

zendes Pikrat des cis-Cyclopentadecano-2,3-piperidins, welches mit dem früher beschriebenen Pikrat der cis-Base keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Das Pikrat des trans-Cyclopentadecano-2,3-piperidins ist sehr löslich und konnte erst aus der über das Pikrolonat gereinigten trans-Base erhalten werden. 100 mg des gereinigten Produktes gaben mit 90 mg Pikrinsäure in einem Gemisch von 2 cm<sup>3</sup> Methanol und zwei Tropfen Wasser 150 mg eines bei 130—132° schmelzenden Pikrates. Nach einmaligem Umlösen aus Methanol-Wasser zeigten die langen, tiefgelben Nadeln einen konstanten Smp. von 136—137° und gaben eine Schmelzpunktserniedrigung mit dem Pikrat des cis-Cyclopentadecano-2,3-piperidins. Zur Analyse wurde noch einmal aus Methanol umkrystallisiert und bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

3,788 mg Subst. gaben 8,092 mg CO<sub>2</sub> und 2,636 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 58,28 H 7,74%  
Gef. „ 58,30 „ 7,77%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

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

## 215. Cycloalkeno-pyridine.

(3. Mitteilung<sup>1</sup>)

### Pyrindan und Bz-Tetrahydro-chinolin

von V. Prelog und S. Szpilfogel.

(31. X. 45.)

Während das Cyclopentadeceno-2,3-pyridin nach dem zur Synthese des Cyclohepteno-2,3-pyridins<sup>2</sup>) verwendeten Verfahren nicht vorteilhaft erhalten werden konnte<sup>1</sup>), liessen sich die beiden niedrigeren Homologen der letztgenannten Verbindung — das Pyrindan (Cyclopenteno-2,3-pyridin Va) und das Bz-Tetrahydro-chinolin (Cyclohexeno-2,3-pyridin Vb) — nach dem gleichen Verfahren in guter Ausbeute herstellen.

Die als Ausgangsprodukte benötigten 2-Amino-cycloalken-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (Ia und b) wurden durch Einwirkung von Ammoniak auf die entsprechenden Cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester erhalten<sup>3</sup>).

In Fig. 1 sind die Absorptionsspektren der homologen 2-Amino-cycloalken-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (Ia—c) in alkoholischer Lösung dargestellt, welche mit der diesen Verbindungen zugesprochenen Enamin-Struktur im Einklang stehen<sup>4</sup>).

<sup>1</sup>) 2. Mitt. Helv. **28**, 1677 (1945).

<sup>2</sup>) V. Prelog und W. Hinden, Helv. **27**, 1854 (1944).

<sup>3</sup>) W. Dieckmann, A. **317**, 53, 100 (1901); vgl. auch Soc. **1938**, 1183.

<sup>4</sup>) Vgl. z. B. die von Buu-Hoi und P. Cagniant gemessenen Absorptionsspektren der Enolate von Cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-ester, Bl. [5] **10**, 255 (1943). Über die Ketimid-Enamid-Tautomerie vgl. W. Hüchel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 5. Aufl., Leipzig 1944, Bd. I, 236.

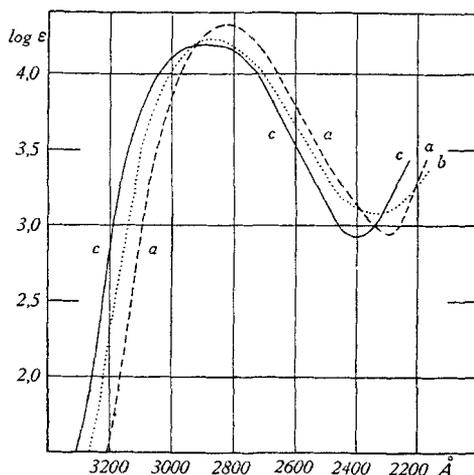


Fig. 1.

- a - - - - 2-Amino-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester Ia  
 b ..... 2-Amino-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester Ib  
 c ——— 2-Amino-cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester Ic

Durch die Umsetzung der Verbindungen Ia und Ib mit Malonsäure-diäthylester und nachfolgende Hydrolyse und Decarboxylierung der erhaltenen Kondensationsprodukte IIa und IIb wurden die beiden 4,6-Dioxy-cycloalkeno-2,3-pyridine (IIIa und IIIb) hergestellt<sup>1)</sup>.

Die durch die Formeln II und III dargestellten Verbindungen können selbstverständlich ebenso wie andere  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Oxy-pyridin-Derivate verschiedene andere mesomere und tautomere Strukturen besitzen. Die Absorptionsspektren der homologen Verbindungen IIIa—c in alkoholischer Lösung sind in Fig. 2 wiedergegeben. Die Rot-Verschiebung des Absorptionsmaximums und seine höhere Extinktion beim Cyclopenteno-Derivat kann man wahrscheinlich auf eine durch den *Mills-Nixon*-Effekt bedingte Bevorzugung bestimmter Strukturen zurückführen<sup>2)</sup>.

Zur Herstellung der Cycloalkeno-2,3-pyridine Va und Vb wurden die Verbindungen IIIa und IIIb mit Phosphoroxychlorid bei 180° in die Dichlor-Derivate IVa und IVb übergeführt, in welchen dann die beiden Chlor-Atome durch katalytische Hydrierung mit *Raney*-Nickel in alkalischem Medium mit Wasserstoff ersetzt wurden.

Die beiden Endprodukte der Synthese, Va und Vb, waren schon bekannt. Das Pyridan (Va) wurde zuerst von *T. Eguchi*<sup>3)</sup> aus Schieferteer isoliert und später von *W. C. Thompson*<sup>4)</sup> synthetisiert.

<sup>1)</sup> Es ist erwähnenswert, dass der 2-Amino-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Cyan-acetamid auf andere Weise reagiert als mit Malonsäure-diäthylester, indem er 2,6-Dioxy-5-cyano-cyclohexeno-3,4-pyridin gibt; vgl. *U. Basu*, *J. Indian Chem. Soc.* **8**, 319 (1931); *C.* **1931**, II, 2329; *G. A. R. Kon* und *H. R. Nanji*, *Soc.* **1932**, 2426.

<sup>2)</sup> Über die Lactam-Lactim-Tautomerie vgl. *W. Hüchel*, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, 5. Aufl., Leipzig 1944, Bd. I, 237. Über Absorptionsspektren der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Oxy-pyridine, vgl. *H. Specker* und *H. Gawrosch*, *B.* **75**, 1338 (1942).

<sup>3)</sup> *C.* **1929**, I, 331.

<sup>4)</sup> *Am. Soc.* **53**, 3160 (1931).

Das Bz-Tetrahydro-chinolin stellten synthetisch *J. v. Braun* und *G. Lemke*<sup>1)</sup> her; es kann auch durch partielle Dehydrierung von Dekahydro-chinolin<sup>2)</sup> erhalten werden. Die Eigenschaften der von uns hergestellten Basen und ihrer Derivate stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

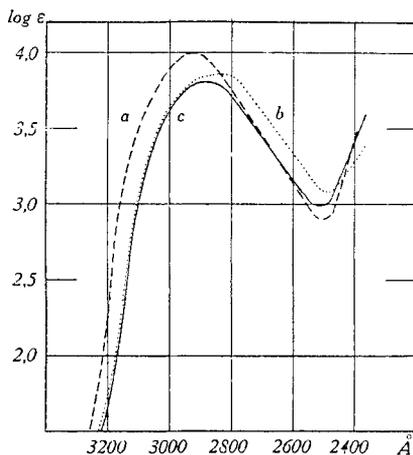
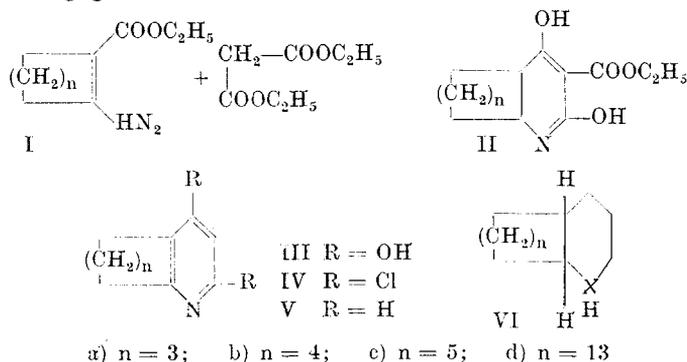


Fig. 2.

- a ——— 4,6-Dioxy-cyclopenteno-2,3-pyridin IIIa
- b ..... 2,4-Dioxy-Bz-tetrahydro-chinolin IIIb
- c ——— 4,6-Dioxy-cyclohepteno-2,3-pyridin IIIc

Im Zusammenhang mit den Dehydrierungsversuchen, welche zur Konstitutionsaufklärung in der Alkaloid-Reihe durchgeführt werden, war es für uns von Interesse, das Verhalten der Cycloalkeno-2,3-pyridine beim Dehydrieren kennen zu lernen.

Das Bz-Tetrahydro-chinolin wird sehr leicht durch Erhitzen mit Palladium-Kohle auf 300° zu Chinolin dehydriert<sup>3)</sup>. Zusammen mit

<sup>1)</sup> A. **478**, 182 (1930).

<sup>2)</sup> *M. Ehrenstein* und *W. Bunge*, B. **67**, 1715 (1934).

<sup>3)</sup> Vgl. *M. Ehrenstein* und *W. Bunge*, B. **67**, 1715 (1934).

der beschriebenen, glatt verlaufenden Herstellung des Bz-Tetrahydro-chinolins bildet diese Reaktion eine neue Chinolin-Synthese<sup>1)</sup>.

Das Pyrindan liess sich dagegen, ähnlich wie das früher untersuchte Cyclohepteno-2,3-pyridin, weder mit Palladium-Kohle bis 350° noch mit Selen bis 400° dehydrieren. Die Cycloalkeno-2,3-pyridine verhalten sich demnach bei Dehydrierungsversuchen gleich wie die analog gebauten Benzol-Derivate: Hydrinden, Tetralin und Benzosuberan<sup>2)</sup>.

Bei der Reduktion des Pyrindans und des Bz-Tetrahydro-chinolins mit Natrium und absolutem Alkohol entstand in überwiegender Menge nur eine von den beiden theoretisch möglichen diastereomeren, hydrierten Basen. Aus Bz-Tetrahydro-chinolin erhielten wir das trans-Dekahydro-chinolin (VIb). Sehr wahrscheinlich besitzen auch andere durch Reduktion der Cycloalkeno-2,3-pyridine mit Natrium und absolutem Alkohol als Hauptprodukte erhaltene Basen – das Cyclopentano-, Cycloheptano<sup>3)</sup>- und Cyclopentadecano-2,3-piperidin<sup>4)</sup> – in Übereinstimmung mit der Regel von A. Skita<sup>5)</sup> die trans-Konfiguration.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch die Angabe von G. R. Clemons, J. G. Cook und R. Raper<sup>6)</sup> überprüft, nach der sich das cis-Dekahydro-chinolin schon durch Kochen mit konz. Salzsäure in das trans-Isomere umlagern soll. Wir konnten diese Befunde nicht bestätigen, indem sich das cis-Dekahydro-chinolin nach unseren Erfahrungen auch bei weit energischeren Bedingungen nicht umlagern lässt<sup>7)</sup>.

Tabelle 1.

Verbindung	d <sub>t</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	M <sub>D</sub>		E Σ <sub>D</sub>	M <sub>β</sub> —M <sub>α</sub>		E(Σ <sub>β</sub> —Σ <sub>α</sub> )
			ber. <sup>8)</sup>	gef.		ber.	gef.	
Pyrindan . . . .	1,036	1,5445	36,81	36,31	-0,43	0,840	0,455	+ 14%
Bz-Tetrahydro-chinolin <sup>9)</sup> . . .	1,030	1,5426	41,43	40,69	-0,55	0,911	1,005	+ 10%
Cyclohepteno-2,3-pyridin <sup>10)</sup> . . .	1,013	1,5404	46,04	45,68	-0,26	0,981	1,078	+ 10%
Cyclopentadeceno-2,3-pyridin <sup>11)</sup> .	0,973	1,5282	82,99	82,16	-0,32	1,544	1,646	+ 7%

<sup>1)</sup> Man kann annehmen, dass sich die Synthese zur Herstellung gewisser substituierter Chinoline eignen wird. <sup>2)</sup> Vgl. *Buu-Hoi* und *P. Cagniant*, Bl.[5] **10**, 255 (1943).

<sup>3)</sup> *Helv.* **27**, 1856 (1944). <sup>5)</sup> *A.* **427**, 255 (1922); **431**, 1 (1923).

<sup>4)</sup> *Helv.* **28**, 1677 (1945). <sup>6)</sup> *Soc.* **1938**, 1183, 1185.

<sup>7)</sup> Vgl. dazu *W. Hüchel* und *F. Stepf*, *A.* **453**, 176 (1927).

<sup>8)</sup> Zur Berechnung wurden die von *K. von Auwers* und *B. Ottens*, *B.* **57**, 457 (1924) angegebenen Atom-Refraktionen für =N— benützt.

<sup>9)</sup> Die Molekular-Refraktion des Bz-Tetrahydro-chinolins und seiner Alkyl-Derivate wurde schon von *K. v. Auwers* und Mitarb., *Z. physikal. Ch.* **116**, 464 (1925); **148**, 137 (1930) und von *S. Yamaguchi*, *C.* **1926**, II, 2722, bestimmt.

<sup>10)</sup> *Helv.* **27**, 1856 (1944). <sup>11)</sup> *Helv.* **28**, 1677, (1945).

## Molekular-Refraktionen und Absorptionsspektren der Cycloalkeno-2,3-pyridine.

In Tabelle 1 sind die von uns gemessenen Dichten, Brechungskoeffizienten, Molekular-Refraktionen und Dispersionen der vier bekannten Cycloalkeno-2,3-pyridine angegeben.

Die Absorptionskurven<sup>1)</sup> der vier Cycloalkeno-2,3-pyridine in alkoholischer Lösung sind in Fig. 3 dargestellt.

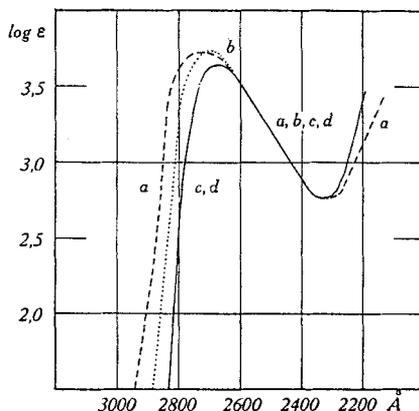


Fig. 3.

- a - - - - - Pyrindan (Cyclopenteno-2,3-pyridin) Va  
 b ..... Bz-Tetrahydro-chinolin (Cyclohexeno-2,3-pyridin) Vb  
 c = d ——— Cyclohepteno- und Cyclopentadeceno-2,3-pyridin Vc und Vd

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>.

#### Herstellung von Pyrindan (Cyclopenteno-2,3-pyridin)<sup>3)</sup>.

2-Amino-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (Ia).

In eine Suspension aus 60 g Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester<sup>4)</sup> und 33 g Ammoniumnitrat wurde während 48 Stunden trockenes Ammoniak eingeleitet. Durch Ausschütteln mit Äther und Umlösen des Rückstandes nach dem Eindampfen der ätherischen Auszüge aus Petroläther konnten 42 g (70% der Theorie) des in farblosen Blättchen krystallisierenden Produktes vom Smp. 57—58<sup>o</sup><sup>5)</sup> erhalten werden. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Petroläther umkrystallisiert und im Hochvakuum sublimiert.

3,578 mg Subst. gaben 8,099 mg CO<sub>2</sub> und 2,712 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N Ber. C 61,91 H 8,44%  
 Gef. „ 61,77 „ 8,48%

Absorptionsspektrum im U.V.: Kurve a, Fig. 1.

#### 4,6-Dioxy-cyclopenteno-2,3-pyridin-carbonsäure-(5)-äthylester (IIa).

Das Gemisch aus 10 g 2-Amino-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester, 10,35 g Malonsäure-diäthylester und einer Natrium-äthylat-Lösung aus 1,6 g Natrium in 32 cm<sup>3</sup>

<sup>1)</sup> Wir danken Hrn. E. Heilbronner für die Hilfe bei der Auswertung der Absorptionsspektren. <sup>2)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>3)</sup> Mitbearbeitet von Herrn P. Ochsner.

<sup>4)</sup> P. S. Pinkney, Organic Syntheses, 17, 30 (1937).

<sup>5)</sup> W. Dieckmann, A. 317, 58 (1901), gibt den Smp. 60<sup>o</sup> (unscharf) an.

absolutem Alkohol wurde gut durchgerührt und dann im Einschlußrohr 30 Stunden auf 110° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert (Kongorot) und der ausgeschiedene farblose Niederschlag abgesaugt. Man erhielt so 11 g (76,5% der Theorie) eines Produktes, welches nach Umkrystallisieren aus Alkohol und Sublimation im Hochvakuum bei 221° (Zers.) schmolz.

3,715 mg Subst. gaben 8,044 mg CO<sub>2</sub> und 1,913 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{11}H_{13}O_4N$  Ber. C 59,18 H 5,86%  
 Gef. ,, 59,08 ,, 5,76%

4,6-Dioxy-cyclopenteno-2,3-pyridin (IIIa).

Der 4,6-Dioxy-cyclopenteno-2,3-pyridin-carbonsäure-(5)-äthylester wurde 24 Stunden unter Rückfluß mit einem Überschuss an verdünnter Salzsäure gekocht. Nach dem Eindampfen im Vakuum krystallisierten wir zur Analyse dreimal aus Alkohol um und sublimierten im Hochvakuum. Das Produkt verkohlte oberhalb 305°.

3,808 mg Subst. gaben 8,866 mg CO<sub>2</sub> und 2,063 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_8H_9O_2N$  Ber. C 63,56 H 6,00%  
 Gef. ,, 63,54 ,, 6,06%

Die Verseifung und Decarboxylierung verliefen praktisch quantitativ. Absorptionsspektrum im U.V.: Kurve a, Fig. 2.

4,6-Dichlor-cyclopenteno-2,3-pyridin (IVa).

7,9 g 4,6-Dioxy-cyclopenteno-2,3-pyridin wurden mit 30 g Phosphoroxychlorid 6 Stunden im Einschlußrohr auf 180° erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt erhielten wir nach Versetzen mit Eis und Kaliumcarbonat und Ausschütteln mit Äther 8 g eines farblosen Öls vom Sdp.<sub>11 mm</sub> 126—128°. Zur Analyse wurde noch zweimal im Vakuum rektifiziert.

3,986 mg Subst. gaben 7,455 mg CO<sub>2</sub> und 1,295 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_8H_7NCl_2$  Ber. C 51,09 H 3,75%  
 Gef. ,, 51,05 ,, 3,63%

Cyclopenteno-2,3-pyridin (Va).

7,9 g des Dichlor-Derivates wurden in einer Lösung von 8 g Natrium in 200 cm<sup>3</sup> Methanol mit einem Katalysator aus 16 g *Raney*-Nickel bei Zimmertemperatur hydriert. Die auf übliche Weise aus dem Hydrierungsgemisch isolierte Base wurde in das Pikrat übergeführt, welches aus Methanol umkrystallisiert gelbe Prismen vom Smp. 181—182°<sup>1)</sup> bildete. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

3,810 mg Subst. gaben 6,731 mg CO<sub>2</sub> und 1,217 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{14}H_{12}O_7N_4$  Ber. C 48,28 H 3,47%  
 Gef. ,, 48,21 ,, 3,57%

Die freie Base wurde aus dem reinen Pikrat regeneriert und im Vakuum destilliert. Sdp.<sub>11 mm</sub> 90° (*Hickman*-Kolben). Zur Analyse wurde noch zweimal rektifiziert.

$$d_4^{20} = 1,0359; n_D^{20} = 1,53962; n_D^{20} = 1,54446^2; n_D^{20} = 1,55692$$

3,606 mg Subst. gaben 10,667 mg CO<sub>2</sub> und 2,400 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_8H_9N$  Ber. C 80,63 H 7,61%  
 Gef. ,, 80,73 ,, 7,45%

Absorptionsspektrum im U.V.: Kurve a, Fig. 3.

<sup>1)</sup> *W. C. Thompson*, *Am. Soc.* **53**, 3163 (1931) gibt den Smp. 181—182°, *T. Eguchi*, *C.* **1929**, I, 331, den Smp. 181° an.

<sup>2)</sup> Nach *Thompson* (l. c.) ist  $n_D^{25} = 1,5407$ , nach *Eguchi* (l. c.)  $d_4^{25} = 1,029$ ;  $n_D^{25} = 1,541$ .

Das Styphnat krystallisierte aus Methanol in gelben Nadeln vom Smp. 178—179° (Zers.).

3,724 mg Subst. gaben 6,297 mg CO<sub>2</sub> und 1,075 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{14}H_{12}O_8N_4$  Ber. C 46,16 H 3,32%  
 Gef. ,, 46,15 ,, 3,23%

Das Pikrolonat bildete aus Methanol orangefarbige Prismen, Smp. 235—236° (Zers.).

3,798 mg Subst. gaben 7,836 mg CO<sub>2</sub> und 1,541 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{18}H_{17}O_5N_5$  Ber. C 56,39 H 4,47%  
 Gef. ,, 56,30 ,, 4,54%

#### Dehydrierungsversuche.

a) Mit Palladium-Kohle. 200 mg Base wurden mit 200 mg 18-proz. Palladium-Kohle 4 Stunden im Einschlussrohr auf 300° erhitzt. Aus dem Dehydrierungsprodukt konnten 470 mg (80% der Theorie) Pikrat des Ausgangsproduktes zurückgewonnen werden.

Aus 70 mg Cyclopenteno-2,3-pyridin wurden nach 3-stündigem Erhitzen mit 140 mg 18-proz. Palladium-Kohle auf 350° noch 115 mg (75% der Theorie) des Pikrates vom Ausgangsmaterial zurückerhalten.

b) Mit Selen. 300 mg Cyclopenteno-2,3-pyridin wurden mit 1,5 g Selen im Einschlussrohr 14 Stunden auf 400° erhitzt. Aus dem Dehydrierungsprodukt wurden 580 mg (70% der Theorie) des Pikrates vom Smp. 181° erhalten, welches mit dem Pikrat des Cyclopenteno-2,3-pyridins keine Schmelzpunkterniedrigung gab.

#### trans(?) -Cyclopentano-2,3-piperidin (VIa).

Eine Lösung von 3,8 g Cyclopenteno-2,3-pyridin in 200 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol wurde zum Sieden erhitzt und in der Siedehitze mit 15 g Natrium versetzt. Nachdem sich das Natrium gelöst hatte, wurde die hydrierte Base wie üblich isoliert. Ausbeute 2,91 g (76% der Theorie) eines farblosen Öles vom Sdp.<sub>13 mm</sub> 64—66°, aus welchem in Methanol ein einheitliches Pikrolonat vom Smp. 241° hergestellt werden konnte. Zur Analyse wurde bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

3,735 mg Subst. gaben 7,564 mg CO<sub>2</sub> und 1,953 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{18}H_{23}O_5N_5$  Ber. C 55,52 H 5,95%  
 Gef. ,, 55,27 ,, 5,85%

#### Herstellung von Bz-Tetrahydro-chinolin (Cyclohexeno-2,3-pyridin)<sup>1)</sup>.

##### 2-Amino-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (Ib).

Aus 39 g Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und 17,5 g Ammoniumnitrat erhielten wir nach Sättigung mit gasförmigem, trockenem Ammoniak und Aufarbeitung 28,8 g (77% der Theorie) eines farblosen krystallinen Produktes, welches nach Umlösen aus Petroläther bei 72—73,5° schmolz<sup>2)</sup>. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

3,884 mg Subst. gaben 9,114 mg CO<sub>2</sub> und 3,042 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_9H_{13}O_2N$  Ber. C 63,88 H 8,94%  
 Gef. ,, 64,04 ,, 8,77%

Absorptionsspektrum im U.V.: Kurve b, Fig. 1.

##### 2,4-Dioxy-Bz-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester (IIb).

27 g 2-Amino-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester, 25,6 g Malonsäure-diäthylester und eine Natrium-äthylat-Lösung aus 3,7 g Natrium in 74 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol wurden 30 Stunden auf 110° erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch erhielt man nach

<sup>1)</sup> Mitbearbeitet von den HH. H. Erné und K. Stockar.

<sup>2)</sup> W. Dieckmann, A. 317, 101 (1901) gibt den Smp. 74° an.

Ansäuern mit verdünnter Salzsäure 27,1 g (71,5% der Theorie) einer farblosen, kristallinen Verbindung, welche zur Analyse aus Alkohol umgelöst und im Hochvakuum sublimiert wurde, Smp. 234° (unter Verkohlung).

3,614 mg Subst. gaben 8,027 mg CO<sub>2</sub> und 2,036 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{12}H_{15}O_4N$  Ber. C 60,75 H 6,37%  
 Gef. ,, 60,61 ,, 6,30%

2,4-Dioxy-Bz-tetrahydro-chinolin<sup>1)</sup> (IIIb).

25 g des Esters wurden mit 100 cm<sup>3</sup> 2-n. Salzsäure 42 Stunden unter Rückfluss verseift und decarboxyliert. Der durch Eindampfen im Vakuum erhaltene Rückstand wurde zur Analyse mehrmals aus Alkohol umgelöst und dann im Hochvakuum sublimiert. Die Verbindung zersetzte sich langsam oberhalb 310°, ohne zu schmelzen.

3,750 mg Subst. gaben 8,988 mg CO<sub>2</sub> und 2,280 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_9H_{11}O_2N$  Ber. C 65,44 H 6,71%  
 Gef. ,, 65,41 ,, 6,80%

Absorptionsspektrum im U.V.: Kurve b, Fig. 2.

2,4-Dichlor-Bz-tetrahydro-chinolin (IVb).

Aus 9 g trockenem 2,4-Dioxy-Bz-tetrahydro-chinolin konnten nach dem Erhitzen mit 30 g Phosphoroychlorid im Einschlussrohr auf 180° und Aufarbeiten des Reaktionsproduktes 9,46 g (86% der Theorie) eines farblosen Öles vom Sdp.<sub>14 mm</sub> 149—150° erhalten werden. Zur Analyse wurde noch zweimal rektifiziert.

3,867 mg Subst. gaben 7,546 mg CO<sub>2</sub> und 1,520 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_9H_9NCl_2$  Ber. C 53,49 H 4,49%  
 Gef. ,, 53,25 ,, 4,40%

Bz-Tetrahydro-chinolin (Vb).

8,45 g 2,4-Dichlor-Bz-tetrahydro-chinolin wurden mit einer Lösung von 8 g Natrium in 300 cm<sup>3</sup> Methanol und einem Katalysator aus 20 g *Raney*-Nickel-Legierung hydriert. Die erhaltene Base wurde über das Pikrat gereinigt. Die aus Methanol umkristallisierte Verbindung schmolz bei 158°. Zur Analyse wurde bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

3,692 mg Subst. gaben 6,734 mg CO<sub>2</sub> und 1,297 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{15}H_{14}O_7N_4$  Ber. C 49,72 H 3,90%  
 Gef. ,, 49,78 ,, 3,92%

Die aus dem Pikrat in Freiheit gesetzte Base bildete ein farbloses Öl. Sdp.<sub>12 mm</sub> 92—95° (*Hickman*-Kolben).

$d_4^{20} = 1,0304^3$ ;  $n_D^{20} = 1,53887$ ;  $n_D^{20} = 1,54257^3$ ;  $n_D^{20} = 1,55503$ ;  $n_D^{20} = 1,56481$ .

3,926 mg Subst. gaben 11,701 mg CO<sub>2</sub> und 2,926 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_9H_{11}N$  Ber. C 81,16 H 8,33%  
 Gef. ,, 81,33 ,, 8,34%

Absorptionsspektrum im U.V.: Kurve b, Fig. 3.

Chinolin.

150 mg Bz-Tetrahydro-chinolin wurde mit 300 mg 18-proz. Palladium-Kohle 3 Stunden auf 300° im Einschlussrohr erhitzt. Aus dem mit Äther ausgezogenen De-

<sup>1)</sup> Die Verbindung ist in F. P. 814169, C. 1938, I, 435, erwähnt.

<sup>2)</sup> *J. v. Braun* und *G. Lemke*, A. 478, 191 (1930), geben den Smp. 157°, *M. Ehrenstein* und *W. Bunge*, B. 67, 1727 (1934) den Smp. 158° an.

<sup>3)</sup> *v. Braun* und *Lemke*, l. c.;  $d_4^{22} = 1,0250$ ; *K. v. Auwers* und *R. Kraul*, Z. physikal. Ch. 116, 456 (1925):  $d_4^{20} = 1,032$ ,  $n_{He}^{20} = 1,547$ .

hydrierungsprodukt erhielten wir 265 mg (85% der Theorie) eines Pikrates vom Smp. 197°, welches mit dem Chinolin-pikrat keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

trans-Dekahydro-chinolin (VIb).

600 mg Bz-Tetrahydro-chinolin wurden mit 5 g Natrium und 60 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol in der Siedehitze reduziert. Nach der Aufarbeitung erhielt man 630 mg (80% der Theorie) des Hydrochlorids der reduzierten Base. Das Hydrochlorid wurde in 2 cm<sup>3</sup> Wasser und 10 cm<sup>3</sup> Äther mit 500 mg Benzoylchlorid und 360 mg Kaliumhydroxyd benzoiliert. Aus dem N-Benzoyl-Derivat (650 mg) konnte durch chromatographische Analyse an 26 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) nur das niedrig schmelzende N-Benzoyl-Derivat der trans-Form erhalten werden. Dieses wurde mit 10 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure 10 Stunden am Rückfluss verseift. Nach Entfernung der gebildeten Benzoe-säure durch Ausschütteln mit Äther und Eindampfen der wässrigen Lösung im Vakuum blieb das Hydrochlorid des trans-Dekahydro-chinolins vom Smp. 286—287,5° zurück<sup>1)</sup>. Zur Analyse wurde aus Alkohol-Äther umgelöst und bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet.

3,675 mg Subst. gaben 8,263 mg CO<sub>2</sub> und 3,343 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NCl	Ber. C 61,52	H 10,33%
	Gef. „ 61,36	„ 10,18%

Über die Beständigkeit von cis-Dekahydro-chinolin gegenüber Salzsäure.

a) 200 mg eines nach *W. Hückel* und *F. Stepf*<sup>2)</sup> durch Verseifung des N-Benzoyl-Derivates bei 130° mit konz. Salzsäure hergestellten cis-Dekahydro-chinolins wurden benzoiliert. Das erhaltene rohe N-Benzoyl-Derivat schmolz bei 95—96°.

b) 500 mg desselben cis-Dekahydro-chinolins wurden 18 Stunden mit 5 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure am Rückfluss gekocht und das Produkt wieder in das N-Benzoyl-Derivat übergeführt. Das rohe N-Benzoyl-Derivat besass einen Smp. von 94—95°.

c) 500 mg cis-Dekahydro-chinolin wurden 48 Stunden mit 5 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure im Einschussrohr auf 160° erhitzt. Auch hier konnte nur das N-Benzoyl-cis-dekahydro-chinolin mit dem Smp. 92—93° (ohne Umlösen) erhalten werden.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von *Hrn. W. Manser* ausgeführt.

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

## 216. Zur Krystalstruktur des p,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan

von *H. Wild* und *E. Brandenberger*.

(31. X. 45.)

Eine kurze Notiz von *G. L. Clark* und *F. W. Cagle jr.*<sup>3)</sup>, welche uns erst jetzt bekannt wurde, veranlasst uns, heute bereits die Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchungen zur Krystalstruktur des p,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthans mitzuteilen, um so mehr, als sich unsere Befunde mit denjenigen der amerikanischen Forscher nicht vollkommen decken.

<sup>1)</sup> *W. Hückel* und *F. Stepf*, *A.* **453**, 167 (1927) geben den Smp. 275° an.

<sup>2)</sup> *A.* **453**, 163, 174, 176 (1927); das N-Benzoyl-Derivat der cis-Verbindung schmilzt bei 96°, dasjenige der trans-Verbindung bei 56°.

<sup>3)</sup> *Sci.* **101**, 465 (1945).