

(Dimethylamino-methyl)-2-chlor-
zyklopentan (VII).

1.8 g des salzsauren Salzes der α -Form des Dimethylamino-methyl-zyklopentanols werden in 3.6 ccm Chloroform, das zuvor mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt wurde, mit 3.6 g Thionylchlorid versetzt und 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das im Vakuum zur Trockne verdampfte Reaktionsprodukt kann aus Azeton umkristallisiert werden. Die plättchenförmigen Kristalle schmelzen bei 176 bis 177°. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die mittels Kalilauge freigemachte Base destilliert als farbloses Öl bei 180 bis 183° unter gewöhnlichem Druck, bei 80 bis 82° unter einem Druck von 14 mm. Analysiert wurde ein Hydrochlorid.

0.1604 g Sbst.: 0.2837 g CO₂, 0.1204 g H₂O. — 0.1730 g Sbst.: 0.2476 g AgCl (Carius). — 0.1182 g Sbst.: verbrauchen 6.03 ccm n_{10}^2 -Silbernitratlösung.

C₉H₁₇NCl₂. Ber.: C 48.47. H 8.65. Cl 35.81, Cl' 17.90.
Gef.: C 48.2. H 8.4. Cl 35.4, Cl' 18.1.

Jodmethylat. Es bildet sich leicht und kristallisiert schön aus Azeton. Schmp. 164 bis 165° und Braunfärbung. Durch Schütteln seiner wässrigen Lösung mit Silberchlorid kann es leicht in das Chloromethylat übergeführt werden. Die federförmig angeordneten Kristalle schmelzen nach dem Umkristallisieren aus Azeton plus wenig Äther bei 144 bis 146°.

0.1443 g Sbst.: 0.1924 g AgCl (Carius).

C₉H₁₉NCl₂. Ber.: Cl 33.14. Gef.: Cl 33.0.

840. C. Mannich und O. Schilling:

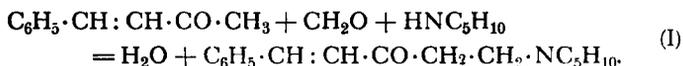
Über Derivate des Chinolins mit basischer Seitenkette.

(Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.)

Eingegangen am 12. August 1938.

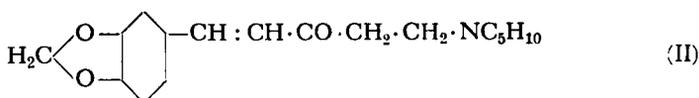
Unter den natürlichen Stickstoffbasen findet sich eine bestimmte, den Alkaloiden nahestehende Gruppe, welche am zweiten Kohlenstoffatom einer an einem Benzolring sitzenden Seitenkette ein Stickstoffatom trägt. Diese Substanzen sind meist durch beträchtliche physiologische Wirkung ausgezeichnet. Genannt seien: Ephedrin, Tyramin, Hordenin, Adrenalin und Mezkalin. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit spricht dafür, daß auch heterozyklische Substanzen mit derartiger Seitenkette sich als physiologisch wirksam erweisen werden; doch sind derartige Substanzen bisher nur wenig bekannt und kaum studiert worden. Wir haben es daher unternommen, Substanzen synthetisch herzustellen, welche an einem Chinolinring eine Seitenkette besitzen, die am β -Kohlenstoffatom einen basischen Rest trägt.

Ein geeignetes Ausgangsmaterial schienen gewisse Ketobasen (I) zu sein, welche nach **Mannich** und **Schütz**¹⁾ durch Kondensation von Benzylidenazeton, Formaldehyd und sekundärem Amin — z. B. Piperidin — leicht entstehen im Sinne folgender Gleichung:

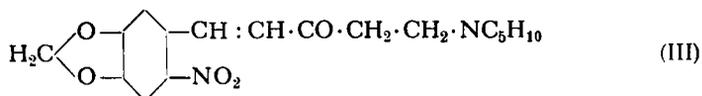


Wenn es gelang, in derartige Basen eine Nitrogruppe in Ortho-Stellung zur Seitenkette einzuführen, so war zu erwarten, daß bei geeigneter Reduktion der Nitrogruppe Chinolin-derivate mit der gewünschten Seitenkette entstanden; denn nach den Arbeiten von **Jackson**²⁾, **Drewsen**³⁾, **Fischer**⁴⁾ und **Haber**⁵⁾ liefern fettaromatische ortho-Nitroketone, bei denen die Carbonylgruppe am dritten Kohlenstoffatom der Seitenkette sitzt, bei der Reduktion Chinoline.

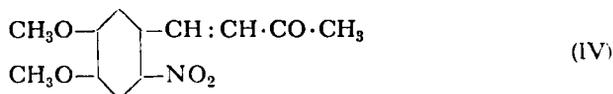
Es war nicht zu erwarten, daß bei Nitrierung der Base (I) die Nitrogruppe ausschließlich in die ortho-Stellung treten würde. Daher schien es zweckmäßiger, für die beabsichtigte Synthese eine Base von der Struktur II zu verwenden. Hier sollte infolge des richtenden



Einflusses der verätherten Hydroxylgruppen die Nitrogruppe in die gewünschte Stellung gehen. Das ist tatsächlich der Fall, durch Nitrierung der Base (II) erhält man in leidlicher Ausbeute die nitrierte Base III



Wirtschaftlicher ist ein anderer Weg. Es wurde gefunden, daß sich 6-Nitro-piperonyliden-azeton, Formaldehyd und salzsaures Piperidin zu der gleichen Base kondensieren lassen. Für die Darstellung des 6-Nitro-piperonyliden-azetons wurde die **Haber**sche Methode beträchtlich verbessert. Das ähnlich gebaute 6-Nitro-veratryliden-azeton (IV) ließ sich nach dem gleichen Verfahren neu herstellen.



¹⁾ Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 265, 684 (1927).

²⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14, 889 (1881).

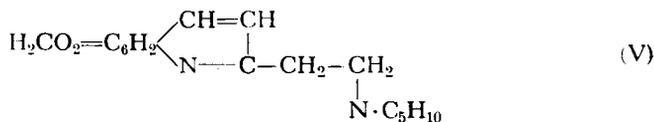
³⁾ Ebenda, 16, 1953 (1883).

⁴⁾ Ebenda, 16, 165 (1883).

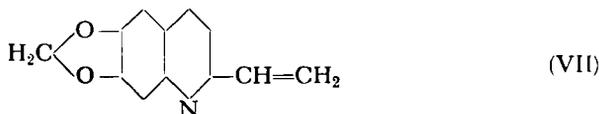
⁵⁾ Ebenda, 24, 623 (1891).

Durch Kondensation der beiden Nitroketone mit Formaldehyd und den sekundären Basen Piperidin, Dimethylamin und Diäthylamin wurden 6 Nitroketobasen vom Typus der Base III erhalten. Sie sind in freiem Zustand so unbeständig, daß nur zwei von ihnen, nämlich die beiden mit Diäthylamin bereiteten, erhalten werden konnten. Versucht man die anderen aus ihren Salzen mit Alkalien abzuscheiden, so fällt wohl die Base aus, aber alsbald tritt starker Geruch nach Dimethylamin bzw. Piperidin auf, wobei sich säureunlösliche Substanzen bilden. Der Stickstoff sitzt mithin in diesen nitrierten 1.3-Ketobasen besonders locker. Die salzsauren Salze sind in allen Fällen gut haltbar und schön kristallisiert.

Die Reduktion wird zweckmäßig mit Zinnchlorür in stark salzsaurer Lösung ausgeführt. In allen Fällen scheidet sich dabei ein kristallinisches Zinndoppelsalz ab, das sich gut mit heißer 50%iger Natronlauge zerlegen läßt. Die erhaltenen Basen sind teils flüssig, teils fest, die flüssigen geben jedoch gut kristallisierte Hydrochloride. Aus den Analysendaten geht hervor, daß die Reduktionsprodukte nicht die den Nitroverbindungen entsprechenden primären Amine sind, sondern daß bereits Chinolinkörper vorliegen. In allen sechs Fällen konnten die entsprechenden Chinoline erhalten werden⁶⁾. Aus der Nitrobase III entsteht das Chinolinderivat



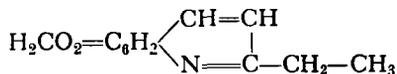
Die beiden Basen, welche in der Seitenkette einen Dimethylaminrest besitzen, sind hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens genauer studiert worden. Je nach den Bedingungen lassen sich entweder Mono- oder Bishydrochloride erhalten. Die letzteren reagieren kräftig sauer. Die beiden Chinolinbasen geben in Chloroformlösung mit Methyljodid leicht schön kristallisierte Jodmethylate, und zwar Monojodmethylate, deren wässrige Lösungen alkalisch reagieren. Dabei erfolgt die Methylierung in der Seitenkette, nicht am Chinolin-Stickstoff. Das ergibt sich daraus, daß beim Kochen mit Natronlauge Trimethylamin entwickelt wird. Es vollzieht sich dabei ein normaler Hofmannscher Abbau unter Bildung der zu erwartenden Vinylverbindungen. Aus den Vinylverbindun-



bzw. $(\text{CH}_3\text{O})_2$, statt CH_2O_2 .

⁶⁾ Verwandt mit dieser Reaktion ist das in der Patentschrift E. P. 321 974 vom 21. August 1928 der I. G. Farbenindustrie beschriebene Verfahren. Hier werden indessen Chinolinderivate erhalten, welche den Stickstoff am dritten Kohlenstoffatom einer Seitenkette tragen. S. Chem. Zentralblatt 1930, I, 1373.

gen entstehen durch Hydrierung mit Palladium-Tierkohle und Wasserstoff leicht die entsprechenden 2-Äthyl-chinoline.



bzw. $(\text{CH}_3\text{O})_2$, statt CH_2O_2 .

Bei der Oxydation der Vinylverbindungen mit kalter, schwach alkalischer Kaliumpermanganatlösung gelangt man zu Chinolin-2-karbonsäuren. Beide Aminosäuren sind schön kristallisierte Substanzen, die sich sowohl in Säuren als auch in Alkalien lösen.



bzw. $(\text{CH}_3\text{O})_2$, statt CH_2O_2 .

Die pharmakologische Prüfung der beiden Säuren hat ergeben, daß die Substanzen Krämpfe und allgemeine Lähmungen erzeugen.

Beschreibung der Versuche.

6-Nitro-piperonyliden-azeton und 6-Nitroveratryliden-azeton. (IV)

Besser als die von Haber⁷⁾ gegebene Vorschrift ist die folgende: 5 g Piperonylidenazeton werden unter Erwärmen in 5 ccm Eisessig gelöst. Nach dem Erkalten gibt man zu dem Kristallbrei 50 ccm 65%ige Salpetersäure von -5° in einem Guß hinzu. Die schwarzrote Lösung wird nach 5 Minuten auf Eis gegossen, wobei sich der Nitrokörper abscheidet. Er wird mit viel warmem Wasser gewaschen und aus Benzol kristallisiert. Ausbeute 60 bis 65%. Während Haber einen Schmelzpunkt von 153° fand, gab Borsche⁸⁾ 168° an. Es können beide Formen erhalten werden; die über 40° aus Azeton auskristallisierte Verbindung hat den Schmelzpunkt von 153° , während die unter 12° auskristallisierte Verbindung den höheren Schmelzpunkt von 168° hat. Die Farbe beider Modifikationen ist gleich.

Ebenso erhält man aus Veratrylidenazeton das 6-Nitroderivat in einer Ausbeute von 60%. Es bildet, aus Azeton oder Alkohol, gelbe Blättchen vom Schmp. 179 bis 180° .

0.1167 g Sbst.: 0.2448 g CO_2 , 0.0539 g H_2O . — 0.1107 g Sbst.: 5.45 ccm N (15° , 754 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$. Ber.: C 57.35. H 5.21. N 5.58.
Gef.: C 57.2. H 5.2. N 5.7.

⁷⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24, 621 (1891).

⁸⁾ Ebenda, 52, 434 (1919).

1-N-Piperidino-5-(3,4-methylenedioxy-6-nitro-phenyl)-penten(4)-on(3). (III)

I. 5.8 g Nitropiperonylidenazeton, 3.1 g salzsaures Piperidin und 1 g Paraformaldehyd werden unter Zusatz von 4 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler im Wasserbad gekocht. Nach 2½ Stunden fügt man noch 10 ccm Alkohol hinzu und nach einer weiteren halben Stunde noch 0.3 g Paraformaldehyd. Nach insgesamt 3½ Stunden sind alle festen Bestandteile gelöst. Nachdem man den Alkohol durch Evakuieren entfernt hat, wird das Kondensationsprodukt nach 12 bis 14 Stunden fest. Man löst das Salz in 20 ccm absolutem Alkohol und versetzt noch heiß mit 20 ccm heißem Essigester. Beim Erkalten kristallisieren gelbe Blättchen aus mit dem Schmp. 178°. Aus Eisessig erhält man gelbe Nadelchen vom Schmp. 148 bis 149°. Die beiden Formen lassen sich ineinander überführen. Ausbeute 60 bis 65%. Die freie Base kann nicht dargestellt werden, da sie sich rasch zersetzt.

0.1062 g Sbst.: 0.0412 g AgCl.

$C_{17}H_{21}O_3N_2Cl$. Ber.: Cl 9.62. Gef.: Cl 9.6.

II, 12 g fein zerriebenes salzsaures 1-N-Piperidino-(3,4-methylenedioxyphenyl)-pentenon (II)⁹⁾ werden in 25 ccm Eisessig suspendiert. Diese Aufschlammung wird im Verlaufe von 5 bis 10 Minuten in 40 ccm Salpetersäure eingetragen; die Nitriersäure wird hergestellt durch Mischen von konzentrierter Salpetersäure mit rauchender (nicht roter), so daß die Mischung ein spez. Gew. von 1.405 hat. Durch Kühlen mit Eis-Kochsalz hält man die Temperatur auf -5°. Ist alles eingetragen, so läßt man die gelbrote Lösung noch 5 Minuten bei Zimmertemperatur stehen und gießt auf Eis. Dabei scheidet sich das salpetersaure Salz der neuen Verbindung in halbfester Form aus, das jedoch durch kräftiges Rühren fest wird. Ausbeute 10 bis 11 g. Das daraus gewonnene salzsaure Salz schmilzt (aus Alkohol) bei 177°.

2-(β-N-Piperidinoäthyl)-6,7-methylenedioxy-chinolin. (V)

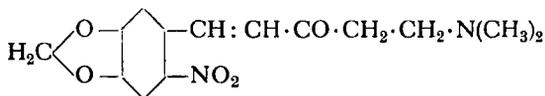
18 g des vorstehend beschriebenen Hydrochlorids werden in 100 ccm 38%iger Salzsäure unter Erwärmen gelöst und in eine erkaltete Lösung von 40 g Zinnchlorür in 300 ccm 38%iger Salzsäure unter Kühlung eingetragen. Es fällt sofort ein Zinndoppelsalz aus. Der Ansatz wird in der Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 12 Stunden wird das Zinndoppelsalz auf einer Glassinternutsche abgesaugt (30 bis 35 g), in 100 ccm 50%ige Natronlauge eingetragen und die Mischung aufgeköcht. Man verdünnt mit etwas Wasser und nimmt die Base mit Äther auf. Aus Azeton kristallisiert sie in gelblichweißen Nadelchen vom Schmp. 135°. Ausbeute 70%.

0.1036 g Sbst.: 8.4 ccm N (14°, 770 mm). — 0.1066 g Sbst.: 0.2814 g CO₂.
0.0705 g H₂O.

$C_{17}H_{20}O_2N_2$. Ber.: C 71.81. H 7.09. N 9.86.
Gef.: C 71.9. H 7.4. N 9.8.

⁹⁾ Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 265, 690 (1927).

1-Dimethylamino-5-(6-nitro-3,4-methylen-dioxyphenyl)-penten(4)-on(3).



6 g Nitropiperonylidenazeton, 2 g salzsaures Dimethylamin und 1 g Paraformaldehyd werden mit 5 ccm absolutem Alkohol und 5 ccm Essigester unter Rückfluß 4 bis 5 Stunden gekocht, wonach sich alles gelöst hat. Nach Zugabe von 0.3 g Paraformaldehyd kocht man noch 20 Minuten und läßt dann über Nacht stehen. Das am anderen Morgen feste Kondensationsprodukt rührt man zweimal mit je 10 ccm Azeton kalt durch, saugt ab und kristallisiert das Salz aus einer Mischung von 1 Teil Methanol und 3 Teilen Essigester um. Die tiefgelben Blättchen, die man erhält, schmelzen bei 205 bis 206° und lösen sich leicht in Wasser und Alkohol.

0.1349 g Sbst.: 9.9 ccm N (17°, 768 mm). — 0.1369 g Sbst.: 0.2572 g CO₂, 0.0614 g H₂O.

C₁₄H₁₇O₅N₂Cl. Ber.: C 51.12. H 5.21. N 8.53.
Gef.: C 51.2. H 5.0. N 8.7.

Die in der bereits beschriebenen Weise durchgeführte Reduktion mit Zinnchlorür führt zu

2-(β-Dimethylamino-äthyl)-6,7-methylenedioxy-chinolin.

Die Base kristallisiert (aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle) in farblosen Blättchen und schmilzt bei 107°.

0.1158 g Sbst.: 11.55 ccm N (20°, 756 mm). — 0.1036 g Sbst.: 0.2626 g CO₂, 0.0640 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₂N₂. Ber.: C 68.85. H 6.61. N 11.48.
Gef.: C 69.1. H 6.9. N 11.5.

Mit alkoholischer Salzsäure entsteht ein in Nadeln kristallisierendes, sauer reagierendes Dihydrochlorid.

Jodmethylat. Mit Methyljodid in Chloroformlösung entsteht leicht ein aus Wasser in Nadeln kristallisierendes Monojodmethylat vom Schmp. 203°; die Addition des Methyljodids erfolgt am Dimethylaminrest.

0.2614 g Sbst.: 6.77 ccm ⁿ/₁₀ AgNO₃-Lösung.

C₁₅H₁₆O₂N₂J. Ber.: J 32.88. Gef.: J 32.9.

2-Vinyl-6,7-methylenedioxy-chinolin. (VII)

1.5 g Jodmethylat werden in Wasser gelöst und heiß in 7.5 ccm kochende 15%ige Natronlauge eingetropft. Unter starker Trimethyl-

aminentwicklung fällt ein weißer Körper aus, der aus Azeton in weißen Nadeln vom Schmp. 138 bis 139° kristallisiert. Ausbeute 95%.

0.1058 g Sbst.: 6.1 ccm N (14°, 752 mm). — 0.1320 g Sbst.: 0.3498 g CO₂, 0.0498 g H₂O.

C₁₂H₉O₂N. Ber.: C 72.36. H 4.55. N 7.03.
Gef.: C 72.3. H 4.2. N 6.8.

Bei der Hydrierung mit Palladiumkohle in Eisessig entsteht quantitativ

2-Äthyl-6,7-methylenedioxy-chinolin.

Die hydrierte Base bildet (aus Ligroin) fast weiße Nadeln, die bei 119° schmelzen und sich in Azeton und Alkohol lösen.

0.1142 g Sbst.: 0.3000 g CO₂, 0.0580 g H₂O.

C₁₂H₁₁O₂N. Ber.: C 71.64. H 5.51.
Gef.: C 71.6. H 5.7.

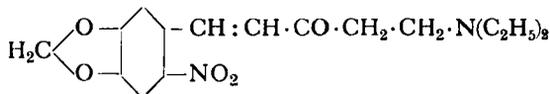
6,7-Methylenedioxy-chinolin-2-karbonsäure. (IX)

2 g 2-Vinyl-6,7-methylenedioxy-chinolin werden in 100 ccm Wasser fein suspendiert und unter Rühren mit 100 ccm einer 5%igen wässerigen Kaliumpermanganatlösung tropfenweise versetzt. Man trennt vom Braunstein ab und dampft die Lösung auf etwa 200 ccm ein. Um die Aminosäure zu erhalten, versetzt man die alkalische Lösung mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion. Sie fällt rein weiß aus und läßt sich aus viel heißem Wasser umkristallisieren. Nadelchen vom Schmp. 240°. Die Säure ist in Alkalien und starken Mineralsäuren löslich. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist sie wenig löslich.

0.1466 g Sbst.: 0.3261 g CO₂, 0.0466 g H₂O.

C₁₁H₇O₄N. Ber.: C 60.82. H 3.25.
Gef.: C 60.7. H 3.5.

1-Diäthylamino-5-(6-nitro-3,4-methylenedioxyphenyl)-penten(4)-on(3).



11.6 g Nitropiperonylidenazeton, 5.5 g salzsaures Diäthylamin und 2 g Paraformaldehyd werden mit 5 ccm absolutem Alkohol und 5 ccm Essigester unter Rückfluß 6 Stunden gekocht. Es bilden sich erst ölige Schmierer, dann scheidet sich ein festes Pulver ab (Nitropiperonylidenazeton), zuletzt geht alles in Lösung. Der nach Entfernen der Lösungsmittel verbleibende braune, sauer reagierende Sirup wird zunächst mit Äther durchgearbeitet, dann in Wasser gelöst. Aus der filtrierten Lösung scheidet Ammoniak die neue Base

ab, die aus viel Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wird. Man erhält gelbe Nadeln vom Schmp. 97°. Ausbeute 50%.

0.1251 g Sbst.: 9.4 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{16}H_{20}O_5N_2$. Ber.: N 8.75. Gef.: N 8.7.

Das salzsaure Salz bildet gelbe Blättchen vom Schmp. 139°.

Die Reduktion mit Zinnchlorür liefert in einer Ausbeute von 80%

2-(β -Diäthylamino-äthyl)-6,7-methylenedioxy-
chinolin.

Man erhält es aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle in schönen weißen Nadelchen vom Schmp. 80°.

0.1184 g Sbst.: 10.5 ccm N (15°, 754 mm). — 0.1167 g Sbst.: 0.3030 g CO_2 , 0.0806 g H_2O .

$C_{16}H_{20}O_2N_2$. Ber.: C 70.55. H 7.4. N 10.29.

Gef.: C 70.8. H 7.7. N 10.4.

1-Piperidino-5-(6-nitro-3,4-dimethoxyphenyl)-
penten(4)-on(3).

10 g Nitroveratrylidenazeton (IV), 4.8 g salzsaures Piperidin und 1.5 g Paraformaldehyd werden in 15 ccm Alkohol und 15 ccm Essigester unter Rückfluß gekocht. Nach 12 Stunden gibt man 0.5 g Paraformaldehyd hinzu und kocht noch eine Stunde. Der Ansatz, der nicht ganz homogen ist, wird vom Alkohol und Essigester durch Evakuieren möglichst befreit. Beim Stehen über Nacht wird der Rückstand fest. Die braune Masse wird zweimal mit je 10 ccm Azeton kalt durchgearbeitet und abgesaugt. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhält man das salzsaure Salz in feinen gelben Nadeln vom Schmp. 186°. Ausbeute 55 bis 60%.

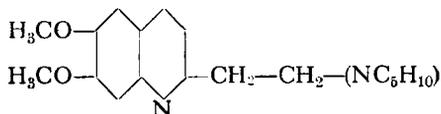
0.1310 g Sbst.: 7.95 ccm N (19°, 755 mm). — 0.1872 g Sbst.: 0.3861 g CO_2 , 0.1109 g H_2O .

$C_{18}H_{25}O_5N_2Cl$. Ber.: C 56.15. H 6.55. N 7.28.

Gef.: C 56.2. H 6.6. N 7.1.

Bei der Reduktion mit Zinnchlorür in konz. Salzsäure bildet sich in einer Ausbeute von 60 bis 70% das

2-(β -N-Piperidino-äthyl)-6,7-dimethoxy-
chinolin.



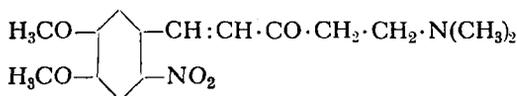
Die freie Base ist ölig, das mit alkoholischer Salzsäure leicht erhältlichliche Dihydrochlorid kristallisiert aus absolutem Alkohol in

weißen Nadeln, die gegen 197 bis 199° u. Zers. schmelzen. Die wässrige Lösung reagiert stark sauer gegen Lackmus, aber nicht gegen Kongo.

0.1176 g Sbst.: 7.75 ccm N (15°, 754 mm). — 0.1257 g Sbst.: 0.2661 g CO₂, 0.0797 g H₂O.

C₁₈H₂₆O₂N₂Cl₂. Ber.: C 57.87. H 7.02. N 7.51.
Gef.: C 57.7. H 6.9. N 7.7.

1-Dimethylamino-5-(6-nitro-3,4-dimethoxyphenyl)-penten(4)-on(3).



6 g Nitroveratrylidenazeton, 2 g salzsaures Dimethylamin und 1 g Paraformaldehyd werden 24 Stunden mit 180 ccm absolutem Alkohol unter Rückfluß gekocht. Während des Kochens gibt man nach und nach noch 1 g Paraformaldehyd zu. Die erkaltete Flüssigkeit wird dann vom Ungelösten (0.3 g) abfiltriert. Man destilliert den Alkohol vollständig ab und läßt über Nacht stehen, wobei der Rückstand durchkristallisiert. Durch Behandeln mit dreimal je 30 ccm kaltem Azeton werden das Nitroveratrylidenazeton und die Schmierer herausgelöst. Es hinterbleibt ein rein gelbes Salz, das aus absolutem Alkohol Nadeln vom Schmp. 185° liefert, die sich klar in Wasser und Alkohol lösen. Ausbeute 20 bis 25%.

0.1196 g Sbst.: 8.4 ccm N (20°, 759 mm). — 0.1000 g Sbst.: 0.1915 g CO₂, 0.0557 g H₂O.

C₁₅H₂₁O₅N₂Cl. Ber.: C 52.23. H 6.14. N 8.13.
Gef.: C 52.2. H 6.2. N 8.1.

Bei der Reduktion mit Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure entsteht das

2-(β-Dimethylamino-äthyl)-6,7-dimethoxychinolin.

Die freie Base bildet einen Sirup. In ätherischer Lösung erhält man mit Salzsäure ein Monohydrochlorid, das aus absolutem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 176° kristallisiert. Ausbeute 65 bis 70%.

0.1016 g Sbst.: 3.43 ccm n_{10}^{20} AgNO₃-Lösung. — 0.0836 g Sbst.: 6.5 ccm N (18°, 768 mm). — 0.0763 g Sbst.: 0.1689 g CO₂, 0.0480 g H₂O.

C₁₅H₂₁O₂N₂Cl. Ber.: C 60.67. H 7.15. N 9.44. Cl 11.96.
Gef.: C 60.5. H 7.0. N 9.2. Cl 11.9.

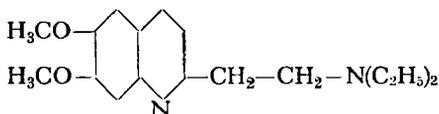
Essigester 15 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann werden noch 0.3 g Paraformaldehyd zugegeben und eine weitere Stunde erhitzt. Die Alkohol-Essigester-Mischung wird im Vakuum abgedampft. Über Nacht scheidet sich ein kristalliner Körper ab, der durch mehrmaliges Durcharbeiten mit je 10 ccm kaltem Azeton isoliert wird. Es bleibt ein gelbes Salz zurück, das aus absolutem Alkohol in Nadeln herauskommt. Es schmilzt bei 179°. Ausbeute 40%.

0.1038 g Sbst.: 6.8 ccm N (18°, 760 mm). — 0.0381 g Sbst.: 0.0764 g CO₂, 0.0240 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₅N₂Cl. Ber.: C 54.7. H 6.76. N 7.51.
Gef.: C 54.7. H 7.00. N 7.6.

Die freie Base läßt sich in diesem Falle gewinnen. Die wässrige Lösung des Salzes wird unter Äther mit Ammoniak versetzt. Die freigemachte Base wird mit Äther aufgenommen und bleibt beim Verdunsten fest zurück. Durch Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle aus Ligroin erhält man gelbe lanzettliche Nadeln vom Schmp. 79°. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure erhält man das

2-(β-Diäthylamino-äthyl)-6,7-dimethoxy-
chinolin.



Zur Abscheidung des Zinndoppelsalzes muß man weitgehend im Vakuum eindampfen. Die Base bildet einen Sirup. Man erhält aber ein gut kristallisierendes Dihydrochlorid, indem man in absolutem Alkohol löst und alkoholische Salzsäure zugibt. Das Salz liefert aus absolutem Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 182°. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmus stark sauer, nicht aber gegen Kongo.

0.1235 g Sbst.: 8.2 ccm N (15°, 754 mm). — 0.1093 g Sbst.: 0.2272 g CO₂, 0.0735 g H₂O.

C₁₇H₂₆O₂N₂Cl₂. Ber.: C 56.5. H 7.26. N 7.76.
Gef.: C 56.6. H 7.5. N 7.8.