

löste. Wäscht man nach beendigter Reaction die ätherische Lösung mit Wasser und Natronlauge und verjagt man alsdann den Aether, so liefert der ölige Rückstand bei der Destillation mit Wasserdämpfen reichliche Mengen von Benzoësäurephenylester. Der dreibasische Phenyläther der Benzoësäure scheint demnach nicht existenzfähig zu sein.

Aus den mitgetheilten Versuchen erhellt, dass unter den Producten der Einwirkung von Methylchloroform auf alkalische Phenollösungen dreibasische Phenyläther der Essigsäure unschwer zu isoliren sind. Die analog zusammengesetzten dreibasischen Phenyläther der Benzoësäure bilden sich unter gleichen Bedingungen bei Anwendung von Phenylchloroform anstatt Methylchloroform nicht, sondern an ihrer Stelle tritt normaler Benzoësäurephenylester auf, daneben entsteht eine kleine Menge voraussichtlich von *o*-Oxybenzophenon, welches sich in analoger Weise wie die aromatischen Oxyaldehyde aus Phenolen bildet.

596. C. Schotten und W. Schlömann: Ueber die Oxydation einiger Derivate des Piperidins und Tetrahydrochinolins.

[Aus der chem. Abtheilung des physiologischen Instituts.]

(Eingegangen am 20. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Laufe der letzten Jahre hat der eine von uns in einer Anzahl von Abhandlungen¹⁾ gezeigt, dass die drei Imidbasen Piperidin, Coniin und Tetrahydrochinolin sich dann leicht oxydiren lassen, wenn der Imidwasserstoff durch ein Säureradical ersetzt ist. Die Oxydationsproducte sind, wenn man von den bei gemässigter Oxydation aus den Piperylurethanen entstehenden Dehydropiperidinderivaten absieht, Amidosäuren.

Zunächst wurde das Piperidin in der Form des Piperylurethans mittels Salpetersäure zu δ -Amidobuttersäure, in der Form des Benzoylpiperidins mittels Kaliumpermanganats zu δ -Amidovaleriansäure oxydirt; dann wurde das Coniin als Conylurethan mittels Salpetersäure zu Coniinsäure, als Benzoylconiin mit Hilfe von Kaliumpermanganat zu Homoconiinsäure und α -Amidovaleriansäure, endlich das Tetrahydrochinolin mit Hilfe von Permanganat zu Isatinsäure oder *o*-Amido-phenylglyoxylsäure oxydirt.

¹⁾ Die Literatur siehe diese Berichte XXI, 2235, 2236; XXIV, 772. Vergl. auch: Gabriel, diese Berichte XXII, 3335; XXIII, 1767. Bunzel, diese Berichte XXII, 1053.

Durch die im Vorliegenden mitgetheilte Untersuchung sollte nun erstlich ermittelt werden, ob das Radical der Pikrinsäure, welche, ihrer Constitution nach ein Phenol, die Eigenschaften einer Säure besitzt, gleich den wahren Säureradicalen im Stande wäre, die Oxydation der in Rede stehenden Imidbasen in dem oben bezeichneten Sinne zu gestalten; des Weiteren wurde dann das Verhalten der Benzolsulfonderivate des Piperidins und des Tetrahydrochinolins und das Verhalten des Tetrahydrochinolinmethylurethans gegenüber Oxydationsmitteln studirt.

Pikrylpiperidin, $C_8H_{10}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3$.

Die Versuche, das Pikrylpiperidin durch die Einwirkung von Piperidin auf Pikrylchlorid in Gegenwart von Alkali in wässriger Lösung herzustellen, haben zu einem günstigen Resultat nicht geführt; das Pikrylpiperidin wurde daher von uns in der Weise dargestellt, dass wir das Piperidin in bimoleculärer Menge auf das in Aether gelöste Pikrylchlorid einwirken liessen. Inzwischen hat Turpin¹⁾ mitgetheilt, dass er das Pikrylpiperidin aus Pikrylchlorid und Piperidin in Gegenwart von alkoholischem Kali dargestellt hat. Die von Turpin über die Eigenschaften des Körpers gemachten Angaben können wir lediglich bestätigen. Das Pikrylpiperidin krystallisiert aus Aethylalkohol in orangeroten Prismen und Pyramiden, Schmp. 106°. Es ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien; fast unlöslich in Aether, Methylalkohol, Ligroin und Chloroform; leicht löslich in Benzol und Eisessig. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, verpufft es unter plötzlicher Verkohlung der ganzen Masse.

Bei der Elementaranalyse wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden	
C ₁₁	132	44.59	44.31 — pCt.
H ₁₂	12	4.05	4.26 — »
N ₄	56	18.92	— 18.84 »
O ₆	96	32.44	— — »
	296	100.00	

Zum Zweck der Oxydation wurde das Pikrylpiperidin der Einwirkung einer wässrigen Kaliumpermanganatlösung in der Siedehitze unterworfen, wobei sich ergab, dass es von dem Oxydationsmittel so gut wie gar nicht angegriffen wurde. Nach längerem Kochen und nachherigem Abkühlen konnte fast die ganze Menge Substanz, welche zu dem Versuch verwendet worden war, zusammen mit wenig Braунstein von der noch tief gefärbten Permanganatlösung abfiltrirt werden. Ein besseres Resultat wurde auch nicht erreicht, wenn das Pikryl-

¹⁾ Journ. of the Chem. Soc. 1891, I, 716.

piperidin im zugeschmolzenen Rohr mit Permanganatlösung erhitzt oder wenn es feingepulvert in einer verschlossenen Flasche nahe der Temperatur des siedenden Wassers längere Zeit mit dem Oxydationsmittel durchgeschüttelt wurde.

Nach dem eben geschilderten Verlauf kann die in der Einleitung gestellte Frage als in vollem Umfang beantwortet nicht erachtet werden; denn wenn auch die angestrebte Oxydation nicht erreicht worden ist, so ist es bei der geringen Umsetzung, welche überhaupt stattgefunden hat, sehr wohl möglich, dass lediglich die Unlöslichkeit des zu oxydirenden Körpers das Hinderniss gewesen ist; sind doch alle die bisher derselben Behandlung unterworfenen, acetylsubstituirten Piperidine in heissem Wasser, wenn auch in geringem Grade löslich gewesen.

Als ein sehr energisches Agens erwies sich dem Pikrylpiperidin gegenüber die concentrirte Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur. Indessen ist das Product dieser Reaction, da es als eine harzige, in Natronlauge mit rother Farbe lösliche Masse in einen krystallinischen Körper nicht übergeführt werden konnte, nicht eingehender untersucht worden. Aus demselben Grunde ist die nähere Untersuchung des bei der Einwirkung von Chromsäure in Eisessiglösung entstandenen Oxydationsproductes unterblieben.

Beiläufig mag hier erwähnt werden, dass auch die Reduction des Pikrylpiperidins versucht worden ist. Während aber dieser Process beim *p*-Nitrophenylpiperidin leicht zum *p*-Amidophenylpiperidin geführt hat¹⁾ muss in unserem Fall angenommen werden, dass während der Reduction ein Zerfall der gepaarten Verbindung eingetreten ist; denn, möchte mit Zinn und Salzsäure oder mit Zink und Essigsäure oder mit Schwefelammonium reducirt worden sein, stets machte sich in der beim Eindampfen braun werdenden Lösung die Anwesenheit von Piperidin durch den Geruch bemerkbar.

Benzolsulfonpiperidin, ($C_5H_{10}N \cdot SO_2C_6H_5$).

Das Benzolsulfonpiperidin ist bereits von Hinsberg²⁾ dargestellt und beschrieben worden. Wir haben dasselbe bereits vor Erscheinen jener Publication u. z. auf demselben Wege, nämlich durch Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf Piperidin in Gegenwart wässriger Alkalilauge dargestellt. Die Ausbeute bei der Darstellung ist mit Leichtigkeit bis auf 90 pCt. der theoretischen zu bringen. Die Angaben Hinsberg's über die Eigenschaften des Körpers können wir im Wesentlichen bestätigen. Der Schmelzpunkt liegt nach unserer Beobachtung bei 92° (nach Hinsberg bei 93—94°). Das Benzolsulfon-

¹⁾ Lellmann, diese Berichte XXI, 2281.

²⁾ Hinsberg, Ann. Chem. Pharm., 265, 182.

piperidin ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heissem; leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol und Chloroform. Beim Erhitzen ist es unzersetzt flüchtig.

Die Elementaranalyse ergab die folgenden Werthe:

	Berechnet	Gefunden		
C ₁₁	132 58.61	58.22	—	pCt.
H ₁₅	15 6.66	7.07	—	»
O ₂	32 14.22	—	—	»
S	32 14.22	—	13.98	»
N	14 6.29	—	—	»

**Benzolsulfon- δ -amidovaleriansäure,
C₆H₅.SO₂.NH.CH₂(CH₂)₃.COOH.**

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißer wässriger Lösung geht das Benzolsulfonpiperidin zu einem beträchtlichen Theil in die Benzolsulfon- δ -amidovaleriansäure über. Die besten Resultate wurden erhalten, wenn für je 20 g Benzolsulfonpiperidin 35 g Kaliumpermanganat angewendet wurden. Die Ausbeute betrug dann 57 pCt., bezogen auf das Gewicht der angewendeten Substanz oder 50 pCt. der theoretischen. Aus der nach vollzogener Oxydation vom Braунstein abfiltrirten und stark eingegangten Lösung pflegte sich beim Erkalten eine gewisse Menge Benzolsulfonamid abzuscheiden; Salzsäure fällt dann aus der von Neuem filtrirten alkalischen Lösung die neue Säure. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, erscheint sie in der Form weisser, perlmutterglänzender Blättchen.

Die Analyse der bei etwa 75° getrockneten Substanz ergab die verlangten Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
C ₁₁	132 51.36	51.55	—	pCt.
H ₁₅	15 5.84	6.28	—	»
O ₄	64 25.90	—	—	»
N	14 5.45	—	—	»
S	32 12.45	—	12.81 ¹⁾	»

Die Benzolsulfon- δ -amidovaleriansäure löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien, ziemlich leicht auch in concentrirter Salzsäure, viel weniger leicht in verdünnter. 100 Theile siedenden Wassers lösen 5.8 Theile Säure, die beim Erkalten zum bei Weitem grössten Theil auskrystallisiren. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn und Eisessig; schwer in Benzol und in Chloroform.

¹⁾ Bei der Schwefelbestimmung wurde, da die Substanz von rauchender Salpetersäure im Rohr auch bei hoher Temperatur nicht vollständig zersetzt wurde, der durch Abdampfen gewonnene Rückstand noch mit Soda und Salpeter geschmolzen.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 97° . Einer Anhydrid- oder Lactambildung scheint die Säure in geringerem Maasse fähig zu sein, als die Benzoylamidovaleriansäure und die substituirten Benzoyl-amidovaleriansäuren¹⁾.

Erhitzt man sie nämlich längere Zeit für sich auf 130° , so findet eine Anhydridbildung nicht statt. Erhitzt man sie aber einige Zeit mit Essigsäureanhydrid bis zum Sieden des letzteren und unter Rückfluss, so bildet sich das Anhydrid; denn die mit Wasser gefällte ölige Masse, welche in Aether aufgenommen, bei langsamem Verdunsten desselben im Vacuum krystallisiert, ist in Soda und ätzenden Alkalien in der Kälte nicht löslich. Erst beim Erwärmen geht sie allmählich in Lösung und nun fällt Salzsäure die ursprünglich angewendete gepaarte Amidosäure.

Von den Salzen der Benzolsulfon- δ -amidovaleriansäure sind diejenigen der Alkali- und Erdalkalimetalle, ferner diejenigen des Bleis und des Quecksilbers in Wasser leicht löslich; diejenigen der meisten anderen schweren Metalle wenig löslich.

Das Bariumsalz der Benzolsulfon- δ -amidovaleriansäure wurde dargestellt, indem Barytwasser in die siedende wässrige Suspension der Säure bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzugegeben wurde.

Da aus der durch Einleiten von Kohlensäure vom Baryt befreiten Lösung nichts herauskrystallisierte, wurde die Lösung vollständig zur Trockene verdampft. Der weisse klebrige Trockenrückstand wurde mit absolutem Alkohol angerührt und nach längerem Stehen im Vacuum erhärtete er vollständig zu einer bröcklichen krystallinischen Masse.

Eine Bariumbestimmung, welche mit der bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Masse ausgeführt wurde, ergab folgendes Resultat:

Ber. für $(C_{11}H_{14}O_4NS)_2Ba$	Gefunden
Ba 21.11	21.21 pCt.

Das Zinksalz, $(C_{11}H_{14}O_4NS)_2Zn + 2 H_2O$, wird durch Kochen der wässrigen Suspension der Säure mit Zinkoxyd dargestellt und scheidet sich aus wässriger Lösung in weissen Nadeln aus. Es krystallisiert mit zwei Molekülen Wasser. Die Bestimmung des Wassers in dem lufttrockenen Salz ergab das folgende Resultat:

Ber. für $(C_{11}H_{14}O_4NS)_2Zn + 2 H_2O$	Gefunden
H_2O 5.37	5.82 pCt.

und die Bestimmung des Zinks in dem bei 120° bis zum constanten Gewicht getrockneten Salz das folgende:

Ber. für $(C_{11}H_{14}O_4NS)_2Zn$	Gefunden
Zn 11.26	11.20 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2235 ff.

Das Kupfersalz wird durch Fällen einer neutralisierten Lösung der Säure mit Kupferacetatlösung dargestellt. Beim Erkalten der filtrirten wässrigen Lösung scheiden sich warzenförmige Krystallaggregate aus, die unter dem Mikroscop als aus Prismen zusammengesetzt erscheinen. Das Salz krystallisiert wasserfrei, ist in Alkohol unlöslich, in Wasser schwer löslich.

Eine Kupferbestimmung des bei 110° getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

Ber. für $(C_{11}H_{14}O_4NS)_2Cu$	Gefunden
Cu 11.04	11.31 pCt.

Das Silbersalz erhält man, wenn man zu der heißen, neutral gemachten Lösung der Säure salpetersaures Silber setzt. Beim Erkalten scheidet sich dann das Salz in schönen seideglänzenden Blättchen aus. Eine Silberbestimmung des wasserfrei krystallisirenden Salzes führte zu dem folgenden Ergebniss:

Ber. für $C_{11}H_{14}O_4NSAg$	Gefunden
Ag 29.67	29.53 pCt.

Die Ester der Benzolsulfon- δ -Amidovaleriansäure scheinen ölige oder bei niedriger Temperatur schmelzende Körper zu sein. Als behufs Darstellung des Methylesters das in Methylalkohol suspendirte Silbersalz mit Jodmethyl am Rückflusskühler behandelt und die vom Jodsilber abfiltrirte Lösung eingedampft wurde, schied sich ein öliger über Schwefelsäure zähflüssig werdender Körper aus, der in Soda unlöslich war.

Spaltung der Benzolsulfon- δ -Amidovaleriansäure.

Es lag nun nahe, die Benzolsulfon- δ -Amidovaleriansäure in derselben Weise, wie es bei der Benzoyl- δ -Amidovaleriansäure geschehen ist, in ihre Componenten zu zerlegen, in dem vorliegenden Fall in Benzolsulfonsäure und δ -Amidovaleriansäure. Zu dem Zweck wurde die gepaarte Säure mit dem mehrfachen Gewicht concentrirter Salzsäure im Rohr auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Der eingedampfte Rückstand wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst, durch ein aschefreies Filter filtrirt und mit Aether gefällt. Der weisse amorphe Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet.

Die Analyse der über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz zeigte, dass hier das benzolsulfonsaure Salz der δ -Amidovaleriansäure vorlag:

Ber. für C ₅ H ₁₁ O ₂ N · C ₆ H ₅ SO ₃ H			Gefunden		
C ₁₁	132	48.00	47.70	—	pCt.
H ₁₇	17	6.18	6.38	—	»
O ₅	80	29.10	—	—	»
S	32	11.63	—	—	»
N	14	5.09	—	—	»
	275	100.00			

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt das Salz bei ca. 105° zu schmelzen, doch bleibt noch ein Theil desselben fest, bis dann die ganze Menge bei 145° zu einer klaren hellen Flüssigkeit geschmolzen ist. Nimmt man sodann mit der erkaltenen Probe den Schmelzpunkt noch einmal, so schmilzt das Salz genau bei 107°. Das benzolsulfonsaure Salz der δ-Amidovaleriansäure ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroin, Benzol, Chloroform.

In der Voraussetzung, dass sich die Benzolsulfosäure bei höherer als der eben angewendeten Temperatur in Benzol und Schwefelsäure spalten würde, erhitzten wir 5 g der gepaarten Säure mit 15 ccm rauchender Salzsäure und der zur Bindung der frei werdenden Schwefelsäure nothwendigen Menge Chlorbarium (4.75 g) im geschlossenen Rohr einen halben Tag lang auf 250°. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich hier weder Druck, noch Verkohlung, wie es bei einem Vorversuch ohne Zusatz von Chlorbarium in Folge der Einwirkung der freien Schwefelsäure der Fall gewesen war. Der Rohrinhalt, welcher deutlichen Benzolgeruch zeigte, wurde mit Wasser in eine Schaale gespült und nach Zusatz von etwas Chlorbarium zur Trockniss verdampft.

Der eingedampfte pulverisierte Rückstand wurde mit möglichst wenig absolutem Alkohol auf dem Wasserbade extrahirt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und die salzaure δ-Amidovaleriansäure mit Aether zu fällen versucht. Als dies aber nicht gelang, wurde die mit Aether versetzte alkoholische Lösung vollständig eingedampft und der syrupöse Rückstand über Schwefelsäure und Kalk in's Vacuum gestellt. Nach einigen Wochen war er vollständig zu einer äusserst hygroskopischen Masse erstarrt, die, aus dem Exsiccator herausgebracht, sofort wieder zerfloss. Da die Versuche, die so erhaltene Masse durch Wiederlösen in Alkohol und nachheriges Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether krystallisiert zu erhalten, leider erfolglos blieben, wurde mit dem bis zur Gewichtsconstanz getrockneten, stark nach Baldrijansäure riechenden Rohproduct eine Chlorbestimmung ausgeführt, welche aber die für die salzaure Amidovaleriansäure berechnete Zahl nicht lieferte. Einen Beweis jedoch, dass die salzaure δ-Amidovaleriansäure wirklich vorlag, erhielten wir dadurch, dass wir das Product nach Analogie der Baum'schen Syn-

these der Hippursäure¹⁾ durch Schütteln der mit Alkali im Ueberschuss versetzten Säure mit Benzolsulfonchlorid in Benzolsulfon- δ -Amidovaleriansäure zurückverwandeln konnten.

Benzolsulfonamid, C₆H₅SO₂NH₂.

Wie oben bemerkt, pflegt bei der Darstellung der Benzol- δ -Amidovaleriansäure beim Erkalten der vom Braunstein abfiltrirten eingegangenen alkalischen Lösung ein Körper auszukristallisiren, welcher sich als Benzolsulfonamid ausgewiesen hat. Aus Wasser umkristallisiert, erhält man ihn in weissen, perlmutt glänzenden Blättchen.

Eine Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden		
C ₆	72	45.86	45.52	—	pCt.
H ₇	7	4.46	4.76	—	»
O ₂	32	20.38	—	—	»
N	14	8.92	—	8.97	»
S	32	20.38	—	—	»
	157	100.00			

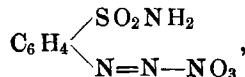
Der Schmelzpunkt des Benzolsulfonamids wird von den verschiedenen Autoren verschieden angegeben:

Otto²⁾, welcher diese Verbindung aus dem Benzolsulfonbromid, C₆H₅SO₂Br, darstellte, giebt ihn als bei 149° liegend an.

Stenhouse³⁾ gewann das Benzolsulfonamid durch trockene Destillation des benzolsulfonsauren Ammoniums und giebt den Schmelzpunkt zu 153° an.

Meyer und Ador⁴⁾ stellten Benzolsulfonamid aus Sulfanilsäure dar und beobachteten als Schmelzpunkt desselben nach wiederholtem Umkristallisiren aus Alkohol 147—148°.

Hybeneth⁵⁾ endlich, welcher das Benzolsulfonamid aus der Diazoverbindung,



darstellte, die er wieder aus dem *m*-Amidobenzolsulfonamid erhalten hatte, giebt den Schmelzpunkt des Benzolsulfonamids bei 156° liegend an.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. IX, 465.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 141, 374.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 140, 294.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 11.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 206.

Wir können diese verschiedenen Angaben noch um eine weitere vermehren, indem das von uns dargestellte Benzolsulfonamid nach dreimaligem Umkristallisiren aus Wasser stets genau den Schmelzpunkt 150° zeigte.

Die andern von den genannten Autoren angegebenen Eigenschaften dieses Körpers können wir nur bestätigen.

Benzolsulfon-Tetrahydrochinolin, $C_9H_{10}NSO_2C_6H_5$.

Nach dem Verhalten, welches das Tetrahydrochinolin bei früheren Versuchen Säurechloriden gegenüber gezeigt hat, war es vorauszusehen, dass sich das Radical des Benzolsulfonchlorids leicht in den Atomcomplex des Tetrahydrochinolins einführen lassen würde, und diese Erwartung hat sich auch bestätigt.

Das zur Ausführung dieser Umsetzung erforderliche Tetrahydrochinolin haben wir nach der von Wischnegradsky und von Hoffmann und Königs vorgeschlagenen Methode durch Reduction von Chinolin mittels Zinns und Salzsäure dargestellt und analog der Art, wie der eine von uns bei der Darstellung des Benzoyltetrahydrochinolins verfahren ist, durch Schütteln der mit Wasser destillirten Base mit Benzolsulfonchlorid und wässriger Natronlauge in Benzolsulfon - Tetrahydrochinolin übergeführt. Dabei zeigte sich nun die auffallende Erscheinung, dass als wir dem Krystalkuchen, den man durch Eindampfen des reducirten Gemisches erhält, im Destillationskolben, um den Kolbeninhalt nicht zu sehr zu verdünnen, festes Aetznatron zusetzen und nun Wasserdampf zwecks Destillation des Tetrahydrochinolins einleiteten, dieser Körper bei deutlich saurer Reaction überdestillirte.

Das Aetznatron gerieth in diesem Falle unter Schwärzung des Kolbeninhalts ins Schmelzen, es trat eine bedeutende Wärme- und Gasentwickelung ein, wodurch das Oel in die Vorlage getrieben wurde, bevor das Alkali alle freie Säure neutralisiren konnte. Es wurde einige Zeit fortgefahrene, bei deutlich saurer Reaction zu destilliren, dann der Kolbeninhalt durch rohe Natronlauge alkalisch gemacht und weiter destillirt, indem die beiden Destillate bei saurer und alkalischer Reaction gesondert aufgefangen wurden.

Um nun zu ermitteln, ob das Tetrahydrochinolin bei saurer Reaction des Kolbeninhalts mit Wasserdampf überdestillirt werden kann, wurde bei einem zweiten Versuch ohne Zusatz von Aetznatron oder Natronlauge bei deutlich saurer Reaction des Kolbeninhalts destillirt: in diesem Falle destillirte aber ein ölartiger Körper nicht über.

Dass jedoch das unter dem Einfluss des schmelzenden Alkalis erhaltene saure Destillat wirklich Tetrahydrochinolin gewesen war, ergab sich aus der Identität des benzolsulfonirten Productes mit demjenigen des alkalischen Destillats. Die Destillate wurden in beiden

Fällen unter Zusatz von Alkali bis zur deutlich alkalischen Reaction mit Benzolsulfonchlorid unter zeitweiser Abkühlung geschüttelt. Hierbei schied sich ein Oel ab, das in der Kälte Neigung zum Erstarren zeigte. Es wurde mit Aether extrahirt, aus der ätherischen Lösung wurde beigemengtes unverändertes Chinolin durch Waschen mit verdünnter Salzsäure entfernt, der Aether verdunstet und der ölartige Rückstand, der auf Zusatz von verdünntem Alkohol erstarrte, aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert. Auf diese Weise erhielten wir die gesuchte Verbindung in grossen, weissen Blättchen.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	pCt.	
C ₁₅	180	65.93	65.99	65.64	—	—	—	—
H ₁₅	15	5.50	5.80	5.74	—	—	—	»
N	14	5.13	—	—	—	5.24	5.27	»
S	32	11.72	—	—	11.95	11.55	—	»
O ₂	32	11.72	—	—	—	—	—	»
	273	100.00						

Das Benzolsulfon-Tetrahydrochinolin ist unlöslich in Wasser, auch in siedendem, schwer löslich in Alkohol, löslich in Aether, Ligroïn, Eisessig und leicht löslich in Benzol und Chloroform. Es schmilzt bei 67° und lässt sich unzersetzt überdestilliren.

Verhalten des Benzolsulfon-Tetrahydrochinolins gegen Oxydationsmittel.

Das Benzolsulfon-Tetrahydrochinolin wurde nun der Behandlung mit Kaliumpermanganat unterworfen in der Voraussetzung, dass es sich zu Benzolsulfonisatinsäure oxydiren lassen würde, so wie bei derselben Behandlung aus dem Benzoyltetrahydrochinolin Benzoylisatinsäure entsteht.

Diese Erwartung bestätigte sich jedoch nicht.

Es zeigte sich nämlich, dass bei dieser Oxydation, die in derselben Weise ausgeführt wurde, wie es bei der Darstellung der Benzolsulfon- δ -amidovaleriansäure beschrieben ist, die Hauptmenge der zu oxydirenden Verbindung sich im unveränderten Zustande im Braунstein wieder vorfand, so dass beim Ansäuern des bis auf ein geringes Volumen eingeengten alkalischen Filtrats unter Kohlensäure-Entwickelung nur eine äusserst geringe Menge (einige Centigramm aus 10 g Base) eines gelben amorphen Körpers, der sich vollständig in Soda löste und beim Ansäuern wieder ausfiel, erhalten wurde. Bemerkenswerth ist es, dass die Lösungen dieses Körpers sämtlich prachtvolle violette Fluorescenz zeigen. Eine kleine Probe der erhaltenen Substanz erhitzten wir in einem trocknen Reagirrohr vorsichtig bis zum Schmelzen, in der Absicht, etwa vorhandene substituirte

Isatinsäure in ihr Anhydrid überzuführen. Dabei zeigte sich deutlicher Mercaptangeruch. Als wir aber mit der so vorbereiteten Probe die Indopheninreaction anstellten, trat eine Blaufärbung nicht ein, ein Beweis, dass Isatin hier nicht vorlag. Die Oxydation war also in dem vorliegenden Fall anders verlaufen als beim Benzoyltetrahydrochinolin.

Um eine zur Analyse der fraglichen Säure ausreichende Menge Substanz zu erhalten, behandelten wir stets 2 g Benzolsulfontetrahydrochinolin mit 8 g Kaliumpermanganat und dampften die Filtrate vom Braunstein aus 6 Versuchen zusammen ein. Die so erhaltene Menge der Säure wurde, da sie sich weder aus Wasser, noch aus Alkohol umkrystallisiiren liess, in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und die Lösung durch ein aschefreies Filterchen filtrirt und mit Wasser gefällt.

Eine Analyse der so gereinigten, aber amorph gebliebenen, bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

	Gefunden				
C	55.75	—	—	—	pCt.
H	4.63	—	—	—	»
N	—	6.09	—	—	»
S	—	—	10.87	10.94	»

Eine Gegenüberstellung der Werthe für die Benzolsulfonisatinsäure (C: 55.09; H: 3.61; N: 4.95; S: 10.49 pCt.) zeigt, dass diese Säure hier nicht wohl vorliegen konnte.

Leider war es uns nicht möglich, aus den gefundenen Zahlen die Zusammensetzung und die Constitution der neuen Säure zu ermitteln; die Analyse des Silbersalzes, von dem leider eine für eine genaue Analyse ausreichende Menge nicht vorlag, zeigte nur, dass die Säure einbasisch war.

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt die neue Säure bei 190° zu schmelzen und ist bei ca. 207° unter Zersetzung vollständig zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen. Sie hat einen äusserst bitteren, demjenigen des Chinins ähnlichen Geschmack und ist löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Durch anhaltendes Kochen mit viel Wasser geht sie in Lösung; beim Erkalten dieser Lösung fallen Krystalle aus, welche, wenn sie wieder in Lösung gebracht werden, die Fluorescenz nicht zeigen und glatt bei 207° schmelzen. Zu unserem Bedauern ist es uns bis jetzt trotz vielfacher Bemühungen nicht möglich gewesen, von diesen Krystallen eine zur Analyse hinreichende Menge zu erhalten, indem sich das Rohproduct nur sehr wenig in siedendem Wasser löst und nachher nur schwierig eine Krystallisation zu erreichen ist. Es scheint daher auch, dass beim Concentriren der Mutterlauge Zersetzung eintritt. Wir können nur noch die Thatsache constatiren, dass auch diese Krystalle die Indopheninreaction nicht zeigen.

Wie bei der Darstellung der Benzolsulfon- δ -Amidovaleriansäure als Nebenproduct Benzolsulfonamid auftrat, so scheint es auch hier zu entstehen; denn die vom Braunstein abfiltrirte alkalische Lösung lieferte beim Erkalten eine geringe Menge eines gelben Körpers, der aus Wasser umkristallisiert aus dieser Lösung sodann in Form kleiner Nadeln erhalten wurde. In Alkohol ist er schwer löslich und fällt aus dieser Lösung in amorphem Zustande wieder aus. Beide Lösungen zeigen dieselbe Fluorescenz wie die Lösung der Säure. Der Körper ist in Alkalien und Sodalösung unlöslich, fast unlöslich in Aether und Benzol und schmilzt, im Capillarrohr erhitzt, glatt bei 147° zu einer hellgelben Flüssigkeit.

Wenn man das Benzolsulfon-Tetrahydrochinolin der Oxydation mit rauchender Salpetersäure unterwirft, so erhält man einen gelben Körper, der in Soda unlöslich ist und wahrscheinlich ein Nitroproduct darstellt, da er, in die Flamme gebracht, rasch verpufft. Er wurde nicht näher untersucht.

Da wir durch Oxydation des Benzolsulfon-Tetrahydrochinolins nicht zu der Benzolsulfonatisäure gelangen konnten, so versuchten wir, sie synthetisch aus Isatin durch Kochen desselben mit Natronlauge und nachheriges Schütteln der Lösung des isatinsauren Natrons mit Benzolsulfonchlorid zu gewinnen, in derselben Weise, wie der eine von uns¹⁾ Benzoylisatinsäure synthetisch aus Isatin darstellte. Es zeigte sich indessen, dass das Isatin stets unverändert wieder ausgefällt wurde und auf diese Weise nicht in Benzolsulfonatisäure übergeführt werden konnte.

Tetrahydrochinolinmethylurethan, C₉H₁₀N.CO.OCH₃.

Von dem Gedanken ausgehend, dass das Tetrahydrochinolin in Form seines Urethans vielleicht leichter zu oxydiren sei, als in Form seiner Benzolsulfonverbindung, stellten wir zunächst das bisher noch nicht bekannte Tetrahydrochinolinmethylurethan dar:

Lässt man molekulare Mengen Tetrahydrochinolin und Chlorkohlensäuremethylester unter guter Abkühlung auf einander einwirken, so vereinigen sich die beiden Körper mit heftiger Reaction unter Austritt von Salzsäure zu einem ölatartigen Product, das in der Kälte Tendenz zum Festwerden zeigt, jedoch nicht vollständig erstarrt. Man thut gut, die frei werdende Salzsäure nach jedesmaliger Zugabe von Chlorkohlensäureester mit Natronlauge zu neutralisiren. Wird das halbstarre Product in Aether gelöst, aus der ätherischen Lösung etwa noch beigemengtes Tetrahydrochinolin durch Waschen mit verdünnter Salzsäure entfernt und der Aether dann verdunstet, so hinterbleibt

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 772.

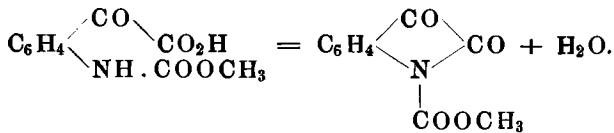
ein hellgelbes Oel, das im Vacuum über Schwefelsäure zu centrisch gelagerten nadelförmigen Krystallen erstarrt, welche, an die Luft gebracht, wieder zerfliessen.

Da ein Umkristallisiren der erstarrten Krystallmasse nicht möglich war, wurde mit der im Exsiccator zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz eine Analyse ausgeführt, welche befriedigende Resultate ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C ₁₁	132	69.11	68.81 — pCt.
H ₁₃	13	6.81	6.95 — »
N	14	7.33	— 7.32 »
O ₂	32	16.75	— — »
	191	100.00	

Das Tetrahydrochinolinmethylurethan schmilzt im Capillarrohr bei etwa 35°. Es ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, selbst beim Kochen mit diesen Agentien zersetzt es sich nicht; es ist löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Unterwirft man nun das Tetrahydrochinolinmethylurethan der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Siedehitze in der oben angegebenen Weise, so erhält man einen in rothen Nadeln kristallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 175°, der in Soda zum grössten Theil unlöslich ist. Mit Vitriolöl und thiophenhaltigem Benzol geschüttelt, zeigt er deutliche Indopheninreaction, so dass wir zu der Ueberzeugung gelangt sind, dass hier ein Isatin entstanden ist, dessen Imidwasserstoff durch die Gruppe COOCH₃ ersetzt ist; die zuerst sich bildende substituirte Isatinsäure hätte sich nach dieser Voraussetzung in ihr Anhydrid und Wasser gespalten:



Eine Stickstoffbestimmung ergab 8.81 pCt.; da Isatin 9.52 pCt., Isatinmethylurethan 6.81 pCt. Stickstoff verlangt, so vermuthen wir, dass das wahrscheinlich vorliegende Isatinmethylurethan mit dem durch Abspaltung der COOCH₃-Gruppe entstandenen Isatin unreinigt war.

Führt man die Oxydation mit Permanganat in der Kälte aus, so bildet sich in äusserst geringer Ausbeute ein Körper, der sich durch seine glatte Löslichkeit in Sodalösung als reine Säure ausweist. Er schmilzt bei 155—156°. Daraus aber, dass eine Probe der über ihren Schmelzpunkt erhitzten Substanz die Indopheninreaction nicht gab, folgt, dass in diesem Falle das Tetrahydrochinolin nicht zu

Isatin oxydirt worden war. Anzunehmen ist, dass die Oxydation hier in ähnlicher Weise verlaufen ist, wie die Oxydation des Acetylhydrochinolins zu Oxalylantranilsäure¹⁾.

Eine Analyse der Substanz konnte wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden.

Dinitrotetrahydrochinolinmethylurethan,
 $C_9H_8(NO_2)_2N \cdot COOCH_3$.

Trägt man Tetrahydrochinolinmethylurethan in der Kälte vorsichtig in rauchende Salpetersäure ein, so tritt eine heftige Reaction ein, indem die Flüssigkeit sich tief dunkelbraun färbt. Giesst man diese Lösung dann nach einiger Zeit unter Umrühren in Wasser, so scheidet sich ein gelber Körper ab, der in Soda vollständig unlöslich ist. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert erhält man ihn in Form goldgelber, glänzender, nadelförmiger Krystalle, die bei 174° [unter Zersetzung schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden		
C_{11}	132	46.97	46.77	—	pCt.
H_{11}	11	3.93	4.31	—	»
N_3	42	14.95	—	14.80	»
O_6	96	34.15	—	—	»
	281	100.00.			

Das Dinitrotetrahydrochinolinmethylurethan ist sehr beständig, da es durch Kochen mit Wasser, Alkalien, Säuren, auch Eisessig, nicht verändert wird. Es ist unlöslich in Aether und Ligroin, schwer löslich in absolutem Alkohol, löslich in Benzol. In die Flamme gebracht verpufft es.

Versuche, das Dinitroproduct in Dinitrotetrahydrochinolin, Kohlensäure und Methylalkohol durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr zu spalten, desgleichen die Versuche, [den Körper zu reduciren, welche in der verschiedensten Weise (mit Zinn und Salzsäure, mit Schwefelammonium, mit Jodwasserstoff und Phosphor) angestellt wurden, führten nicht zu dem gewünschten Ziel. Stets trat Verharzung ein und ein krystallisirter Körper konnte nicht gewonnen werden.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 734.