

Das Tribromchinolin schliesslich wurde aus dem beim Ausziehen mit Salzsäure zurückgebliebenen Rückstande gewonnen, und zwar durch Auskochen und Umkrystallisiren mit Eisessig. Es krystallisirt und sublimirt in glänzenden Nadeln, die bei 166° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 65.5.

Gef. „ „ 65.5.

Der Körper besitzt keine basischen Eigenschaften mehr. Eine geschwefelte Base wurde unter keinen Umständen bei der Einwirkung von Bromschwefel auf Chinolin gefunden.

Fernere Versuche, die in analoger Weise mit Jodschwefel angestellt wurden, ergaben keine nennenswerthen Resultate. Aus dem Angeführten ergibt sich, dass Chlorschwefel und Bromschwefel für die Chinolinchemie von ausserordentlicher Wichtigkeit sind, und ich behalte mir vor, diese Reactionen auf die bereits oben erwähnten, dem Chinolin nahe stehenden Körperklassen auszudehnen.

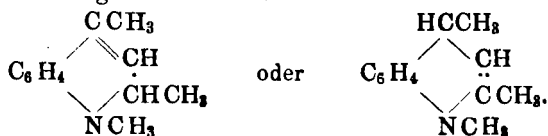
Freiburg i. Br., im October 1896.

467. G. Ciamician: Ueber die Constitution der Basen, welche aus den Indolen durch Einwirkung der Jodalkyle entstehen.

(Eingegangen am 26. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Die Versuche, welche ich in den folgenden Abhandlungen kurz beschreibe, wurden zum Theil schon im vergangenen Jahre ausgeführt; ich habe mit deren Veröffentlichung deshalb gezögert, weil ihre Deutung manche Schwierigkeit bot, die auch jetzt nicht vollständig überwunden ist. Dieses, durch E. Fischer's grundlegende Betrachtungen erschlossene Gebiet bedarf zur vollständigen Erforschung noch emsiger Arbeit, doch hoffe ich, dass, nachdem jetzt die neu aufgetretenen Hindernisse bewältigt wurden, es uns möglich sein wird, rascher in dasselbe weiter vorzudringen.

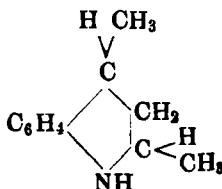
Die Base, welche bis jetzt am eingehendsten untersucht wurde, ist jene, die aus dem Indol oder aus den im Pyrrolring methylirten Indolen durch Einwirkung von Jodmethyl entsteht. Diese Verbindung wurde schon von E. Fischer als Dihydrotrimethylechinolin aufgefasst; ihr ist in Folge der Versuche, die vor einiger Zeit A. Ferratini¹⁾ in meinem Laboratorium ausgeführt hat, eine der folgenden Formeln zugewiesen worden:



¹⁾ Diese Berichte 26, 1811.

Diese Formeln fanden ihre hauptsächlichliche Stütze in dem Verhalten der vollständig hydrierten Base, welche die Eigenschaften der Tetrahydroalkylchinoline besaß und thatsächlich in das Beyer'sche $\alpha\gamma$ -Dimethylchinolin übergeführt werden konnte.

Diese Verwandlung wurde allerdings nach der Hofmann'schen Methode, d. h. durch Destillation des Chlorhydrates der entsprechenden secundären, entmethylirten Base über Zinkstaub ausgeführt; doch hat dieses Verfahren bis jetzt, in Fällen von fundamentaler Bedeutung, stets zu eindeutigen Resultaten geführt. Durch diese Versuche schien die Frage nach der Constitution der aus den Indolen stammenden Hydrochinoline der Hauptsache nach erledigt. Allerdings waren noch zwei Punkte da, welche der Aufklärung bedurften; erstens die Bestimmung der Lage der doppelten Bindung und zweitens namentlich der folgende Umstand: das synthetische $\alpha\gamma$ -Dimethyltetrahydrochinolin ist nicht identisch mit der entsprechenden und bis jetzt für damit gleich constituirt gehaltenen Indolbase. Diese Verschiedenheit wurde indessen von Ferratini so gedeutet, dass in Folge der zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome, die das $\alpha\gamma$ -Dimethyltetrahydrochinolin:



enthält, thatsächlich zwei verschiedene, optisch indifferente Formen der Base zu erwarten waren.

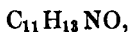
Die weitere Untersuchung hat jedoch ergeben, dass der Sachverhalt ein ganz anderer ist, und dass die besagten beiden Verbindungen, sowie die entsprechenden n -Methylbasen, d. h. das $n\alpha\gamma$ -Trimethyltetrahydrochinolin und die hydrierte Indolbase, nicht die gleiche Constitution besitzen. Es zeigte sich nämlich, dass die für gleich constituirt gehaltenen Körper ein sehr verschiedenes Verhalten bei der Oxydation aufweisen.

Wenn man zunächst, zur Entfernung der additionellen Wasserstoffe, anstatt die Hofmann'sche Methode zu befolgen, die beiden secundären Basen nach den Angaben Tafel's ¹⁾ mit Quecksilberacetat im Rohr oxydirt, erhält man sehr verschiedene Resultate.

Während das $\alpha\gamma$ -Dimethyltetrahydrochinolin dabei fast vollständig in das ursprüngliche $\alpha\gamma$ -Dimethylchinolin zurückgeführt wird, versagt die Reaction vollkommen bei der Indolbase.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1620 und 27, 825.

Ebenso verschiedenartig verlaufen die Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat. Sowohl das Dihydrotrimethylechinolin als die entsprechende hydrirte Indolbase liefern eine bei 55–56° schmelzende Verbindung der empirischen Zusammensetzung



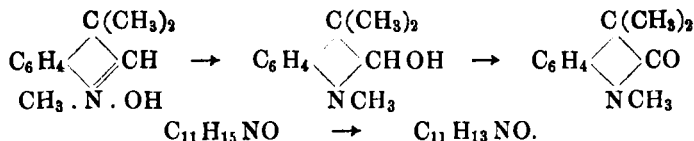
die auch durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhältlich ist.

Das $\alpha\gamma$ -Trimethyltetrahydrochinolin, dass wir uns zu diesem Zwecke besonders dargestellt haben, liefert hingegen kleine Mengen eines Oeles, das nicht weiter untersucht wurde.

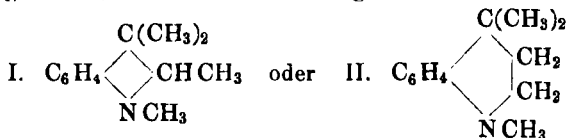
Die erwähnte bei 55–56° schmelzende Verbindung ist etwa gleichzeitig mit uns von Hrn. K. Brunner¹⁾ erhalten worden, der sie durch Oxydation eines Körpers der Formel



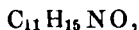
darstellte, welcher bei der Condensation des Isobutylidenmethylphenylhydrazins durch alkoholische Chlorzinklösung entsteht. Diesen Verbindungen ertheilt nun Brunner die folgenden, wie ich glaube, sehr berechtigten Constitutionsformeln:



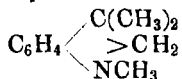
Durch diese Thatsachen erscheint die bisher angenommene Constitution der tertiären hydrirten Indolbase unhaltbar, und man wird darauf hingewiesen, der alten eine der folgenden Formeln vorzuziehen:



Nach dieser neuen Auffassung wäre die Base entweder das $\alpha\beta\beta$ -Tetramethylindolin²⁾ oder das $\alpha\gamma\gamma$ -Trimethyltetrahydrochinolin. Es sei hier noch angeführt, dass durch Reduction des erwähnten Hydrates der Formel



mit Jodwasserstoff und Phosphor die Base



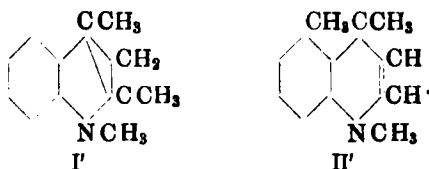
entsteht, welche mit der in Rede stehenden grosse Aehnlichkeit zeigt.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 17, 253; s. a. G. Ciamician und A. Piccinini, Rndet. R. Acc. Lincei, Serie V, 5; II, 50.

²⁾ Was die Nomenclatur anbetrifft, so habe ich mich gerne dem Vorschlage K. Brunner's (loc. cit) angeschlossen.

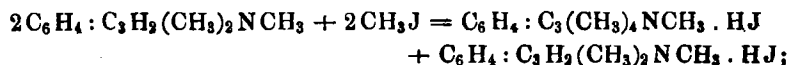
Dieser Umstand kann jedoch zu keiner Entscheidung zwischen den obigen Formeln führen, da das $\alpha\beta\beta$ -Trimethylindolin in jedem Falle das nächst niedrigere Homologe der obigen Base ist; denn nach der ersten Formel (I) würde es sich um eine gewöhnliche, nach der zweiten (II) um eine cyclische Homologie handeln, und man weiss, dass solche Unterschiede in der Constitution auf das Verhalten der Verbindungen fast gar keinen Einfluss ausüben. Die Frage bleibt, wie man sieht, eine noch offene und die Entscheidung dem weiteren Studium vorbehalten.

Die Constitution der tertiären hydrirten Base ist aber natürlich mit jener des Ausgangskörpers, des Dihydrotrimethylchinolins, innig verknüpft. Aus der zweiten Formel (II) lässt sich jene dieses letzteren leicht ableiten; wenn man aber die erste (I) wählt, so stösst man auf Schwierigkeiten, die vielleicht in folgender Weise behoben werden könnten:



Dass alle diese Formeln hier nur mit dem grössten Vorbehalt mitgetheilt werden, ist selbstverständlich.

Es sind ferner noch andere Umstände vorhanden, welche die alte Ferratini'sche Formel unwahrscheinlich machen. Es ist bekannt, dass das Dihydrotrimethylchinolin noch indolartige Eigenschaften besitzt¹⁾ in dem Sinne, dass seine Wasserstoffatome, wie bei den Indolen, leicht durch verschiedene Radicale ersetzbar sind. So können mit grosser Leichtigkeit die Acetylgruppe, die Azogruppe etc. eingeführt werden; am meisten bemerkenswerth ist ferner das Verhalten gegen Jodmethyl, durch welches zwei Wasserstoffatome gegen Alkyl ausgetauscht werden. Die Reaction lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken:

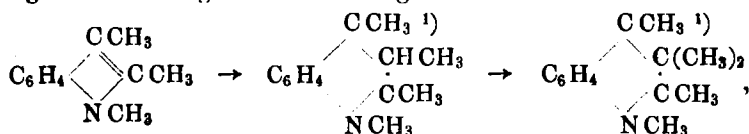


die entstehende Base wurde als das Dihydropentamethylchinolin aufgefasst²⁾. Die Bildung dieser hochmethylirten Base, welche noch die Eigenschaften der Dihydrochinoline besitzt, kann mit Hilfe der zweiten Formel (II') ohne Weiteres erklärt werden, war aber auch mit der alten Auffassung dieser Basen verträglich. Wie aus der zweiten der folgenden Abhandlungen hervorgeht, kann aber das $\alpha\beta\eta$ -Tri-

¹⁾ Diese Berichte 27, 3077 und Ref. 404.

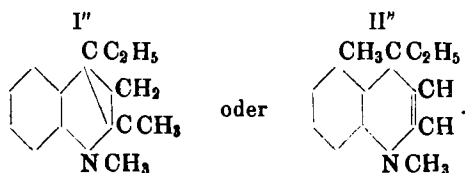
²⁾ Siehe Zatti und Ferratini, diese Berichte 23, 2302.

methyldindol mit Leichtigkeit durch Einwirkung von Jodäthyl in eine Base verwandelt werden, welche mit dem gewöhnlichen Dihydrotrimethylchinolin homolog ist. Nach der alten Auffassung hätte der Vorgang nach dem folgenden Schema gedeutet werden müssen:



und die Base wäre ein Dihydrotetramethylchinolin; in diesem Falle hätte dann aber die weitere Methylierung ohne Bildung anderer Stoffe direct zum Dihydropentamethylchinolin führen müssen.

Dies findet nun nicht statt; die aus Trimethyldindol und Jodäthyl entstehende Base enthält noch zwei durch Methyl ersetzbare Wasserstoffatome und dementsprechend verläuft die Methylierung wie beim Dihydrotrimethylchinolin, d. h. die Hälfte der angewendeten Base wird als Jodhydrat unverändert wieder erhalten. Dieses Verhalten scheint darauf hinzudeuten, dass die Aethylgruppe sich bei der neuen Ringschliessung nicht betheiligt, wie dies etwa durch die folgenden Formeln versinnlicht werden könnte:



Schliesslich sei noch einer anderen Schwierigkeit gedacht, welche sich dem raschen Fortgang der Untersuchung anfangs widersetzte und zwar beim Studium der Basen, welche aus Methylketol bei der Einwirkung von Jodäthyl entstehen.

Nach der wichtigen Arbeit E. Fischer's²⁾ bildet sich dabei neben Aethylmethyldindol ein Dihydrochinolin der Zusammensetzung: $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$,

von dem sicher zu erwarten stand, dass es eine an der Imingruppe äthylirte, tertiäre Base darstellen würde. Dem ist aber nicht so, die Verbindung verhält sich wie eine secundäre Base und enthält sicher keine Alkylgruppe am Stickstoff. Ausserdem hat sich beim Arbeiten mit grösseren Mengen im Autoclaven gezeigt, dass die Reaction verwickelter sein kann, indem ausser der erwähnten Verbindung auch die entsprechende tertiäre, am Stickstoff äthylirte Base der Zusammensetzung:



¹⁾ Die Formeln sind schematisch gehalten, um den eingetretenen Aethylrest besser hervortreten zu lassen.

²⁾ Ann. d. Chem. 242, 359.

sich bildet. Diese beiden Basen wurden mit Hülfe von Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat von einander getrennt, da die erstere hiermit eine flüssige, durch Alkali spaltbare Acetylverbindung liefert, während die letztere ein festes, ketonartiges Acetylproduct giebt. Aus diesem Körper konnte die äthylirte Base durch kochende Salzsäure wieder erhalten werden, da sich die Ketonverbindung gleich den Pseudoacetylintolen¹⁾ auf diese Weise zersetzen lässt. Die äthylirte Base kann aber auch leicht aus der secundären durch Einwirkung von Jodäthyl erhalten werden. — Wie schon E. Fischer bemerkt hat, unterscheidet sich die Base $C_{13}H_{17}N$ durch ihren kampherartigen Geruch und durch ihre Luftbeständigkeit von den anderen Dihydrochinolinbasen; diese Eigenschaften verschwinden vollständig bei der Alkylierung am Stickstoff, die äthylirte Base gleicht in allen Stücken, und namentlich durch die Fähigkeit, sich an der Luft roth zu färben, den anderen Indolbasen.

In den folgenden Abhandlungen gebe ich in möglichster Kürze die experimentelle Begründung der hier erwähnten Resultate; die ausführliche Beschreibung wird demnächst in der *Gazzetta chimica italiana* erscheinen.

Ich möchte hier noch erwähnen, dass nach den Erfahrungen, welche wir bei der fortgesetzten Untersuchung der Basen, die bei der Alkylierung der Indole entstehen, gemacht haben, eine erneuerte Bearbeitung der gleichen Reaction in der Pyrrolreihe nothwendig erscheint. Ich habe daher die entsprechenden diesbezüglichen Versuche schon vorbereitet und hoffe, in nicht allzu langer Zeit darüber berichten zu können.

Bologna, im August 1896.

468. G. Ciamician und A. Piccinini: Ueber das Dihydrotrimethylolinolin.

(Eingegangen am 26. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Die Versuche, welche wir hier kurz beschreiben, sind, wie aus der vorhergehenden einleitenden Abhandlung erhellt, zur weiteren Erforschung der Constitution der aus den Indolen bei der Alkylierung entstehenden Basen angestellt worden und haben zu sehr unerwarteten Ergebnissen geführt. Wir geben die Beschreibung der Versuche in derselben Reihenfolge, wie sie in der Einleitung erwähnt wurden, wieder.

¹⁾ Siehe E. Fischer, *ibid.* 242, 380.