

ÜBER EINE INTERMOLEKULARE UMLAGERUNG VON 1.2.3.4-TETRAHYDROCHINOLIN

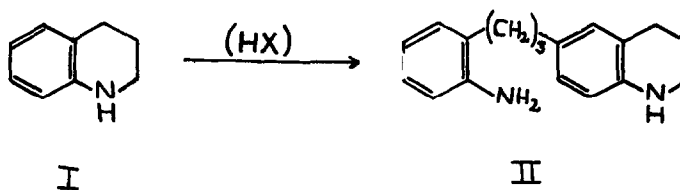
D. Hausigk

Bergbau-Forschung GmbH, Essen - Kray, Frillendorfer Str. 351

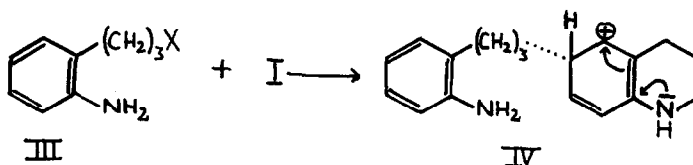
(Received in Germany 1 March 1968; received in UK for publication 14 March 1968)

Die Umlagerung von N-Alkylanilinverbindungen in C-Alkylaniline durch Erhitzen der N-alkylierten Hydrochloride oder -Hydrobromide auf höhere Temperaturen unter Erhaltung des Ringgerüsts ist bis jetzt nur bei nichtcyclischen Aminen beobachtet worden und als Hofmann-Martius-Umlagerung in der Literatur bekannt<sup>1)</sup>.

Wenn man 1.2.3.4-Tetrahydrochinolin (I) in Gegenwart katalytischer Mengen Fluorwasserstoffsäure oder Salzsäure während 16 Stunden in einem Autoklaven unter Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre auf 300°C erhitzt, dann erhält man nach der Destillation im Hochvakuum neben unveränderter Ausgangssubstanz in 40 proz. Ausbeute die Verbindung II als zähes gelbes Öl vom Sdp.<sub>0.01</sub>:260°C.



Der Primärschritt dieser Reaktion, die Öffnung des hydrierten heterocyclischen Ringes, führt zur Ausbildung des intermediär entstehenden o-(3-Halogen-n-propyl)anilins (III), das vor seinem Angriff auf ein unverändertes Molekül I in ein Carbonium-Ion umgewandelt wird.



Es ist zwar bekannt, aus *o*-(3-Chlorpropyl)anilin 1.2.3.4-Tetrahydrochinolin herzustellen<sup>2)</sup>, jedoch ist diese Reaktion im hier vorliegenden Fall durch die größere Nucleophilie des im Überschuß vorhandenen Tetrahydrochinolins nicht bevorzugt. Der leichte Angriff des elektrophilen Reagenzes ist dadurch bedingt, weil eine gewisse *p*-Elektronendichte des Amino-Stickstoffatoms in die  $\pi$ -Orbitals des Benzolrings des Tetrahydrochinolins hineingeschoben wird und so in der Zwischenstufe IV zu einer Kompensation der positiven Ladung beiträgt. Dieser Resonanzeffekt ist also dafür verantwortlich, daß die Substitution in para-Stellung zur sekundären Aminogruppe von I stattfindet.

Das intermediär entstehende Zwischenprodukt III läßt sich teilweise abfangen, wenn man in Gegenwart eines stärker aktivierten Ringsystemes, z.B. 1-Methylnaphthalin, arbeitet. Eine intramolekulare Cyclisierung von III zu einem Amino-indan erscheint aus energetischen Gründen unwahrscheinlich.

Die elementaranalytischen Daten weisen das Reaktionsprodukt II als ein "Dimeres" von I aus.

Ber.:	C 81.16	H 8.33	N 10.52	Mol.-Gew.: 266.4
Gef.:	C 81.10	H 8.12	N 10.65	Mol.-Gew.: 265 (dampfdruckos- mometrisch in Pyridin)

Es bildet ein 1 : 2 Pikrat vom Schmp. 198 - 200°C. Die primäre Aminogruppe läßt sich diazotieren; beide Aminogruppen acetylieren. Im Gaschromatogramm zeigt das destillierte Produkt lediglich einen Peak<sup>3)</sup>.

Infrarotspektroskopische Untersuchungen<sup>4)</sup> zeigten Intensitätsverschiebungen der CH-Schwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppe, und zwar der Valenz-, Deformations- und Waggingschwingungen, die durch die Aufspaltung eines Tetrahydrochinolin-

ringes bedingt sind. Die Absorptionsbande bei  $810\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{-CH}$ ) bestätigt die para-Substitution zum Stickstoffatom des heterocyclischen Ringes. Durch Vergleiche von Spektren substituierter Aniline und Chinoline an Hand der DMS-Kartei läßt sich eindeutig der Beweis führen, daß es sich um ein ortho-substituiertes Anilin und ein para-substituiertes Tetrahydrochinolin handelt.

#### LITERATUR

- 1) Eine ausführliche Literaturzusammenstellung über diese Reaktion findet sich in H. Krauch und W. Kunz, Reaktionen der organischen Chemie, 3. Auflage, S. 313, Verlag A. Hüthig, Heidelberg (1966).
- 2) J. v. Braun und A. Steindorff, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 850 (1905)
- 3) Säule: 2.50 m lang, 6 mm Durchmesser, mit 10 Gew.-% Silikongummi SE 52 auf Celite 545 als stationäre Phase.
- 4) Als Film mit einer Schichtdicke von ca.  $10\ \mu$  und ca.  $5\ \mu$  im Wellenzahlenbereich  $4000 - 250\text{ cm}^{-1}$  auf einem PE-Gerät, Modell 521, vermessen.