

# 348. Adolfo Ferratini: Ueber die Verwandlung der Indole in Chinoline.

(Mitgetheilt von G. Ciamician<sup>1)</sup>.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli von Hrn. E. Fischer.)

Vor einigen Jahren haben bekanntlich E. Fischer und Steche<sup>2)</sup> gezeigt, dass die Indole sich durch Methylierung in Basen verwandeln, welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Hydrochinoline besitzen. E. Fischer und J. Meyer<sup>3)</sup> haben dann weiter gleichzeitig mit mir und Zatti<sup>4)</sup> erkannt, dass, gleichgültig ob man vom Indol oder von methylierten Indolen ausgeht, immer eine und dieselbe trimethylierte Base entsteht, welcher die Formel eines Trimethyldihydrochinolins,  $C_6H_4C_3(CH_3)_2H_2NCH_3$ , zukommt.

Dieser Körper addirt leicht zwei Wasserstoffatome und giebt dabei eine Tetrahydrobase, deren Jodmethylat,  $C_6H_4C_3(CH_3)_2H_4NCH_3 \cdot CH_3J$ , weder mit dem Jodmethylat des  $\alpha\gamma$ -Dimethyltetrahydrochinolins, noch mit jenem des  $\beta\gamma$ -Dimethyltetrahydrochinolins identisch ist. E. Fischer und J. Meyer haben ferner mit Recht hervorgehoben, dass die Bildung eines  $\alpha\beta$ -Dimethyldihydrochinolins aus den Indolen von vornherein so unwahrscheinlich erscheine, dass diese letzte Möglichkeit kaum in Betracht gezogen werden kann. Ich habe zum Ueberfluss das  $\alpha\beta$ -Dimethylchinolin aus Tiglinaldehyd wirklich dargestellt und gefunden, dass die daraus entstehende, bei 254—255° siedende Tetrahydrobase mit Jodmethyl ein bei 146—147° schmelzendes Jodmethylat liefert, während das Jodmethylat der hydrirten Indolbase bei 250—251° ohne zu schmelzen sich verflüchtigt. Ich fand ausserdem, dass das  $\alpha\beta$ -Dimethyltetrahydrochinolin mit salpetriger Säure eine bei 111° schmelzende Nitronitrosoverbindung liefert, die ebenfalls von dem gleich zusammengesetzten Nitrosamin, das ich im vorigen Jahre aus der Indolbase erhielt, verschieden ist.

Aus diesen Thatssachen geht somit hervor, dass keines der möglichen in dem Pyridinring substituirten stellungsisomeren Dimethyltetrahydrochinoline mit dem aus den Indolen stammenden Alkaloïd in Uebereinstimmung gebracht werden konnte. Dass aber letzteres ein hydrirtes Chinolinderivat darstellte, war sowohl durch die grundlegenden Beobachtungen E. Fischer's als auch durch die meinigen mehr als wahrscheinlich gemacht. Ich habe nämlich in den letzten Jahren, zum Theil in Gemeinschaft mit Zatti<sup>5)</sup> gezeigt, dass alle

<sup>1)</sup> Das weitere Studium der bei der Methylierung der Indole entstehenden Basen hat vor ca. 3 Jahren Hr. Prof. E. Fischer mir freundlichst überlassen und nehme ich gerne hier Gelegenheit, ihm dafür meinen Dank auszusprechen.  
G. Ciamician.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 242, 353.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 2628.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 23, 2302.

<sup>5)</sup> Gazz. chim. 21, 309.

charakteristischen Reactionen der Tetrahydrochinoline auch mit der aus den Indolen erhaltenen Base durchgeführt werden können.

Zur Feststellung der Constitution dieser interessanten Verbindung habe ich zunächst versucht, das aus den Indolen stammende Tetrahydrochinolin zu entmethylieren, um die entstehende secundäre Base weiter nach dem Verfahren von A. W. Hofmann, durch Destillation ihres Chlorhydrates über Zinkstaub, in ein bekanntes Chinolinderivat überzuführen. Wie aus dem vorliegenden kurzen Bericht über meine Arbeit, welche in der *Gazzetta chimica* demnächst ausführlicher beschrieben werden wird, zu ersehen ist, sind meine Bemühungen in der That erfolgreich gewesen.

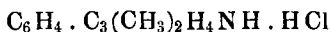
Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Zatti<sup>1)</sup> gefunden, dass sowohl aus der ursprünglichen wie auch aus der vollständig hydrierten Indolbase durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 230° Jodmethyl abgespalten und ein secundäres Chinolinderivat,



gebildet wird, welches ich durch ein krystallinisches, bei 154—155° schmelzendes Nitronitrosamin,



charakterisiren konnte. Bei Wiederholung dieser Versuche im grösseren Maassstabe erhielt ich heuer aus der hydrierten Indolbase ein schönes krystallinisches Jodhydrat, aus welchem ich gleich die reine secundäre Base abscheiden konnte. Letztere siedet bei 234—235° und giebt ein luftbeständiges salzsaures Salz, dessen Analyse mit der Formel



übereinstimmt. Aus alkoholischer Lösung mit Aether gefällt schmilzt es bei 198—199°. Destillirt man es nun über Zinkstaub aus einer Verbrennungsröhre, so entweicht reichlich Wasserstoff und es sammelt sich in der Vorlage ein schweres, gelbliches Oel an, welches die gesuchte Chinolinbase enthält. Dasselbe löst sich jedoch nicht vollständig in Salzsäure, und der fäcalartig riechende feste Rückstand konnte alsbald als  $\alpha\beta$ -Dimethylindol erkannt werden. Dazu diente sowohl der Schmelzpunkt der gereinigten Verbindung, als auch jener seines charakteristischen Nitrosamins. In der salzsauren Lösung ist ausser dem Dimethylchinolin auch die unveränderte ursprüngliche secundäre Base enthalten, von welcher ersteres leicht durch Behandlung mit salpetriger Säure und darauffolgendes Ausäthern befreit wurde. Wird hierauf die rückständige wässrige Flüssigkeit mit Aetzkali im Dampfstrom destillirt, so entweicht ein rein chinolinartig riechendes Oel, welches auf dem Wege der Pikrinsäureverbindung gereinigt werden kann. Dasselbe siedet bei 263—266° und hat so-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 22, 417.

wohl die Zusammensetzung als auch, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, alle Eigenschaften des

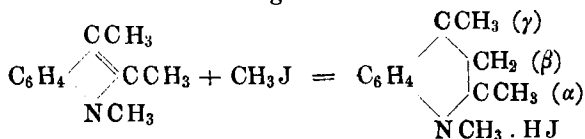
$\alpha\gamma$ -Dimethylchinolins.

Zur Feststellung der Identität habe ich das Beyer'sche Dimethylchinolin nach Combes aus Acetylaceton und Anilin dargestellt und seine vollkommene Uebereinstimmung mit dem aus den Indolen stammenden nachweisen können.

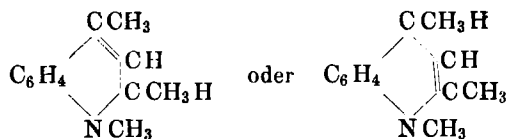
	$\alpha\gamma$ -Dimethylchinolin	
	aus Anilin und Acetylaceton (Beyer'sches)	aus den Indolen
Freie Base . .	Sdp. 264—266° bei 758 mm	Sdp. 263—266° bei 755 mm
Pikrat <sup>1)</sup> . . .	Schmp. 193.5°	Schmp. 193.5°
Jodmethylat <sup>1)</sup> .	» 252—253°	» 252—253°
Bichromat . . .	» 172°	» 172°

Schliesslich wurde noch durch den krystallographischen Vergleich der beiden Pikrate, den Hr. Prof. Negri in Genua auszuführen die grosse Güte gehabt hat, die Identität der auf verschiedenem Wege erhaltenen Basen erhärtet.

Bei der Einwirkung des Jodmethyls auf die Indole erfolgt somit, nach vorhergehendem, vollständigem Ersatze aller disponiblen Pyrrolwasserstoffe durch Methyl, eine Umwandlung des Pyrrolringes in den Pyridinring, die den bisher bekannten derartigen Uebergängen sich vollkommen anschliesst. Jodmethyl reagiert in ähnlicher Weise wie Chloroform und Bromoform u. s. w., da auch bei der Methylierung der Indole anzunehmen ist, dass das fünfte Kohlenstoffatom, welches den Pyrrolring der Indole in den Pyridinring umwandelt, in diesem letzteren in die Metastellung ( $\beta$ ) zum Stickstoff eintritt. Dieser Vorgang lässt sich durch die folgenden Formeln veranschaulichen:



wobei noch der Ort der doppelten Bindung in der Dihydrochinolinbase unbestimmt bleibt:



<sup>1)</sup> C. Beyer (diese Berichte 19, Ref. 345) fand für das Pikrat den Schmp. 190° und für das Jodmethylat den Schmp. 225—226°.

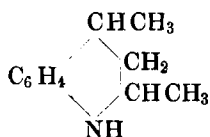
Die Bildung des  $\alpha\beta$ -Dimethylindols aus dem Tetrahydrodimethylchinolin bei der Destillation seines Chlorhydrates über Zinkstaub wäre dahin zu erklären, dass auch bei der umgekehrten Umwandlung wieder das in Metastellung befindliche Kohlenstoffatom aus dem Pyridinring abgespalten wird.

Das aus den Indolen entstehende Tetrahydro- $\alpha\gamma$ -dimethylchinolin, wie auch die entsprechende methylierte Base und dessen Jodmethylat sind aber, wie dies schon aus den Untersuchungen von E. Fischer und J. Meyer<sup>1)</sup> hervorgeht, mit den betreffenden Derivaten des synthetischen Beyer'schen Dimethylchinolins nicht identisch. Ich habe das synthetische  $\alpha\gamma$ -Dimethyltetrahydrochinolin, aus Anilin und Acetylaceton, noch einmal dargestellt und näher untersucht und kann die Verschiedenheit der beiden Tetrahydro- $\alpha\gamma$ -dimethylchinoline nur bestätigen.

Aus der folgenden Zusammenstellung geht dies klar hervor.

	$\alpha\gamma$ -Dimethyltetrahydrochinolin	
	aus der Beyer'schen Base	aus der Indolbase
Freie Base, $C_{11}H_{14}NH$	Sdp. 254—256° bei 757 mm	Sdp. 234—235° bei 753 mm
Chlorhydrat . . . .	Schmp. 228—230°	Schmp. 198—199°
Chloroplatinat . . .	» 198—199°	{ Schmp. 192—195° unter Zersetzung
Jodmethylat, } $C_{12}H_{17}N \cdot CH_3J$ }	» 215° <sup>1)</sup>	{ Schmp. 250—251° verflüchtigt sich ohne zu schmelzen
Nitronitrosamin, } $C_{11}H_{13}NO_2 \cdot N \cdot NO$ }	» 92—92.5°	Schmp. 154—155°

Wenn man für diese interessante und auffallende Thatsache nach einer Erklärung fragt, so kann die Ursache derselben wohl nur in einer geometrischen Isomerie gesucht werden. Das  $\alpha\gamma$ -Dimethyltetrahydrochinolin enthält zwei verschiedene asymmetrische Kohlenstoffatome,



und kann deshalb diese Base in zwei verschiedenen optisch neutralen und vier activen Formen bestehen, auch wenn man von einer möglichen Stereoisomerie der Imingruppe absieht<sup>2)</sup>. Man könnte annehmen, dass bei der Entstehung der Dihydrochinolinbase aus dem Indolring durch Aufnahme der  $CH_2$ -Gruppe, die aus dem Jodmethyl stammt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2632.

<sup>2)</sup> siehe A. Ladenburg, diese Berichte 26, 854.

der Wasserstoff sich geometrisch anders anlagert, als bei der gewöhnlichen Hydrirung des  $\alpha\gamma$ -Dimethylchinolins.

Die Untersuchung der aus den Indolen entstehenden Basen wird, um alle diese Verhältnisse aufzuklären, im nächsten Studienjahre fortgesetzt, und wird auch die Methylierung der Pyrrole einem erneuten Studium unterzogen werden.

Bologna. Chem. Univers.-Laborat., Juni 1893.

### 349. A. Mahlke: Ueber die Messung von Temperaturen bis 550° mittels Quecksilberthermometer.

(Eingegangen am 3. Juli.)

In Berichten über chemische Untersuchungen findet sich öfters die Bemerkung, dass man die Temperaturmessung bei denselben nicht habe ausführen können, weil Quecksilberthermometer für diesen Zweck nicht mehr ausreicht hätten. Da es sich hierbei vielfach um Temperaturen zwischen 300 und 500° handelt, so erscheint es zweckmässig, an dieser Stelle darauf aufmerksam zu machen, dass neuerdings Quecksilberthermometer im Handel zu haben sind, die bis 550° hinaus benutzt werden können.

Thermometer gewöhnlicher Construction, bei denen in der Capillare oberhalb des Quecksilbers sich ein Vacuum befindet, sind allerdings nur für Temperaturen bis etwa 300° brauchbar, weil das Quecksilber in ihnen ins Sieden geräth, wenn man sie noch höher erhitzt. Steht das Quecksilber in denselben aber unter Druck, so tritt das Sieden erst bei höherer Temperatur ein und die Grenze für die Gebrauchsfähigkeit der Instrumente kann auf diese Weise erweitert werden. So sind seit dem Jahre 1890 auf Anregung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Thermometer aus dem Jenaer Glase 16<sup>m</sup> hergestellt<sup>1)</sup>, die bis zur Erweichungstemperatur dieser Glasart, 450°, zuverlässige Angaben liefern. Dieselben wurden in der Weise hergestellt, dass der Raum in der Capillare oberhalb des Quecksilbers mit Stickstoff unter gewöhnlichem Atmosphärendruck gefüllt und die Grösse dieses Raumes genau so bemessen wurde, dass beim Erhitzen der Thermometer das emporsteigende Quecksilber den darüber befindlichen Stickstoff so weit comprimirt, um durch den so entstehenden Druck noch am Sieden verhindert zu werden. Diese Herstellungsweise reicht für Temperaturen bis zu 450° aus.

<sup>1)</sup> vgl. Wiebe, Ueber der Verwendung der Quecksilberthermometer in hohen Temperaturen, Zeitschrift für Instrumentenkunde 1890, S. 209.