H. Rapoport* und *D. M. Bowman*, *J. Org. Chem.* **24**, 324 (1959).

<sup>2</sup> *Franz. Pat.* 806715 (1936); *Chem. Zbl.* 1937 I, 3229.

<sup>3</sup> *P. A. S. Smith* und *T. Y. Yu*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1096 (1952).

<sup>4</sup> *R. J. Ferrier* und *J. M. Tedder*, *J. Chem. Soc. [London]* **1957**, 1435.

<sup>5</sup> *S. Pietra*, *Gazz. chim. ital.* **86**, 70 (1956).

<sup>6</sup> *R. C. Cookson* und *F. G. Mann*, *J. Chem. Soc. [London]* **1949**, 67.

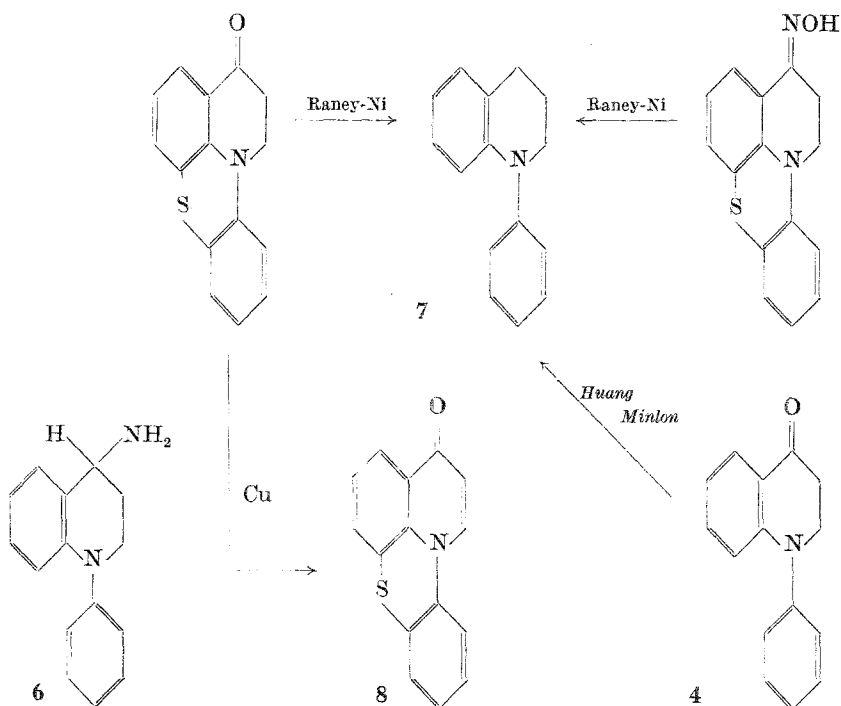
<sup>7</sup> *C. D. Hurd* und *S. Hayao*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5065 (1954).

<sup>8</sup> *K. Fujii*, *Yakugaku Zasshi* **77**, 1065 (1957); *Chem. Abstr.* **52**, 5417 i (1958).

ten erwies sich dagegen die Cyclisierung mittels Essigsäureanhydrid als günstig<sup>9</sup>.

4 wurde anschließend in die Hydroximinoverbindung (5) verwandelt und diese zu 1-Phenyl-4-amino-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (6) reduziert.

Der Grundkörper der Verbindungen 4, 6 und 7, das 1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (7), konnte sowohl durch *Huang—Minlon*-Reduktion aus 4 wie auch durch Entschwefelung mittels wasserstoffbeladenem *Raney-Ni* aus entsprechenden S-haltigen Heterocyclen erhalten werden.



Die Identität dieser Reaktionsprodukte wurde durch Mikroanalysen wie auch durch Übereinstimmung der IR-Spektren erwiesen. Ein Vergleich mit dem von *Vorozhtsov* und *Kutkevichus*<sup>10</sup> durch HCl-Behandlung von 1-Phenyl-3-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin gewonnenen Produkt, das die Autoren als möglicherweise mit 1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin identisch betrachten, konnte nicht durchgeführt werden.

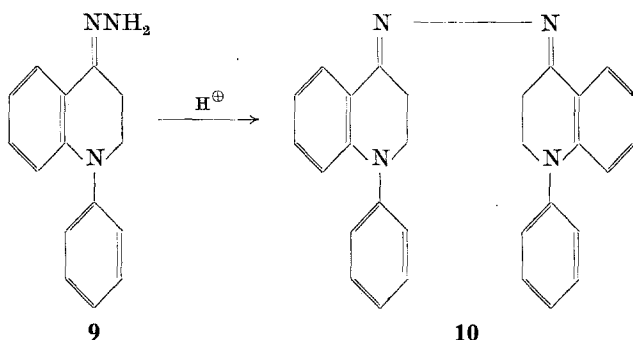
<sup>9</sup> Herrn *R. Kirchmayr* danken wir für einige Vorversuche auf dem Tetrahydrochinolin-Gebiet.

<sup>10</sup> *N. Vorozhtsov, Jr.* und *S. I. Kutkevichus*, Chem. Abstr. **57**, 16559 i (1962).

Daß bei den von uns ausgeführten Desulfurierungen tatsächlich **7** auftrat, war um so erstaunlicher, als eine von *Kano*<sup>11</sup> beschriebene ähnliche Reaktion das entsprechende 4-Oxo-Derivat lieferte.

Der Versuch einer Entschwefelung mittels fein verteiltem Kupferpulver ergab nicht das analog<sup>12</sup> zu erwartende Carbazolderivat, sondern ein von uns schon früher auf einem anderen Weg<sup>13</sup> dargestelltes Dehydrierungsprodukt, welches jetzt auch durch  $\text{SeO}_2$ -Dehydrierung erhalten werden konnte.

Bemerkenswert ist, daß das aus **4** normal herstellbare Hydrazon **9** schon unter dem Einfluß organischer Säuren (Maleinsäure in Methanol) praktisch quantitativ in das entsprechende Azin (**10**) übergeht:



Die Leichtigkeit und Schnelligkeit, mit der diese Reaktion hier schon unter milden Bedingungen vor sich geht, läßt es verständlich erscheinen, daß von *Ittyerah* und *Mann*<sup>14</sup> bei der Umsetzung des von ihnen nach<sup>6</sup> erhaltenen 1-Phenyl-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolins mit Hydrazin in Gegenwart von Essigsäure nicht das Hydrazon, sondern sofort das Azin isoliert wurde.

Das oben beschriebene 1-Phenyl-4-amino-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**6**) wurde zur Darstellung von 1-Phenyl-4-( $\gamma$ -hydroxypropylamino)-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**13**) wie folgt umgesetzt:

Reaktion von **6** mit Acrylsäuremethylester lieferte 1-Phenyl-4-( $\beta$ -carbomethoxyäthylamino)-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**11**), welches anschließend mit  $\text{LiAlH}_4$  zu **13** reduziert wurde.

Andererseits wurde **6** auch mit  $\beta$ -Propiolacton in absol. Benzol umgesetzt, wobei nicht die N-Propionsäure, sondern 1-Phenyl-4-( $\beta$ -hydroxypropionylamino)-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**12**) entstand, dessen Struk-

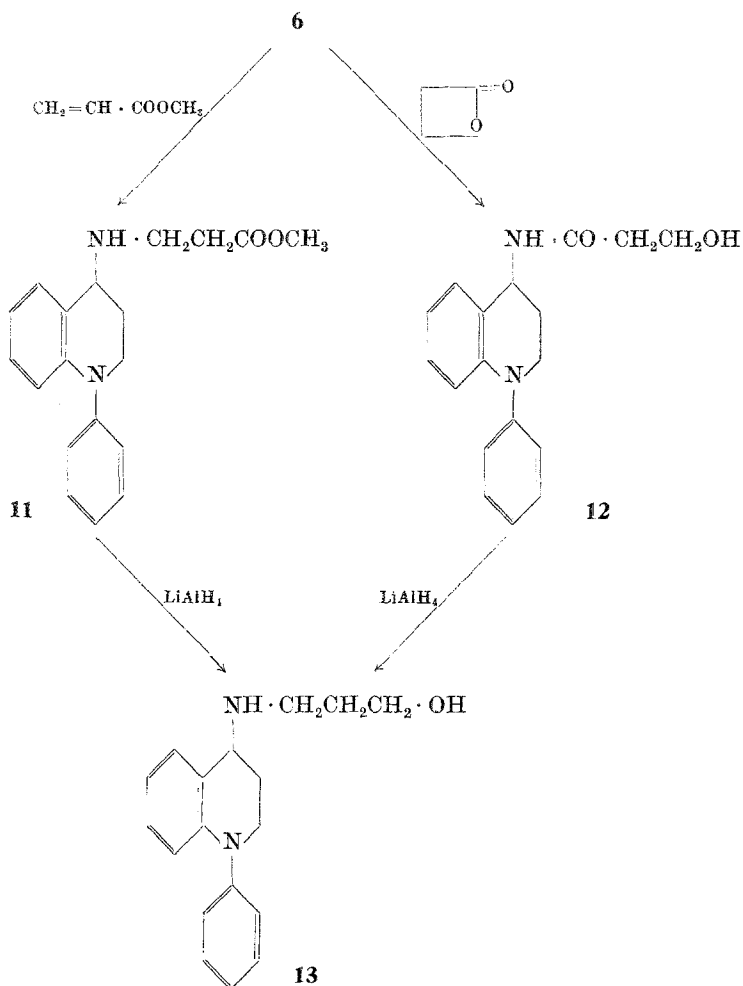
<sup>11</sup> *H. Kano, Y. Makizumi* und *K. Ogata*, Ann. Rept. Shionogi Research Lab. **6**, 15 (1956); Chem. Abstr. **51**, 6644 *h* (1957).

<sup>12</sup> *A. Goske*, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 232 (1887).

<sup>13</sup> *O. Hromatka, M. Knollmüller* und *F. Sauter*, Mh. Chem. **93**, 723 (1962).

<sup>14</sup> *P. I. Ittyerah* und *F. G. Mann*, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 467.

tur durch IR-Spektrum und Umsetzung mit Phenylisocyanat bewiesen wurde. Auch diese Substanz konnte mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Alkohol **13** reduziert werden:



Die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Produkte wurde durch Schmelzpunktsvergleich der Salze bewiesen.

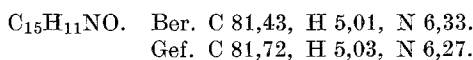
### Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelz- und Zersetzungspunkte sind nach *Kofler* bestimmt und unkorrigiert. Alle Analysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien ausgeführt.

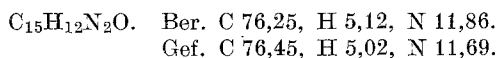
*4-Oxo-5,6-dihydro-4H-pyrido[3,2,1-jk]carbazol (1)*

Zu einer magnet. gerührten Suspension von 20,0 g Carbazol-9-propionsäure in 500 ml absol. Benzol wurden im Verlauf von 3 Stdn. 20 ml  $(\text{CF}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$  bei Raumtemp. tropfenweise zugesetzt. Dabei bildete sich schon nach ca. 15 Min. eine klare Lösung. Diese wurde über Nacht bei Raumtemp. belassen und anschließend noch 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt.

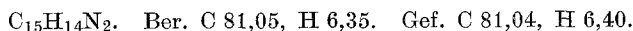
Nach Einengen der Lösung auf das halbe Volumen wurde mit verd.  $\text{NH}_3$  mehrfach ausgeschüttelt und die verbleibende Lösung über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet. Diese ergab als Eindampfrückstand 12,2 g eines viskosen, bräunlichen Öls. Destillation bei ca.  $130^\circ$  (Luftbadtemp.) und  $10^{-3}$  Torr lieferte ein viskoses, gelbliches Öl, das in der Vorlage erstarrte. Nach Umkrist. aus Methanol gelbliche Kristalle, Schmp.  $92-96^\circ$ .

*4-Hydroximino-5,6-dihydro-4H-pyrido[3,2,1-j k]carbazol (2)*

3,2 g **1**, 3,0 g Hydroxylaminhydrochlorid und 3,0 ml Pyridin wurden 6 Stdn. in 60 ml Äthanol unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit verd. HCl schwach angesäuert und mit Wasser gefällt. Das gelbliche Rohprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und aus  $\text{CHCl}_3$ —Petroläther (*PÄ*) umkristallisiert. Gelbliche Kristalle, Schmp.  $194-196^\circ$ . Ausb. praktisch quantitativ.

*4-Amino-5,6-dihydro-4H-pyrido[3,2,1-j k]carbazol (3)*

Zu einer über 120 g 2,5proz. Natriumamalgam gerührten Lösung von 1,7 g **2** in 250 ml Äthanol wurden innerhalb von 40 Min. bei Rückflußtemp. 50 ml Eisessig zutropft. Anschließend wurde noch 1 Stde. unter Rückfluß gerührt. Nach Abtrennen des Quecksilbers und Einengen der Lösung wurde in ca. 2 l Wasser gegossen und nach einigem Stehen von der entstandenen Trübung filtriert. Beim Versetzen des Filtrats mit überschüss.  $\text{NH}_3$  bildeten sich seidenglänzende, farblose Kristalle. Diese wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Ausb. 1,0 g. Sublimation bei  $100-105^\circ$  (Ölbadtemp.) und  $10^{-3}$  Torr lieferte farblose Kristalle, Schmp.  $112-115^\circ$ .



*Maleinat*: Durch Versetzen der Lösung der Base in Äthanol mit einem leichten Überschuß Maleinsäure und Fällen mit Äther. Nach Umkrist. aus Äthanol farblose Stäbchen, Schmp.  $186-190^\circ$  (Zers.).

*1-Phenyl-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (4)*

Eine auf  $90^\circ$  erwärmte Lösung von 5,0 g Diphenylamin-N-propionsäure und 10 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  in 150 ml Eisessig wurde mit 3 g  $\text{ZnCl}_2$  in 30 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  12 Min. auf Rückflußtemp. erhitzt und dann noch heiß in ca. 2 l kaltes Wasser gegossen; aus der sich zuerst bildenden gelben Trübung kristallisierte **4** beim Stehen über Nacht in gelben Plättchen. Ausb. nach Waschen mit verd. Alkali und Wasser und anschließendem Trocknen: 4,4 g Rohprodukt (Schmp.  $76-81^\circ$ ), das ohne weitere Reinigung für die folgenden Reaktionen verwendet werden konnte.

*1-Phenyl-4-hydroximino-1,2,3,4-tetrahydrochinolin* (5)

5,0 g **4** in 60 ml Äthanol wurden mit 5,0 g  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  in 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 2 ml Pyridin 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in einen Überschuß Wasser gegossen und mit verd.  $\text{HCl}$  angesäuert. Das ausgefallene Produkt kristallisierte nach einigem Stehen: 5,0 g Rohprodukt (Schmp. 142—150°); Umkrist. aus Äthanol gab gelbliche, zu Drusen vereinigte Nadeln. Schmp. 149—152°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ . Ber. C 75,61, H 5,92, N 11,76.  
Gef. C 75,69, H 5,76, N 11,48.

*1-Phenyl-4-amino-1,2,3,4-tetrahydrochinolin* (6)

Zu einer über 100 g 2,5proz. Natriumamalgam gerührten Lösung von 1,5 g **5** in 100 ml Äthanol wurden bei Rückflußtemp. 10 ml Eisessig zuge tropft und das Reaktionsgemisch bei Raumtemp. über Nacht stehen gelassen. Nach Abtrennung des Quecksilbers wurde die Lösung eingeeengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit 2 *n*- $\text{KOH}$  alkalisch gemacht und die Base ausgeäthert. Zur Reinigung von **6** wurde die Ätherlösung nochmals mit verd.  $\text{HCl}$  extrahiert, der saure Extrakt mit  $\text{NaOH}$  alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert. Nach Eindampfen der über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrockneten Ätherlösung blieben 1,2 g eines bräunlichen Öls zurück, das im Kugelrohr bei 110—130° (Luftbadtemp.) und  $10^{-3}$  Torr als hellgelbes, bewegliches Öl destillierte.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2$ . Ber. C 80,32, H 7,19, N 12,49.  
Gef. C 80,25, H 7,25, N 12,32.

*Maleinat*: durch Zusatz von Maleinsäure zur äthanol. Lsg. der Base und Fälln mit Äther. Farblose Kristalle, Schmp. 170—174° (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . Ber. C 67,05, H 5,92. Gef. C 67,03, H 5,84.

*Hydrochlorid*: durch Einleiten von  $\text{HCl}$ -Gas in die äthanol. Lsg. der Base bzw. durch Verreiben der Base mit 2 *n*- $\text{HCl}$ . Nach Umkrist. aus Wasser farblose Kristalle, Schmp. 221—224° (Zers.). Aus den wäßrigen Mutterlaugen konnte durch Zusatz von konz.  $\text{HCl}$  eine zweite Fraktion ausgefällt werden.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ . Ber. C 69,09, H 6,57, Cl 13,60.  
Gef. C 69,28, H 6,69, Cl 13,62.

*1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin* (7)1. *Durch Huang—Minlon-Reduktion von 1-Phenyl-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin*

3,5 g **4**, 3,0 g Hydrazinhydrat und 3,5 g gepulv.  $\text{KOH}$  wurden in 170 ml Äthylenglykol 3 Stdn. auf ca. 180° (Innentemp.) erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionslösung ausgeäthert, die Ätherlösung durch Ausschütteln mit verd.  $\text{HCl}$  und  $\text{KOH}$  gereinigt, über  $\text{KOH}$  getrocknet und der Äther unter vermindertem Druck abdestilliert: 3,2 g öliges Rückstand. **7** destillierte bei 110—120° (Luftbadtemp.) und  $10^{-3}$  Torr als gelbliches Öl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$ . Ber. C 86,08, H 7,22. Gef. C 86,23, H 7,14.

2. Umsetzungen von Trimethylenphenthiazinen mit wasserstoffbeladenem Raney-Ni

a) Desulfurierung von 3-Oxo-2,3-dihydro-1H-pyrido[3,2,1-kl]phenthiazin

2,0 g 3-Oxo-2,3-dihydro-1H-pyrido[3,2,1-kl]phenthiazin und ca. 18 g wasserstoffbeladenes Raney-Ni wurden 3 Stdn. in 250 ml absol. Äthanol bei Rückflußtemp. gerührt.

Nach Filtration und Eindampfen der Lösung verblieben 1,4 g eines gelblichen Öles, aus dem durch Aufnehmen in PÄ eine kleine Menge eines Nebenproduktes in farblosen Kristallen vom Schmp. 175—180° erhalten wurde. Durch Eindampfen der PÄ-Lösung 0,84 g eines gelblichen Öls, das durch Destillation bei 125—135° (Luftbadtemp.) und  $10^{-3}$  Torr gereinigt wurde (7).

$C_{15}H_{15}N$ . Ber. C 86,08, H 7,22, N 6,69.  
Gef. C 86,37, H 7,33, N 6,90.

b) Desulfurierung von 3-Hydroximino-2,3-dihydro-1H-pyrido[3,2,1-kl]phenthiazin

3,0 g 3-Hydroximino-2,3-dihydro-1H-pyrido[3,2,1-kl]phenthiazin und ca. 30 g wasserstoffbeladenes Raney-Ni wurden 3 Stdn. in 350 ml absol. Äthanol bei Rückflußtemp. gerührt. Nach Filtration und Eindampfen verblieben 1,8 g eines fast farblosen Öles, das in PÄ aufgenommen wurde. Von einer kleinen Menge eines dunklen Niederschlages wurde abfiltriert und nochmals eingedampft (1,76 g Rückstand).

Das reine Produkt destillierte bei 100—110° (Luftbadtemp.) und  $10^{-3}$  Torr als farbloses Öl (7).

$C_{15}H_{15}N$ . Ber. C 86,08, H 7,22, N 6,69.  
Gef. C 86,22, H 7,31, N 7,01.

Dehydrierung von 3-Oxo-2,3-dihydro-1H-pyrido[3,2,1-kl]phenthiazin zu 8

1. Mit aktivem Kupfer

Ein Gemisch aus 5,0 g 3-Oxo-2,3-dihydro-1H-pyrido[3,2,1-kl]phenthiazin und aktivem Kupfer (hergestellt durch Reduktion von 10,0 g CuO im  $H_2$ -Strom bei 300°) wurde 3 Stdn. unter  $N_2$  im Ölbad auf 200° (Innentemp.) erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mehrfach mit Aceton extrahiert. Aus der filtrierten Acetonlösung kristallisierten beim Einengen 3,5 g 8 in gelblichen Kristallen. Nach Umkristallisieren aus Benzol gelbliche Stäbchen, Schmp. 208—211°.

$C_{15}H_9NOS$ . Ber. C 71,69, H 3,61, N 5,57.  
Gef. C 72,09, H 3,59, N 5,51.

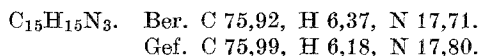
2. Durch  $SeO_2$

Eine Lösung von 2,0 g  $H_2SeO_3$  und 1,0 g 3-Oxo-2,3-dihydro-1H-pyrido[3,2,1-kl]phenthiazin in 15 ml Äthanol wurde 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde die Lösung vom Bodenkörper abgessogen und mit verd.  $H_2SO_4$  stark verdünnt, wodurch ein gelber Niederschlag ausgefällt wurde. Nach mehrfachem Umkrist. aus Benzol gelbliche Kristalle von 8, Schmp. 206—210°. Der Misch-Schmp. mit auf anderem Weg hergestelltem Produkt zeigte keine Depression.

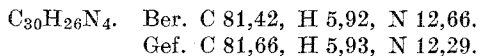


*1-Phenyl-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-hydrason (9)*

5,0 g **4**, 3 ml Pyridin und 4,0 g Hydrazinhydrat wurden 5 Stdn. in 70 ml absol. Äthanol unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde portionenweise mit Wasser verdünnt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet; Ausb. praktisch quantitativ. Nach Umkrist. aus Benzol unter Zusatz von *P*Ä gelbliche Kristalle, Schmp. 93—94°.

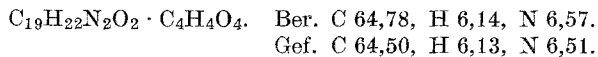
*Umwandlung des Hydrazons 9 in das Azin 10*

Einer unter Rückfluß kochenden Lösung von 1,5 g **9** in 50 ml Methanol wurden 0,8 g Maleinsäure in 10 ml Methanol rasch zugesetzt. Der sofort ausfallende gelbe, voluminöse Niederschlag wurde noch einige Min. weiter erhitzt, dann abgesaugt, mit Methanol gewaschen und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Ausb. praktisch quantitativ. Nach Umkrist. aus Benzol unter Zusatz von Methanol gelbe Kristalle, Schmp. 202—205°.

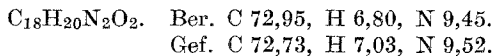
*1-Phenyl-4-(β-carbomethoxyäthyl-amino)-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (11)*

5,0 g **6** wurden in 10 ml stabilis. Acrylsäuremethylester 9 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen unter vermindertem Druck verblieb **11** in quantitativ. Ausb. als gelbliches, viskoses Öl.

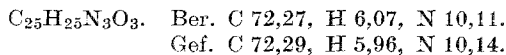
*Maleinat* durch Versetzen der Lösung der Base in Methanol mit einem kleinen Überschuß Maleinsäure und Fällen mit Äther. Nach Umkrist. aus Methanol farblose Nadeln, Zersp. 144—145°.

*1-Phenyl-4-(β-hydroxypropionyl-amino)-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (12)*

Eine Lösung von 4,5 g **6** in 50 ml absol. Benzol wurde innerhalb von 30 Min. tropfenweise mit einer Lösung von 1,5 g β-Propiolacton in 30 ml absol. Benzol bei Rückflußtemp. versetzt. Anschließend wurde noch 1 Stde. unter Rückfluß gerührt. Einengen der Lösung ergab 3,5 g farblose Kristalle, umkristallisierbar aus heißem Wasser. Nach Umkrist. aus Benzol Schmp. 140—142°. Die Struktur wurde durch Infrarot-Spektrum bewiesen.



*Umsetzung mit Phenylisocyanat*: Die heiß gesättigte Benzollösung von **12** wurde mit 2,5 Äquivalenten Phenylisocyanat 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten Abscheidung von farblosen Kristallen, nach Umkrist. aus Äthanol Schmp. 178—180°.



*1-Phenyl-4-(γ-hydroxypropyl-amino)-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (13)*a) *Aus dem Carbomethoxyäthyl-Produkt 11*

Zu 6,0 g  $\text{LiAlH}_4$  in 200 ml absol. Äther wurde innerhalb von 30 Min. eine Lösung von 10,0 g **11** in 50 ml absol. Äther unter Rühren zugetropft. Anschließend wurde noch eine Stde. bei Raumtemp. und eine weitere Stde. bei Rückflußtemp. gerührt. Der  $\text{LiAlH}_4$ -Überschuß wurde durch Zusatz von 2 *n*-NaOH zersetzt und die wäßrige Phase mehrfach ausgeäthert. Die vereinigten Ätherlösungen wurden über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet und der Äther unter vermindertem Druck abdestilliert. Rückstand: 8,7 g gelbliches Öl. Die Reinsubstanz destillierte bei 170° (Luftbadtemp.) und  $10^{-3}$  Torr als gelbliches, viskoses Öl.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ . Ber. C 76,56, H 7,85, N 9,92.

Gef. C 76,65, H 7,87, N 9,82.

*Maleinat* durch Versetzen der Lösung der Base in Äthanol mit einem kleinen Überschuß Maleinsäure und Fällen mit Äther. Nach Umkrist. aus Äthanol farblose Stäbchen, Schmp.: 143—146° (Zers.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . Ber. C 66,32, H 6,58. Gef. C 66,18, H 6,65.

b) *Aus dem Hydroxypropionyl-Produkt 12*

Zu 2,0 g  $\text{LiAlH}_4$  in 150 ml absol. Äther wurden innerhalb von 30 Min. 2,0 g **12** portionenweise unter Rühren bei Raumtemp. zugesetzt. Anschließend wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Nach Zersetzen des  $\text{LiAlH}_4$ -Überschusses wurde die Ätherlösung erschöpfend mit 0,5 *n*-HCl ausgeschüttelt. Die verbleibende Ätherlösung gab nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers 1,1 g Ausgangsmaterial, identifiziert durch Schmp. und Mischschmp. Der saure Extrakt wurde mit  $\text{NH}_3$  alkalisch gemacht und die Base ausgeäthert. Nach Trocknen über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wurde der Äther unter vermindertem Druck abdestilliert: 0,8 g viskoses Öl, welches bei 150° (Luftbadtemp.) und  $10^{-3}$  Torr im Kugelrohr destilliert wurde.

*Maleinat* wie bei a); Schmp.: 143—146° (Zers.). Der Mischschmelzpunkt mit dem nach a) erhaltenen Maleinat zeigte keine Depression.