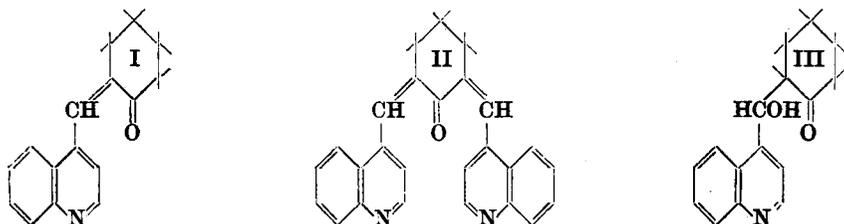
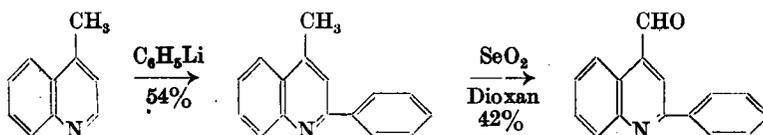


Bei der Umsetzung von Chinolin(4)-aldehyd mit Cyclohexanon gelang *Phillips* jedoch die Isolierung eines derartigen Additionsproduktes nicht; er erhielt vielmehr das unter Wasseraustritt aus den Reaktionspartnern entstandene [Chinolyl-(4)-methylen]-cyclohexanon(2) (I) und unter besonderen Bedingungen sehr geringe Mengen von 2,6-Bis-[Chinolyl(4)-methylen]-cyclohexanon (II):



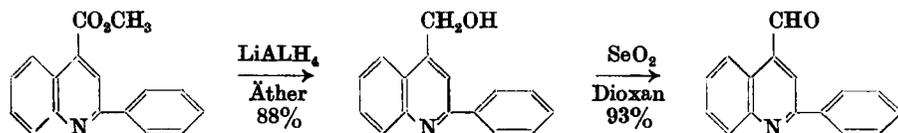
In der Absicht, das bisher nicht isolierte Primärprodukt III auf seine Brauchbarkeit als Zwischenstufe beim Aufbau von Verbindungen mit chininähnlichem Grundskelett zu prüfen, wurde seine Darstellung in Angriff genommen und zu Vergleichszwecken der Chinolin(2)-aldehyd und der 2-Phenylchinolin(4)-aldehyd in die Untersuchungen einbezogen.

Die übliche Darstellungsweise der als Ausgangsstoffe benötigten Aldehyde, welche in der Oxydation entsprechender Methylchinoline durch Selenioxyd besteht³⁾, wurde lediglich zur Gewinnung von Chinolin(2)- und -(4)-aldehyd benutzt, während der 2-Phenylchinolin(4)-aldehyd auf einem geeigneteren Wege erhalten wurde. *D. S. Tarbell* und Mitarbeiter⁴⁾, welche ihn erstmalig beschreiben, hatten Lepidin mit Phenyllithium umgesetzt und das so gewonnene 2-Phenyllepudin mit Selenioxyd in Dioxan zum Aldehyd oxydiert:



Nach einer verhältnismäßig mühsamen Isolierung des 2-Phenyllepudins, die über das Pikrat erfolgte, betrug die Ausbeute an Aldehyd schließlich 23% der Theorie, bezogen auf eingesetztes Lepidin.

Eine bequemere und mit wesentlich besseren Ausbeuten arbeitende Darstellungsweise besteht darin, 2-Phenylcinchoninsäuremethylester mit Lithiumaluminiumhydrid zu 2-Phenyl-4-oxymethylchinolin zu reduzieren und letzteres mit Selenioxyd in den Aldehyd zu verwandeln:

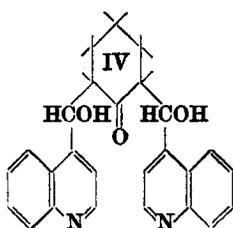


³⁾ Vgl. *H. Kaplan*, J. Amer. chem. Soc. 63, 2654/55 (1941).

⁴⁾ *D. S. Tarbell, I. F. Bunnell, R. B. Carlin und V. P. Wystrach*, J. Amer. chem. Soc. 67, 1582—84 (1945).

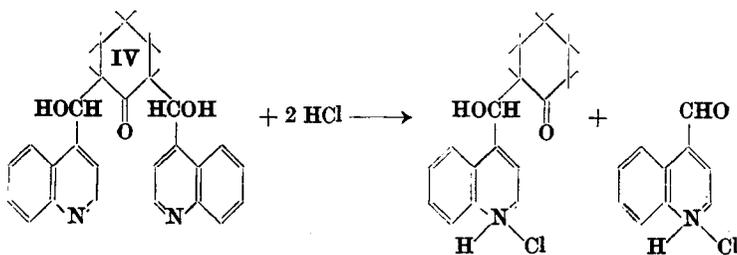
Der Ausgangsstoff ist im Handel erhältlich (Novatophan). Da bei richtiger Arbeitsweise weder in der ersten noch in der zweiten Stufe Nebenprodukte entstehen, ist die Isolierung der gut kristallisierenden Reaktionsprodukte denkbar einfach. Die Ausbeute an reinem 2-Phenyl-chinolin(4)-aldehyd beträgt 82% der Theorie, berechnet auf den eingesetzten 1-Phenyl-cinchoninsäuremethylester.

A. P. Phillips hat bei seiner oben erwähnten Kondensation von Chinolin(4)-aldehyd und Cyclohexanon zu I in wässriger oder alkoholischer Kalilauge gearbeitet. Läßt man stattdessen den Aldehyd bzw. sein Hydrat mit einem Überschuß von Cyclohexanon in absolut alkoholischer Lösung unter Zusatz katalytischer Mengen von Diäthylamin 2 Tage im Kühlschrank stehen, so scheidet sich 2,6-Bis-[Chinoly(4)-oxymethyl]-cyclohexanon (IV) in einer Ausbeute von über 60% d. Th. ab:

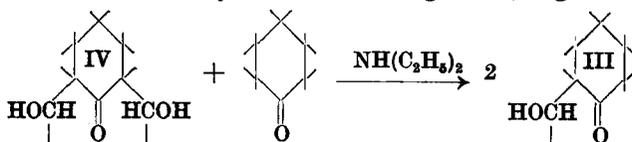


Die Verbindung stellt ein weißes, mikrokristallines Pulver dar, das sich aus Cyclohexanon, Pyridin oder viel Äthanol umkristallisieren läßt, in anderen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Chloroform, Azeton usw. jedoch sehr schwer löslich ist. Gleichzeitig bilden sich bei der Umsetzung geringe Mengen des gesuchten Chinoly(4)-[2-Oxo-cyclohexyl]-carbinols (III), die in Lösung bleiben und am besten auf dem Weg über das gut kristallisierende Hydrochlorid abgetrennt werden können. Die freie Base (III) wurde immer nur als amorphes Pulver erhalten; eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Zusammensetzung aus je einem Äquivalent Chinolin(4)-aldehyd und Cyclohexanon.

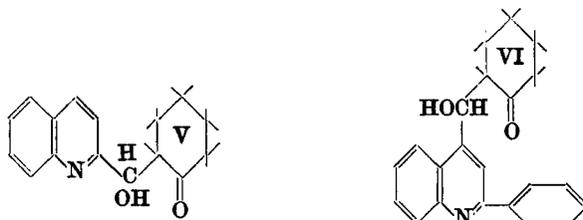
Das 2,6-Bis-[Chinoly(4)-oxymethyl]-cyclohexanon (IV) ist von einer bemerkenswerten Instabilität. Erwärmt man es einige Minuten mit einem geringen Überschuß verdünnter Salzsäure, so entsteht zunächst eine klare Lösung, aus der beim Erkalten das Hydrochlorid der Verbindung III auskristallisiert, während das des abgespaltenen Chinolin(4)-aldehyds gelöst bleibt:



Die gleiche Umwandlung der Bis- in die Monoadditionsverbindung findet statt, wenn man erstere durch Erwärmen in überschüssigem Cyclohexanon löst und nach Zugabe von einigen Tropfen Diäthylamin 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei der frei werdende Aldehyd mit dem Lösungsmittel reagiert:



Auf Grund dieses eigenartigen Verhaltens gelang es, durch Erhöhung der Reaktionstemperatur von 0° auf 70° die Bildung von IV völlig auszuschalten und die bisher als Nebenprodukt angefallene, gesuchte Verbindung III in etwa 90%iger Ausbeute zu gewinnen. Aus Chinolin(2)-aldehyd und 2-Phenylchinolin(4)-aldehyd entstanden sowohl in der Kälte als auch in der Wärme nur die einfachen Additionsverbindungen V und VI mit ähnlich guten Ausbeuten:



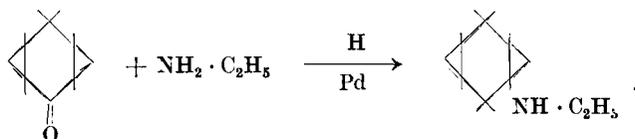
Ihre Isolierung erfolgte über die ebenfalls gut kristallisierenden Hydrochloride.

Benzaldehyd wird, wenn man ihn in gleicher Weise mit Cyclohexanon behandelt, unverändert zurückgewonnen. Die drei genannten Chinolinaldehyde zeigen also eine gesteigerte Reaktionsbereitschaft, eine Beobachtung, die auch bei der Kondensation mit Cyclohexanon unter dem Einfluß von Natriumalkoholat zum Ausdruck kommt. Das Ergebnis vergleichender Untersuchungen über das Verhalten von Benzaldehyd, p-Dimethylamino-benzaldehyd und Chinolin(4)-aldehyd zeigt folgende Tabelle 1:

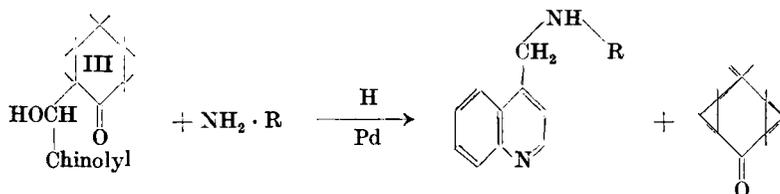
Tabelle 1

Ansatz	Zeit	Benzaldehyd	Dimethylamino-benzaldehyd	Chinolin(4)-aldehyd
1 Mol Aldehyd 2 Mol Cyclohexanon absol. Äthanol, Spur Diäthylamin, Zimmertemperatur	2 Tage	keine Umsetzung	keine Umsetzung	Vollständige Umsetzung zu den Verbindungen III und IV
2 Mol CH ₃ ONa 2 Mol Cyclohexanon 1 Mol Aldehyd abs. Methanol Zimmertemperatur	30 Minuten	keine Umsetzung	keine Umsetzung	[Chinolinyl(4)-methyl-]cyclohexanon(2) neben wenig Chinolin(4)-aldehyd
2 Mol CH ₃ ONa 2 Mol Cyclohexanon 1 Mol Aldehyd abs. Methanol t = 40°	6 Stunden	Gemisch aus Benzaldehyd, 2-Benzal-cyclohexanon und 2,6-Dibenzal-cyclohexanon	25 % 2,6-[Dimethylaminobenzal]-cyclohexanon, 75 % Dimethylaminobenzaldehyd	[Chinolinyl(4)-methyl-]cyclohexanon(2) mit 80% d. Th., daneben etwas Schmiere

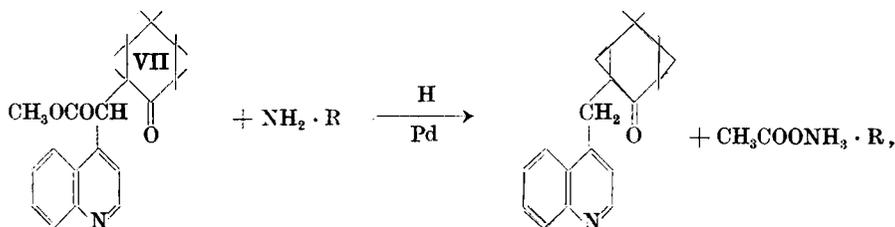
Alle Bemühungen, in die Cyclohexanonkomponente der Verbindung III auf möglichst schonendem Wege eine basische Gruppe einzuführen, schlugen fehl. Während bei der katalytischen Hydrierung eines Gemisches von Cyclohexanon und Äthylamin bzw. Äthylammoniumazetat Cyclohexyläthylamin entsteht:



reagiert Verbindung III unter Zerfall zu Lepidyläthylamin und Cyclohexanon:



Als versucht wurde, die Spaltung von III bei der katalytischen Hydrierung durch vorherige Veresterung der sekundären Alkoholgruppe (VII) zu verhindern, nahm die Reaktion wiederum einen unerwünschten Verlauf:



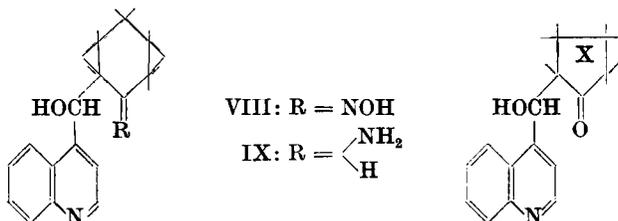
wobei an Stelle des erwarteten, basischen Substitutionsproduktes der Verbindung III 2-Lepidyl-cyclohexanon und Äthylammoniumazetat entstand. So wurde zwar, wie kürzlich mitgeteilt, ein Weg gefunden, Chinolylcarbinole durch katalytische Reduktion ihrer Ester in Desoxybasen zu verwandeln⁵⁾, gleichzeitig jedoch erkannt, daß weitere Variationen dieser Methode nicht zu dem gesuchten [Äthylamino-cyclohexyl]-chinolyl-carbinol führen würden.

Schließlich wurde noch geprüft, ob sich das 2-[Chinolyl(4)-oxymethyl]-cyclohexanonoxim (VIII) zum Amin IX reduzieren läßt. Beim einfachen Cyclohexanonoxim gelang die Reduktion katalytisch, mit Natriumamalgam und auch mit LiAlH_4 glatt und mit guten Ausbeuten; aus VIII entstanden in jedem Fall komplizierte Stoffgemische, aus denen das gesuchte Amin, falls es sich überhaupt gebildet hatte, nicht isoliert werden konnte.

Die Verbindung III zeigt also bei allen Umsetzungen eine besondere Instabilität, die auch bei der Herstellung der Derivate VII und VIII zum Ausdruck kommt,

⁵⁾ Vgl. F. Zymalkowski, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 287/59, 505 (1954).

weil auch dabei Zerfallsprodukte in beträchtlichen Mengen — unter anderem Cyclohexanon bei der Veresterung und Chinolin(4)-aldoxim bei der Oximierung — gebildet werden. Selbst längeres Erhitzen mit Wasser ruft deutliche Veränderungen hervor. Noch schwerer ist das Chinolyl(4)-[2-oxocyclopentyl]-carbinol (X) zu handhaben,



von welchem lediglich sehr geringe Mengen des Azetylestere in kristalliner Form isoliert werden konnten. Als Ausgangsstoffe für aufbauende Reaktionsfolgen dürften die in dieser Arbeit dargestellten [2-Oxo-cycloalkyl]-chinolyl-carbinole deshalb ungeeignet sein.

Beschreibung der Versuche

1. 2-Phenyl-chinolin(4)-aldehyd

0,4 g metallischen Selen (1,25 Mol) wurden in einer Porzellanschale mit konzentrierter Salpetersäure gelöst und zur Trockne eingedampft. Nachdem das zurückgebliebene Selen-dioxyd durch Erhitzen im Vakuum auf 100° von Salpetersäureresten befreit worden war, wurde es in einem Gemisch von 1 ml Wasser und 40 ml Dioxan gelöst, in einen mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührer versehenen Dreihalskolben gebracht und auf 45° erwärmt. Nun wurde im Lauf von 10 Min. unter kräftigem Rühren eine Lösung von 2 g 2-Phenyl-4-oxymethyl-chinolin (1 Mol) in 13 ml Dioxan zugetropft und die Temperatur gleichzeitig bis zum Sieden des Dioxans gesteigert. Anschließend wurde das Gemisch, weiterhin unter kräftigem Rühren, noch 20 Min. im Sieden gehalten. Darauf wurde das abgeschiedene Selen abgetrennt und die klare Lösung bei 100 mm Hg eingedampft. Der rote, zähflüssige Rückstand wurde in heißem Methanol aufgenommen, von erneut ausgefallenen Selenresten abfiltriert und das Filtrat noch warm bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Abkühlen und Anreiben schied sich der 2-Phenyl-chinolin-aldehyd(4) als hellgelber Kristallbrei ab, der abgesaugt und getrocknet wurde. Aus Äthanol gelblichweiße Kristalle vom Fp. = 75°, Ausbeute 93% d. Th. Der Aldehyd ist in Benzol, Essigester, Methanol und heißem Äthanol leicht löslich; mit Wasserdampf verflüchtigt er sich nur sehr langsam.

$C_{15}H_{11}ON$ (233,3)	Ber.: C	82,38	H	4,75	N	6,00
	Gef.: »	82,20	»	4,78 ⁶⁶	»	6,04

Aldehydammoniak: Sättigt man eine ätherische Lösung des 2-Phenyl-chinolin-aldehyds (4) mit Ammoniakgas und läßt einige Stunden im verschlossenen Kolben stehen, so scheidet sich die Additionsverbindung in weißen Nadeln ab. Sie ist ziemlich beständig und schmilzt bei 143°; durch Lösen in Säure und Alkalisieren mit Natronlauge wird der Aldehyd zurückerhalten.

2. 2,6-Bis-[Chinolyl(4)-oxymethyl]-cyclohexanon (IV) neben Chinolyl(4)-[2-oxo-cyclohexyl]-carbinol (III)

12,5 g Chinolin(4)-aldehyd-hydrat wurden in einem Gemisch aus 25 ml absolutem Äthanol, 20 ml Cyclohexanon und 2 ml Diäthylamin gelöst und 2 Tage in den Kühlschrank gestellt. Dabei schied sich das 2,6-Bis-[chinolyl(4)-oxymethyl]-cyclohexanon als weißer,

feinkristalliner Niederschlag ab, der abgesaugt, mehrfach mit Methanol gewaschen und getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 9 g gleich 61% d. Th., Fp. = 186°. Bei der Umkristallisation aus Cyclohexanon, Pyridin oder viel Äthanol änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr.

$C_{26}H_{24}O_3N_2$ (412,5)	Ber.: C 75,70	H 5,87	N 6,79
	Gef.: » 75,71	» 6,01	» 6,70

Die Mutterlauge wurde mit dem gleichen Volumen Äther versetzt und mit einem geringen Überschuß an verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Nachdem die wäßrige Phase zur Entfernung des Äthanols mehrfach mit Äther extrahiert worden war, fiel das Hydrochlorid von III in gelben, nadelförmigen Kristallen aus. Aus wenig Wasser Fp. = 212°, Ausbeute 1,5 g gleich 18% d. Th.

$C_{16}H_{17}O_2N + HCl$ (291,8)	Ber.: Cl 12,15%	N 4,89%
	Gef.: » 12,08%	» 4,89%

3. Chinolyl(4)-[2-oxo-cyclohexyl]-carbinol (III) aus IV

a) 1 g IV wurde mit 2 ml verdünnter Salzsäure kurze Zeit erwärmt. Dabei bildete sich eine gelbe Lösung, aus der beim Erkalten das Hydrochlorid von III auskristallisierte; Ausbeute 1,1 g gleich 80% der Theorie. Der Mischschmelzpunkt mit dem auf direktem Wege aus Chinolin(4)-aldehyd und Cyclohexanon hergestellten Produkt zeigte keine Depression, der Chlorgehalt war 12,20% (ber. 12,15%).

b) 1 g IV wurde durch Erwärmen in 5 ml Cyclohexanon, die mit einigen Tropfen Diäthylamin versetzt waren, gelöst und 2 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das gleiche Volumen Äther zugefügt und mit einem geringen Überschuß an verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Dann wurde die wäßrige Phase zur Entfernung des gelösten Äthanols noch mehrfach mit Äther extrahiert, wonach das Hydrochlorid von III in gelben Nadeln ausfiel. Die Identitätsbestimmung erfolgte durch Mischschmelzpunkt und Prüfung des Chlorgehalts.

4. Chinolyl(4)-[2-oxo-cyclohexyl]-carbinol (III) aus Chinolin(4)-aldehyd und Cyclohexanon

10 g Chinolin(4)-aldehyd-hydrat wurden in einem Gemisch aus 16 ml Cyclohexanon, 20 ml absolutem Äthanol und 2 ml Diäthylamin gelöst und 5 Std. auf 70° erwärmt. Die klare, gelbe Lösung wurde in einem Scheidetrichter nach Abkühlung mit dem gleichen Volumen Äther versetzt und mit 30 ml verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Die sauer reagierende, wäßrige Phase wurde noch 2mal ausgeäthert und dann unter Eiskühlung und Rühren in einen Überschuß verdünnter Natronlauge gegossen. Dabei schied sich III als gelblichweiße, amorphe Substanz ab, die abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wurde. Ausbeute 13 g gleich 89% d. Th.

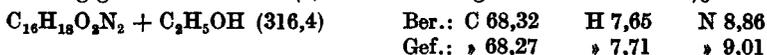
$C_{16}H_{17}O_2N$ (253,3)	Ber.: N 5,49%	Gef.: N 5,61%
----------------------------	---------------	---------------

Die Substanz schmolz in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung unscharf zwischen 90° und 110° unter Gasentwicklung.

5. 2-[Chinolyl(4)-oxymethyl]-cyclohexanon-oxim (VIII)

Eine Lösung von 9,5 g III in 90 ml Methanol wurde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dann wurde eine Lösung von 3,8 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 4,7 g Natriumhydrogenkarbonat in 90 ml Wasser dazugegossen und 2 Std. am Rückfluß gekocht. Aus der zunächst klaren, gelbbraunen Lösung begann etwa nach 1 Std. die Abscheidung einer kristallinen Substanz. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde die Heizquelle entfernt, das Reaktionsgefäß mit einem Tuch umwickelt und möglichst langsam und erschütterungsfrei abgekühlt; danach wurde der Ansatz 3 Tage in den Kühlschrank gestellt. Auf diese Weise schieden sich 4,5 g VIII in kristalliner Form ab. Sie wurden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und nach dem Trocknen einmal aus Essig-

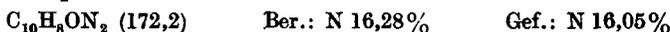
ester, ein zweites Mal aus Alkohol umkristallisiert, wodurch eine vollständige Abtrennung des gleichzeitig gebildeten Chinolin(4)-aldoxims erfolgte. Rohausbeute 40% d. Th.



Gewichtsverlust von 0,5042 g VIII nach 3 Std. bei 100° im Vakuum über P_2O_5 : 72,1 mg, für 1 Kristallalkohol berechneter Gewichtsverlust 73,5 mg.

Unter dem Schmelzpunktapparat von *Kofler* ist bei 115–116° die Abspaltung von Kristallalkohol an einer lebhaften Gasentwicklung zu erkennen, wonach die anfangs durchsichtigen, kompakten Prismen in Büschel feiner Nadeln verwandelt sind. Diese beginnen oberhalb 150° zu sublimieren und schmelzen sehr scharf bei 180°.

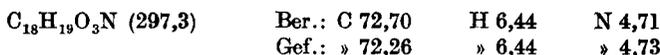
Gibt man zur Mutterlauge des Rohproduktes 10 ml Wasser und stellt erneut in den Kühlschrank, so erhält man wiederum eine kristalline Abscheidung, die jedoch nun aus Chinolin(4)-aldoxim besteht. Letzteres ist in Essigester ziemlich leicht löslich; aus Alkohol kristallisiert es zunächst in feinen Nadeln, die sich im Verlauf einiger Tage in kompakte Prismen vom Fp. = 178° verwandeln.



Der Mischschmelzpunkt mit authentischem Chinolin(4)-aldoxim zeigte keine Depression.

6. Chinolyl(4)-[2-oxo-cyclohexyl]-acetyl-carbinol (VII)

12 g III wurden in 25 ml Pyridin gelöst, unter Eiskühlung tropfenweise mit 25 ml Acetanhydrid versetzt und 2 Tage in den Eisschrank gestellt. Danach wurde in einen Überschub eiskalter, verdünnter Natronlauge eingegossen und 2 mal ausgeäthert. Nachdem die vereinten Ätherextrakte zur Entfernung gelösten Pyridins mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt worden waren, fiel VII in hellgelben Kristallen aus, wurde abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute an trockenem Rohprodukt 4,8 g gleich 35% d. Th. Die Substanz wurde 2 mal aus absolutem Äthanol umkristallisiert und schmolz dann bei 173–175°.



7. Chinolyl(2)-[2-oxo-cyclohexyl]-carbinol (V)

0,5 g Chinolin(2)-aldehyd wurden in einem Gemisch aus 0,8 ml Cyclohexanon, 1 ml absolutem Äthanol und 2 Tropfen Diäthylamin gelöst und 48 Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die äußerlich unveränderte Lösung wurde gemäß 4. aufgearbeitet. Das Hydrochlorid von V kristallisierte aus Wasser in gelben Nadeln, Fp. = 181°, Ausbeute 48%; durch Aufarbeiten der Mutterlauge kann sie wesentlich verbessert werden.



8. 2-Phenylchinolyl(4)-[2-oxo-cyclohexyl]-carbinol (VI)

Darstellung gemäß 7. aus 2-Phenylchinolin(4)-aldehyd und Cyclohexanon. Durch Alkalisieren der wäßrigen, salzsauren Lösung des Reaktionsproduktes wurde VI in weißen, amorphen Flocken gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 70% d. Th. Die freie Base wurde mit einem geringen Überschub alkoholischer Salzsäure erwärmt und die dadurch erhaltene Lösung mit wenig Äther versetzt. Nach dem Abkühlen Hydrochlorid von VI in weißen Nadeln, Fp. = 161°.



9. Chinolyl(4)-[2-oxo-cyclopentyl]-acetyl-carbinol (X)

Aus Chinolin(4)-aldehyd-hydrat und Cyclopentanon wurde gemäß 4. zunächst die nicht azetylierte Verbindung X erhalten. X wurde nach dem Trocknen in der doppelten Menge Pyridin gelöst, unter Eiskühlung tropfenweise mit der ebenfalls doppelten Menge Acetanhydrid versetzt und 2 Tage in den Kühlschrank gestellt. Dann wurde die tiefrot gefärbte

Lösung unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, ausgeäthert, mit Aktivkohle behandelt und mit Kaliumkarbonat alkalisch gemacht. Das dabei abgeschiedene Öl wurde durch mehrfaches Ausschütteln mit Essigester extrahiert, die vereinigten Extrakte erneut mit Aktivkohle behandelt, dann mit Kaliumkarbonat getrocknet und im Vakuum eingedampft, bis Essigester und Pyridin entfernt waren. Der ölige Rückstand wurde durch Erwärmen in wenig Essigester gelöst und zur Kristallisation in den Eisschrank gestellt. Es schied sich eine geringe Menge kompakter Kristalle ab, die aus Äthanol umkristallisiert wurden. Große, durchsichtige Prismen vom Fp. = 150—151°.

$C_{17}H_{17}O_3N$ (283,3) Ber.: N 4,94% Gef.: N 5,12%

10. 4-N-Äthylaminomethyl-chinolin durch reduktive Spaltung von III

2 g Hydrochlorid von III wurden in 20 ml Methanol gelöst, 6 ml einer 25%igen alkoholischen Äthylaminlösung zugefügt und das Gemisch auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Gasentwicklung erwärmt. Dann wurde abgekühlt und mit 2 g Palladium-Bariumsulfat bei Zimmertemperatur und Normaldruck katalytisch hydriert. Nach Aufnahme von $\frac{3}{4}$ der berechneten Wasserstoffmenge kam die Reduktion zum Stillstand; auch bei gelindem Erwärmen wurde kein weiterer Wasserstoff aufgenommen. Nach Abtrennung des Katalysators wurde das Lösungsmittel nebst überschüssigem Äthylamin im Vakuum abgedampft. Ein rötlichbraunes Öl, welches zurückblieb, wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, etwa die gleiche Menge Wasser zugesetzt und mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht. Eine in amorphen Flocken sich abscheidende Substanz wurde abfiltriert und verworfen. Danach wurde das Filtrat unter guter Kühlung mit einer gesättigten Kaliumkarbonatlösung versetzt, wobei sich eine ölige Base abschied, welche durch mehrfaches Ausschütteln mit Äther extrahiert wurde. Die vereinigten Ätherextrakte wurden mit Kaliumkarbonat getrocknet und bis zur völligen Vertreibung des Lösungsmittels und von Resten des Diäthylamins im Vakuum eingedampft. Der ölige, aus 4-N-Äthylaminomethyl-chinolin bestehende Rückstand wurde mit alkoholischer Salzsäure in das Dihydrochlorid verwandelt, das aus Äthanol umkristallisiert wurde.

$C_{12}H_{14}N_2 + 2 HCl + 1 H_2O$ (277,2) Ber.: Cl 25,58% N: 10,16%
Gef.: » 25,53% » 10,03%

In völlig analoger Reaktion wurde bei Verwendung von Methylamin das 4-N-Methylaminomethyl-chinolin erhalten. Beide Reaktionen führten zu dem beschriebenen Ergebnis auch dann, wenn an Stelle des Hydrochlorids von III die freie Base und statt der freien Amine ihre mit Eisessig neutralisierten Lösungen verwendet wurden.

11. 2-Lepidyl-cyclohexanon durch katalytische Reduktion von VII

1 g VII wurde in 20 ml absolutem Äthanol gelöst, 3 ml einer 25%igen alkoholischen Äthylaminlösung zugefügt und das Gemisch auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Gasentwicklung erhitzt, wobei die Lösung sich gelb färbte. Darauf wurde abgekühlt und mit 1 g Palladium-Bariumsulfat bei Zimmertemperatur und Normaldruck katalytisch hydriert. Die berechnete Wasserstoffmenge war nach 10 Min. aufgenommen, danach ging die Reduktion mit stark verlangsamtem Tempo weiter. Sie wurde abgebrochen, der Katalysator entfernt und das Lösungsmittel im Vakuum verjagt. Das zurückbleibende Gemisch von 2-Lepidyl-cyclohexanon und Äthylammoniumazetat wurde in alkoholischer Salzsäure gelöst und durch Zugabe einer ebenfalls alkoholischen Lösung von Pikrinsäure ein gelbes Pikrat gefällt, das in Wasser, Alkohol und Äther sehr schwer löslich war. Es wurde aus Eisessig umkristallisiert und schmolz dann bei 210—211° (Sinterungsbeginn bei 200°).

$C_{22}H_{20}O_8N_4$ (468,4) Ber.: C 56,41 H 4,30 N 11,96
Gef.: » 56,34 » 4,30 » 11,91

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.