

Arch. Pharm. (Weinheim) 310, 48–55 (1977)

Hermann J. Roth und Reinhard Troschütz

## Versuche zur Synthese pharmakologisch wirksamer Heterocyclen via Mannich-Reaktion, I

### 3-Acetylpyridine und partiell hydrierte Chinoline\*)

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bonn  
(Eingegangen am 25. Februar 1976)

---

Durch Kondensation von Aryl-alkyl-keton-*Mannich*basen mit dem primären Enamin des Acetylacetons entstehen 3-Acetylpyridine.

Die Kondensation mit den Enaminen des Dihydroresorcins und des Dimedons führt zu 1,4,5,6,7,8-Hexahydrochinolin-5-onen, die leicht zu 5,6,7,8-Tetrahydrochinolin-5-onen dehydriert werden.

#### Synthesis of Pharmacologically Active Heterocyclic Compounds via Mannich Reaction, I.

##### 3-Acetylpyridines and Hydroquinolines

3-Acetylpyridines are obtained by condensation of ketone *Mannich* bases with the enamine of acetylacetone.

1.4.5.6.7.8-Hexahydroquinolin-5-ones and 5.6.7.8-tetrahydroquinolin-5-ones are obtained by condensation of ketone *Mannich* bases with the enamines of dihydroresorcinol or dimedone and subsequent dehydrogenation.

---

In Fortsetzung der Studien zur Heterocyclensynthese mit Hilfe der *Mannich*-Reaktion<sup>1–4)</sup> beabsichtigen wir, nach Art der *Robinson-Mannich*-Kondensation N-Heterocyclen als potentielle Wirkstoffe herzustellen.

„Kondensiert“ man Keton-*Mannich*basen mit Ketonen, so entstehen durch  $\beta$ -Acyl-äthylierung 1,5-Diketone, die sich mit primären Aminen oder Ammoniak zu 1,4-Dihydropyridinen bzw. Pyridinen cyclisieren lassen.

Die Kondensation von Keton-*Mannich*basen mit Enaminen aus 1,3-Diketonen sollte zunächst durch *Michael*-Addition zu 2-Aminoalkylden-1,5-diketonen führen

---

\* Auszug der Dissertation R. Troschütz, Bonn 1974.

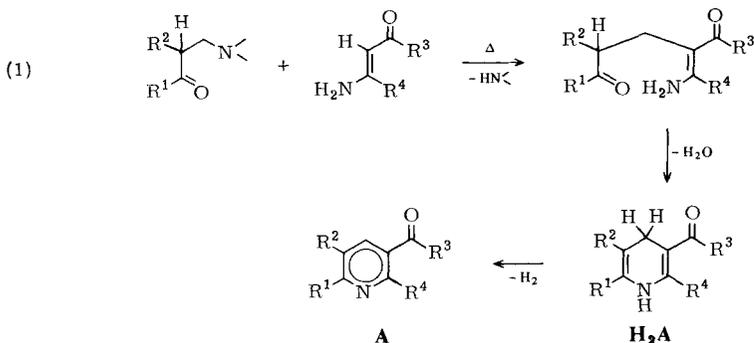
1 H. J. Roth und E. Schumann, Arch. Pharm. (Weinheim) 303, 268 (1970).

2 H. J. Roth und Ch. Schwenke, Arch. Pharm. (Weinheim) 297, 773 (1964).

3 H. J. Roth und K. Eyckmanns, Arch. Pharm. (Weinheim) im Druck.

4 H. J. Roth und D. Schwarz, Arch. Pharm. (Weinheim) 308, 218, 631 (1975).

(Gl. 1). In diesen Aminoketonen ist der zum Heterocyclus notwendige Stickstoff bereits enthalten, so daß unter geeigneten Bedingungen eine Cyclisierung zum 1,4-Dihydropyridin eintreten kann. Durch Oxidation dieser Verbindungen sollte man leicht, je nach Wahl der Ausgangskomponenten, zu substituierten und anellierten Pyridinen gelangen.



Sind in  $\text{H}_2\text{A}$  bzw.  $\text{A}$  die Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  bzw. die Reste  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  miteinander verknüpft, so erhält man Chinolinderivate oder Homologe. Sind sowohl  $\text{R}^1$  mit  $\text{R}^2$  als auch  $\text{R}^3$  mit  $\text{R}^4$  geeignet verknüpft, so resultieren Acridinderivate oder Homologe. Sind die Brücken zwischen  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  bzw.  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  mit weiteren Ringen kondensiert, so erhält man höher anellierte Chinolinone, Acridone usw.

Entsprechende Chinolin- und Acridinderivate zeigen bactericide, zentralstimulierende<sup>5)</sup>, coronardilatatorische<sup>6)</sup>, antifibrillatorische, spasmolytische und antihypertensive Wirkungen<sup>7)</sup>.

Folgende Aryl-alkanon-Mannichbasen, die durch Thermolyse in situ  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone liefern, werden eingesetzt:

- I) 3-Dimethylamino-1-phenyl-propan-1-on
- II) 2-Dimethylaminomethyl-1-phenyl-propan-1-on
- III) 3-Dimethylamino-1,2-diphenyl-propan-1-on
- IV) 3-Dimethylamino-1(2'-naphthyl)-propan-1-on
- V) 2-Dimethylaminomethyl-1-phenyl-butan-1-on

Als Reaktionspartner zur Gewinnung von Pyridinderivaten dient:

- VI) 2-Amino-2-penten-4-on;

5 T. Nagakome et. al. Ger. Offen. 2. 103, 805; ref. in C. A. 75, 98464 (1971).

6 Handelsname: Adalat<sup>®</sup> (Bayer).

7 F. Bossert et. al. Ger. Offen. 2. 003. 148; ref. in C. A. 75, 98464 (1971).

Für die Darstellung von Chinolinderivaten werden die alicyclischen Enaminoketone:

VII) 3-Amino-2-cyclohexen-1-on und

VIII) 3-Amino-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on verwendet.

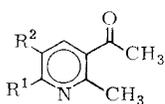
Die Umsetzung der Mannichbasen I bis V mit dem primären Enamin des Acetylacetons (VI) unter den im Versuchsteil beschriebenen Bedingungen führt direkt zu den Pyridinderivaten 1 bis 4. IV reagiert dabei nicht.

Die primär zu erwartenden 1,4-Dihydropyridinderivate können hier nicht gefaßt werden, vielmehr werden sie unter den angewandten Reaktionsbedingungen zu den entsprechenden Pyridinen dehydriert. Die ausgeprägte Aromatisierungstendenz ist durch das Fehlen eines elektronenanziehenden Restes wie COOR, CONH<sub>2</sub> oder CN in Position 5 zu erklären. Bekanntlich sind die durch die *Hantzsch*'sche Dihydropyridin-synthese zugänglichen Verbindungen relativ stabil, da sich durch Substitution in 3- und 5-Stellung eine vinyloge Säureamid- bzw. Imidstruktur ausbilden kann.

Daneben ist auch an eine Disproportionierung zu Pyridin- und Tetrahydropyridinderivaten zu denken, bedingt durch die Carbonylgruppe in Position 3. Es konnten jedoch weder Piperidin- noch Tetrahydropyridin-derivate isoliert werden. Es wird daher angenommen, daß die beiden Wasserstoffatome des Dihydropyridins hauptsächlich auf das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Keton übertragen werden. Bei Einsatz von 1-Phenyl-1-propen-2-on läßt sich das Hydrierungsprodukt Propiophenon im Reaktionsansatz dc nachweisen.

Verbindung 1 wurde bereits auf anderem Weg von *Pasedach* und *Seefelder*<sup>8)</sup> in Anlehnung an die Pyridinsynthese von *Bohlmann*<sup>9)</sup> aus 3-Phenyl-1-propin-3-on und 2-Amino-2-penten-4-on dargestellt.

Pyridine oder Chinoline, die in 3-Stellung alkyl- oder aryl-substituiert sind, lassen sich aus In-onen wie 3-Phenyl-1-propin-3-on und Enaminen nicht mehr darstellen. Hingegen können  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone vom Typ des substituierten 1-Aryl-3-propen-1-ons, die aus substituierten Aryl-alkylketon-Mannichbasen gut zugänglich sind, mit primären Enaminen zu in 3-Stellung substituierten Pyridinen und Chinolinen umgesetzt werden.



3-Acetyl-2-methylpyridine

1: R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = H

2: R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

3: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

4: R<sup>1</sup> = 2-Naphthyl, R<sup>2</sup> = H

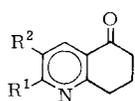
Bei der Kondensation der Mannichbasen I bis V mit 3-Amino-2-cyclohexen-1-on können die als Primärkondensate erwarteten 1,4,5,6,7,8-Hexahydro-chinolin-5-one auch nicht gefaßt werden, sondern nur die durch Dehydrierung entstandenen 5,6,7,8-Tetra-

8 H. Pasedach und M. Seefelder, BASF Patent 1207930 (1965). ref.: C. A. 64, 9694b (1966).

9 F. Bohlmann und D. Rahtz, Chem. Ber. 90, 2265 (1957).

hydro-chinolin-5-one. Im IR-Spektrum zeigen **5** bis **8** eine Carbonylbande bei 1670 bis 1675  $\text{cm}^{-1}$ . Die drei benachbarten Methylengruppen an C-6, C-7 und C-8 führen im NMR-Spektrum zu einer charakteristischen Signalaufspaltung.

Auch in dieser Serie läßt sich die Mannichbase **IV** nicht erfolgreich umsetzen.



5,6,7,8-Tetrahydro-chinolin-5-one

**5:**  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = H$

**6:**  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = CH_3$

**7:**  $R^1 = R^2 = C_6H_5$

**8:**  $R^1 = 2\text{-Naphthyl}$ ,  $R^2 = H$

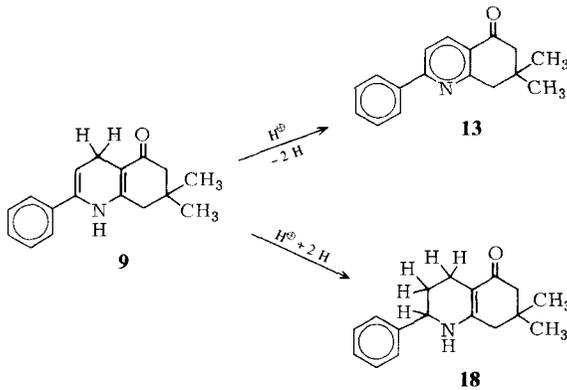
Wird 3-Dimethylamino-1-phenyl-propan-1-on (**I**) mit dem Enamin **VIII** umgesetzt, so kommt es nach einigen Minuten zur Abscheidung von farblosen Kristallen, die sich am Licht bläulich verfärben. Das IR-Spektrum, das bei 3290  $\text{cm}^{-1}$  eine N-H-Bande aufweist, bestätigt die Vermutung, daß die isolierte Substanz **9** eine 1,4-Dihydropyridin-Struktur besitzt.

Bereits beim Vermessen des NMR-Spektrums tritt eine Oxidation zum Pyridinderivat **13** ein. Das Auftreten der beiden Dubletts der aromatischen Protonen an C-3 und C-4 im NMR-Spektrum sowie die Signale der Methylenprotonen an C-6 und C-8 beweisen die Oxidation. Die Aufspaltung des Methylsignals an C-7 deutet ebenfalls auf das Vorliegen eines sich ändernden Gemisches von 1,4-Dihydropyridin- und Pyridinderivat hin.

Durch säulenchromatographische Trennung läßt sich neben **9** das Tetrahydrochinolin **13** isolieren.

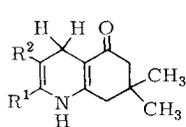
Aus der Literatur<sup>10)</sup> ist bekannt, daß 1,4-Dihydropyridine im Sauren leicht zu Pyridinen und Piperidinen disproportionieren. Nach kurzem Erhitzen in Eisessig läßt sich **9** als 1,4-Dihydro-pyridinderivat nicht mehr nachweisen, dafür sind zwei neue Substanzen mit unterschiedlichem  $R_f$ -Wert entstanden. Nach Aufarbeitung des Ansatzes wird die Verbindung mit dem höheren  $R_f$ -Wert abgetrennt und als **13** identifiziert. Die andere Substanz **18** zeigt im IR-Spektrum eine N-H-Bande bei 3250  $\text{cm}^{-1}$  und im Bereich von 1510 bis 1600  $\text{cm}^{-1}$  typische Banden einer Enaminoketon-Gruppierung, die auch durch das NMR-Spektrum bestätigt wird. Auf Grund der spektroskopischen Daten, der Elementaranalyse und der Annahme, daß sich die Doppelbindung der vinylogenen Säureamidgruppierung schwer hydrieren läßt, kann **18** die Struktur eines Octahydro-chinolins zugeordnet werden.

10 K. W. Merz und H. Richter, Arch. Pharm. (Weinheim) 275, 294 (1937).



Eine Probe von **9**, die für mehrere Wochen dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, verfärbt sich anfangs bläulich und wird anschließend farblos. Im DC stellt man die quantitative Umsetzung von **9** zum Tetrahydrochinolin **13** fest. Die blaue Farbe könnte auf die Entstehung von Radikalen bei der lichtinduzierten Oxidation von **9** zurückzuführen sein.

Durch Kondensation der Mannichbasen **I** bis **V** mit dem Dimedonenamin lassen sich die Hexahydrochinoline **9** bis **12** und die Tetrahydrochinoline **13** bis **17** darstellen und durch Säulenchromatographie voneinander trennen. Die Hexahydrochinoline stellen gut kristallisierende Verbindungen dar, die sich am Licht bläulich verfärben.



7,7-Dimethyl-1,4,5,6,7,8-hexahydrochinolin-5-one

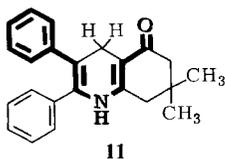
:  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = H$

**10**:  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = C_2H_5$

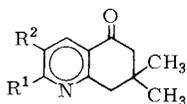
**11**:  $R^1 = R^2 = C_6H_5$

**12**:  $R^1 = 2\text{-Naphthyl}$ ,  $R^2 = H$

Im NMR-Spektrum treten die Signale der Methylenprotonen an C-6 und C-8 als ein Singulett zu 4 Protonen auf. Eine Erklärung für die chemische Äquivalenz dieser Protonen kann in dem Einfluß der mesomeriestabilisierten vinylogenen Säureamidgruppierung gesehen werden. Nach Oxidation zum Tetrahydrochinolin erscheinen die Signale als um 0,5 ppm getrennte Singulett. Die chemische Verschiebung der N-H-Protonen der Hexahydrochinoline hängt von der Art der Substitution an C-3 ab. Bei Alkylsubstitution tritt das Signal im Bereich von  $\delta = 5,8$  ppm auf, während bei Phenylsubstitution diese zu tieferem Feld bei  $\delta = 8,4$  ppm verschoben ist. Eine Erklärung für diese Signallage ist in der Teilstruktur des Diphenylchinolins **11** zu suchen. Es liegt eine zweifach vinyloge Acetanilidstruktur vor, die zu einer paramagnetischen Verschiebung des Resonanzsignals der N-H-Protonen führt.



7,7-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydrochinolin-5-one

**13:** R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = H**14:** R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>**15:** R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>**16:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>**17:** R<sup>1</sup> = 2-Naphthyl, R<sup>2</sup> = H

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, sei für die finanzielle Unterstützung gedankt.

## Experimenteller Teil

### Allgemeine Vorschrift: Pyridin- und Tetrahydrochinolin-derivate

Jeweils 0,03 Mol Enaminoketon **VI**, **VII** oder **VIII** werden mit 0,03 Mol *Mannich*base **I** bis **V** in einem möglichst kleinen Rundkolben mit aufgesetztem Liebigkühler (kein Intensivkühler) im Ölbad unter Rühren auf 180–200° erhitzt. Nach Beendigung der Aminentwicklung nach ca. 1,5 bis 2 Std. läßt man erkalten. Der Reaktionsansatz wird mit 10 ml Chloroform versetzt und anschließend dreimal mit 15 ml 15proz. Salzsäure ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird mit Äther gewaschen und mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Es kommt zu einer Abscheidung einer amorphen Substanz oder eines Öles. Im Falle der Bildung eines festen Produktes wird dieses mit wenig kaltem Methanol gewaschen, auf Ton abgepreßt und aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert. Ölige Umsetzungsprodukte werden mit Äther extrahiert, als Lösung getrocknet, eingeengt und im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht. Nach Waschen des Kristallbreies mit wenig kaltem Methanol wird aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

### 3-Acetyl-2-methyl-6-phenyl-pyridin (**1**)

Aus **I** und **VI**. Farblose Kristalle; gut löslich in Chloroform, Dioxan, Äther. Schmp.: 81–82° (Petroläther/Äthanol), Ausb.: 44 % d. Th. C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO (211,3) Ber.: C 79,59 H 6,20 N 6,63; Gef.: C 78,89 H 6,05 N 6,97.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 8,1, 8,0, 7,7 u. 7,56 (dd; J = 8 Hz, 2H heteroaromat. H-4, H-5), 8,2–8,06 (m, 2H orthoständige Protonen des Phenylringes), 7,6–7,4 (m, 3H arom.) 2,85 (s, 3H COCH<sub>3</sub>), 2,6 (s, 3H CH<sub>3</sub>). IR (KBr): (cm<sup>-1</sup>) 1680 (CO).

### 3-Acetyl-2,5-dimethyl-6-phenyl-pyridin (**2**)

Aus **II** und **VI**. Farblose Kristalle; Löslichkeit wie bei **1**. Schmp.: 80–81° (Methanol 70 %), Ausb.: 42 % d. Th. C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO (225,3) Ber.: C 79,97 H 6,71 N 6,22; Gef.: C 79,66 H 6,67 N 6,21.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7,86 (s, 1H heteroaromat. H-4), 2,4 (s, 3H CH<sub>3</sub> an C-5)

**3-Acetyl-5,6-diphenyl-2-methyl-pyridin (3)**

Aus **III** und **VI**. Farblose Kristalle; Löslichkeit wie bei **1**. Schmp.: 92–93° (Methanol/Petrol-äther 8 : 2), Ausb.: 57 % d. Th. C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO (287,3) Ber.: C 83,58 H 5,95 N 4,88; Gef.: C 83,57 H 5,64 N 5,02

**3-Acetyl-2-methyl-6(2'-naphthyl)-pyridin (4)**

Aus **IV** und **VI**. Bräunliche Kristallblättchen; Löslichkeit wie bei **1**. Schmp.: 114–115° (Äthanol), Ausb.: 51 % d. Th. C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO (261,3) Ber.: C 82,73 H 5,79 N 5,36; Gef.: C 82,72 H 5,74 N 5,30

**2-Phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-chinolin-5-on (5)**

Aus **I** und **VII**. Farblose Nadeln; gut löslich in Chloroform, Benzol, Äther; weniger in Methanol, Äthanol. Schmp.: 121–122° (Äthanol 70 %), Ausb.: 53 % d. Th. C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO (223,3) Ber.: C 80,69 H 5,87 N 6,27; Gef.: C 80,12 H 5,83 N 6,13  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 8,4 und 8,26, 7,77 und 7,6 (dd; J = 8 Hz 2H heteroaromat. H-3 und H-4), 8,2–7,87 (m, 2H orthoständige Protonen des Phenylringes), 7,6–7,34 (m, 3H arom. H) 3,2 (t, 2H H-8), 2,73 (t, 2H H-6) 2,2 (m, 2H H-7)

**3-Methyl-2-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-chinolin-5-on (6)**

Aus **II** und **VII**. Farblose Kristalle; Löslichkeit wie bei **5**. Schmp.: 70–71° (Äthanol 70 %), Ausb.: 49 % d. Th. C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO (237,3) Ber.: C 80,98 H 6,37 N 5,90; Gef.: C 80,23 H 6,12 N 5,64

**2,3-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydro-chinolin-5-on (7)**

Aus **III** und **VII**. Farblose Kristalle; Löslichkeit wie bei **5**. Schmp.: 112–114° (Methanol), Ausb.: 54 % d. Th. C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>NO (299,6) Ber.: C 84,25 H 5,72 N 4,68; Gef.: C 84,48 H 5,83 N 4,57

**2-(2'-Naphthyl)-5,6,7,8-tetrahydro-chinolin-5-on (8)**

Aus **IV** und **VII**. Gelbliche Nadeln, Löslichkeit wie bei **5**. Schmp.: 136–137° (Methanol), Ausb.: 41 % d. Th. C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NO (273,3) Ber.: C 83,49 H 5,53 N 5,13; Gef.: C 83,15 H 5,47 N 5,21

**7,7-Dimethyl-2-phenyl-1,4,5,6,7,8-hexahydro-chinolin-5-on (9)**

Aus **I** und **VIII**. Nach 20 Min. Reaktionszeit bei ca. 170° scheidet sich ein farbloser Kristallbrei ab, der nach dem Erkalten des Ansatzes mit wenig kaltem Methanol gewaschen und aus Methanol 70 % umkristallisiert wird.

Farblose Kristallblättchen, die sich an der Luft blau-grünlich verfärben. Gut löslich in Chloroform, weniger in Methanol. Schmp.: 207–209° (Methanol), Ausb.: 62 % d. Th. C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO (253,3) Ber.: C 80,75 H 7,56 N 5,53; Gef.: C 80,12 H 7,29 N 5,35  
IR (KBr): 3290 (NH) cm<sup>-1</sup>.

**3-Äthyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,4,5,6,7,8-hexahydro-chinolin-5-on (10)**

Aus **V** und **VIII** analog **9**. Farblose Kristalle, die sich an der Luft bläulich verfärben, lösl. wie **9**. Schmp.: 169–170° (Äthanol 70 %). Ausb.: 43 % d. Th. C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>NO (281,4) Ber.: C 81,10 H 8,24 N 4,48; Gef.: C 81,32 H 8,32 N 4,49

**7,7-Dimethyl-2,3-diphenyl-1,4,5,6,7,8-hexahydro-chinolin-5-on (11)**

Aus **III** und **VIII** analog **9**. Filzige Kristalle, die sich am Licht verfärben. Löslich in Chloroform, Methylenchlorid und Benzol; weniger löslich in Äthanol. Ausb.: 51 % d. Th. C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>NO (329,4)

Ber.: C 83,85 H 7,04 N 4,51; Gef.: C 83,97 H 7,15 N 4,62  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 8,4 (s, 1H NH mit D<sub>2</sub>O austauschbar).

*7,7-Dimethyl-2(2'-naphthyl)-1,4,5,6,7,8-hexahydro-chinolin-5-on (12)*

Aus **IV** und **VIII** analog **9**. Grünlichgelbe Kristallnadeln. Löslich in Methanol, Äthanol, weniger löslich in Chloroform. Schmp.: 175–178° (Äthanol), Ausb.: 48 % d. Th. C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO (303,4)  
Ber.: C 83,13 H 6,98 N 4,62; Gef.: C 83,32 H 6,82 N 4,53

*7,7-Dimethyl-2-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-chinolin-5-on (13)*

Die bei der Darstellung von **9** anfallende Mutterlauge wird eingengt und an Kieselgel (Merck, Korngröße 0,05–0,02 mm) aufgetrennt. Elutionsmittel: Chloroform : Äthanol = 9 : 1. Farblose Kristalle, löslich in Chloroform, Äther; weniger löslich in Äthanol. Schmp.: 60–61° (Äthanol), Ausb.: 21 % d. Th. C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO (251,3) Ber.: C 81,24 H 6,82 N 5,57; Gef.: C 81,13 H 6,72 N 5,42

*2-Phenyl-3,7,7-trimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-chinolin-5-on (14)*

Aus **II** und **VIII** analog **13**. Farblose Kristalle. Löslichkeit wie bei **13**. Schmp.: 97–98° (Methanol 80 %), Ausb.: 46 % d. Th. C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO (265,3) Ber.: C 81,47 H 7,22 N 5,28; Gef.: C 81,64 H 7,60 N 5,49

*3-Äthyl-7,7-dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-chinolin-5-on (15)*

Aus **V** und **VIII** analog **13**. Farblose Kristalle. Löslichkeit wie bei **13**. Schmp.: 97–98° (Methanol 80 %), Ausb.: 38 % d. Th. C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>NO (279,4) Ber.: C 81,68 H 7,59 N 5,01; Gef.: C 80,98 H 7,55 N 5,06

*7,7-Dimethyl-2,3-diphenyl-5,6,7,8-tetrahydro-chinolin-5-on (16)*

Aus **III** und **VIII** analog **13**. Farblose Kristalle. Löslichkeit wie bei **13**. Schmp.: 128–129° (Äthanol 70 %), Ausb.: 37 % d. Th. C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>NO (327,4) Ber.: C 84,37 H 6,47 N 4,28; Gef.: C 84,09 H 6,40 N 4,59

*7,7-Dimethyl-2(2'-naphthyl)-5,6,7,8-tetrahydro-chinolin-5-on (17)*

Aus **IV** und **VIII** analog **13**. Gelbliche Kristalle. Löslich in Chloroform, Äther; weniger löslich in Methanol und Äthanol. Schmp.: 129–130° (Äthanol 70 %), Ausb.: 37 % d. Th. C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>NO (301,4) Ber.: C 83,69 H 6,35 N 4,65; Gef.: C 83,12 H 6,40 N 4,78

*7,7-Dimethyl-2-phenyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-chinolin-5-on (18)*

2,5 g (0,01 Mol) **9** werden in 20 ml 80proz. Eisessig 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung neutralisiert. Der ausfallende amorphe Niederschlag wird mehrmals aus Äthanol umkristallisiert.

Farblose Blättchen. Löslich in Aceton, Äthanol; weniger löslich in Chloroform. Schmp.: 231–235° (Äthanol), Ausbeute: 47 % d. Th. C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO (255,3) Ber.: C 79,96 H 8,29 N 5,49; Gef.: C 79,78 H 8,17 N 5,38.