

sich bildet. Diese beiden Basen wurden mit Hülfe von Essigsäure-anhydrid und geschmolzenem Natriumacetat von einander getrennt, da die erstere hiermit eine flüssige, durch Alkali spaltbare Acetyl-verbindung liefert, während die letztere ein festes, ketonartiges Acetyl-product giebt. Aus diesem Körper konnte die äthylirte Base durch kochende Salzsäure wieder erhalten werden, da sich die Ketonverbindung gleich den Pseudoacetyldololen¹⁾ 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 bat, 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 bier 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 notwendig 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 Dihydromethylchinolin.

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

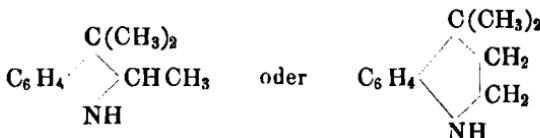
Die Versuche, welche wir hier kurz beschreiben, sind, wie aus der vorbergehenden einleitenden Abhandlung erheilt, zur weiteren Erforschung der Constitution der aus den Indolen bei der Alkylierung entstehenden Basen angestellt worden und haben zu sehr unerwarteten Ergebnissen geführt. Wir geben die Beschreibung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

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

I. Oxydation des $\alpha\gamma$ -Dimethyltetrahydrochinolins und der secundären hydrirten Indolbase mit Quecksilberacetat.

Das $\alpha\gamma$ -Dimethyltetrahydrochinolin wurde nach der Tafel'schen Vorschrift¹⁾, 3 g Base mit 12.5 g Quecksilberacetat in der gleichen Menge Wasser gelöst, im Rohr während 6 Stunden auf 150° erhitzt. Bei der Verarbeitung liessen sich nur Spuren der ursprünglichen Verbindung durch Ueberführung in das Nitrosamin aus der sauren Flüssigkeit entziehen. Die erhaltene Base gab das bei 194.5° schmelzende Pikrat des $\alpha\gamma$ -Dimethylchinolins²⁾. Aus 3 g der Tetrahydroverbindung wurden 1.75 g dieses letzteren erhalten.

Die secundäre hydrirte Indolbase gab hingegen bei der gleichen Behandlung eine ansehnliche Menge harziger Stoffe und in der sauren, durch Natriumnitrit von der unverändert gebliebenen Base befreiten Flüssigkeit konnte keine Spur eines Chinolinderivates nachgewiesen werden. Das Versagen der Tafel'schen Reaction in diesem Falle steht mit der neuen Auffassung der Indolbase als



in guter Uebereinstimmung; etwas auffallend bleibt hingegen die That-sache, dass man bei der Destillation ihres Chlorhydrates über Zinkstaub neben $\alpha\beta$ -Dimethylindol ebenfalls $\alpha\gamma$ -Dimethylchinolin erhält. Die Hofmann'sche Methode ist darnach in Zukunft nur mit Vorsicht anzuwenden, da sie nicht immer zuverlässige Resultate liefert.

II. Oxydation des Dihydrotrimethylchinolins mit Chromsäure und mit Kaliumpermanganat.

Die oben genannte Base wird sowohl durch Chromsäuremischung wie durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung leicht oxydiert.

Mit ersterem Oxydationsmittel wurde die Operation so ausgeführt, dass zu der in einem Destillationsapparat befindlichen, siedenden Lösung von 1 Th. Base in 10 Th. 14 proc. Schwefelsäure 24 Th. der Beckmann'schen Chromsäuremischung³⁾ langsam zutropften. Das nur sehr schwach basische Oxydationsprodukt entweicht aus der sauren Flüssigkeit mit den Wasserdämpfen und sammelt sich als bald erstarrendes Oel in der Vorlage an⁴⁾. Wenn man zur kalten schwefelsauren Lösung der

¹⁾ Diese Berichte 25, 1620; 27, 825.

²⁾ Journ. prakt. Chem. 33, 393. Gazz. chim. 23, II, 118.

³⁾ Ann. d. Chem. 250, 325.

⁴⁾ Die zuerst dargestellte Menge blieb lange Zeit ölig und erstarrte plötzlich bei Winterkälte; die folgenden Darstellungen gaben dagegen, wie dies so oft beobachtet wird, ein sofort erstarrendes Product.

Base die Chromsäuremischung auf einmal hinzufügt, so scheidet sich eine feste gelbgefärbte Verbindung aus, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade sich tiefgehend zersetzt. Das oben erwähnte Destillat wird nach Zugabe von etwas Kali ausgeäthert, und die erhaltene feste Masse aus Petroläther umkristallisiert; sie bildet farblose Tafeln, welche bei 55 — 56° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 75 pCt. der theoretisch möglichen.

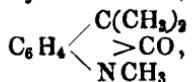
Die Analyse führte, wie erwähnt, zur Formel $C_{11}H_{13}NO$.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO$.

Procente: C 75.43, H 7.43, N 8.00.

Gef. • » 75.15, 75.61, • 7.70, 7.81. » 8.63.

Wie schon in der Einleitung gesagt wurde, ist dieser Körper identisch mit dem Trimethylindolinon,



das Brunner¹⁾ vor Kurzem aus Isobutylidenmetbylphenylhydrazin dargestellt hat. Zwar hat dieser Forscher einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, 50°, für sein Präparat gefunden, doch kann dieser unbedeutende Unterschied die Identität der beiden Reactionsproducte nicht im Geringsten zweifelhaft machen. Wir haben jedoch, um die Identität noch weiter zu erhärten, die Reaction mit conc. Schwefelsäure und Kaliumbichromat ausgeführt, wodurch eine intensiv kirschrote Färbung hervortritt, und ferner das Brom- und das Nitro-Derivat dargestellt. Ersteres, $C_{11}H_{11}Br_2NO$, haben wir in Ueber-einstimmung mit Brunner bei 126° schmelzend gefunden; für das letztere, $C_{11}H_{12}(NO_2)NO$, haben wir anstatt 201—202° den Schmp. 203 — 204° beobachtet. Der sehr ausführlichen Beschreibung des genannten Fachgenossen wollen wir noch hinzufügen, dass das Trimethylindolinon sowohl in alkoholischer als in alkalischer Lösung permanganatbeständig ist.

Die Oxydation des Dihydrotrimethylchinolins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung verläuft ebenso in befriedigender Weise. 2 g Base wurden in verdünntem Kali suspendirt, und in die eiskalte Flüssigkeit soviel von einer 2 prozentigen Chamäleonlösung eingetragen, bis eben die Rothfärbung nicht mehr verschwand. Durch Ausäthern erhielt man ein Oel, das nur zum kleinen Theil sich in verdünnter Salzsäure löste; der Rückstand erstarrte bei Berührung mit einem Kräställchen der oben beschriebenen Verbindung vollständig und schmolz, nach entsprechender Reinigung, bei 55—56°. In der salzsäuren Lösung war nur unveränderte Base enthalten, die sich durch Wiederholung der Operation vollständig in das Trimethylindolinon verwandeln liess.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 17, 270.

III. Oxydation der hydrirten Indolbase und des damit isomeren *n*- α - γ -Trimethyltetrahydrochinolins.

Diese beiden Basen, welche für gleichconstituirt gehalten wurden, verhalten sich auch bei Oxydation mit Chamäleon in sehr verschiedener Weise. Die hydrirte Indolbase liefert bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung dasselbe Product wie das Dihydrotrimethylchinolin. Die Operation wurde genau in derselben Weise ausgeführt und war auch in diesem Falle die Ausbeute an dem Brunner'schen Trimethylindolinon eine sehr befriedigende.

Das *n*- α - γ -Trimethyltetrahydrochinolin war noch nicht bekannt; wir haben dasselbe durch Methylierung des α - γ -Dimethyltetrahydrochinolins leicht dargestellt. Durch Digestion dieser Base mit überschüssigem Jodmethyl bei 100° erhält man eine Salzmasse, aus der, bei darauffolgender Destillation mit Kali, eine ölige Base erhalten wird, welche bei 759 mm den Siedepunkt von ca. 250° zeigt. Das schon von E. Fischer und Meyer¹⁾ beschriebene quaternäre Ammoniumjodid bildet sich nur in geringer Menge und bleibt in der alkalischen Flüssigkeit zurück. Das ölige Product giebt mit salpetriger Säure nur Spuren eines Nitrosamins, hingegen die für die tertiären Tetrahydrochinoline charakteristische intensive Orangefärbung. Die Base war also das gesuchte *n*- α - γ -Trimethyltetrahydrochinolin, das wir in Form seines bei 126—127° schmelzenden, in hochgelben Prismen krystallisirenden Pikrats analysirt haben.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Procente: C 53.46, H 4.92.

Gef. • • 53.62, 5.12.

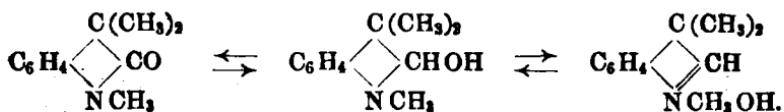
Bei der Oxydation mit 2 prozentigem Permanganat in alkalischer Lösung gab das *n*- α - γ -Trimethyltetrahydrochinolin anstatt der oben erwähnten bei 55—56° schmelzenden Verbindung eine geringe Menge eines ölichen Productes, das wir nicht näher untersucht haben.

IV. Reduction des Trimethylindolinons.

Das Trimethylindolinon lässt sich durch Behandlung mit Natrium und Alkohol leicht in eine um zwei Wasserstoffatome reichere Verbindung verwandeln, welche mit dem aus Isobutylidenmethylphenylhydrazin durch alkoholische Chlorzinklösung, von Brunner erhaltenen Product identisch ist²⁾. Aus dieser Verbindung, welche die ursprünglich entstehende ist, hat Brunner durch Oxydation mit Silbernitrat das Trimethylindolinon erhalten. Wir sind also den umgekehrten Weg gegangen. Was die Constitution der hydrirten Verbindung anbelangt, so fasst sie Brunner als quaternäres Hydrat auf, sie liesse sich aber auch als secundärer Alkohol betrachten:

¹⁾ Diese Berichte 28, 2633.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 17, 257.



Wir wollen diese Frage hier nicht weiter erörtern, da sie für unsere Aufgabe von untergeordneter Wichtigkeit ist.

Die Hydrirung wurde in bekannter Weise durch Behandlung der siedenden eitelalkoholischen Lösung der Verbindung mit Natrium ausgeführt, und das gebildete Product durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Aus den ersten, mit Alkoholdämpfen übergehenden Partien konnte das Product nur in flüssiger Form erhalten werden, die späteren mit den Wasserdämpfen übergehenden Anteile erstarrten dagegen sofort in der Vorlage. Aus Petroläther umkristallisiert stellt die Verbindung farblose Prismen dar, welche bei 97—98° schmelzen. Brunner fand den Schmp. 95°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$.

Procente: C 74.57, H 8.47.

Gef. » 74.67, » 8.78.

Wir können der sorgfältigen, erschöpfenden Beschreibung, die Brunner von diesem Körper gegeben hat, nichts Neues hinzufügen. Das Pikrat, aus 80 prozentigem Alkohol umkristallisiert, haben wir bei 136—137° schmelzend gefunden, während Brunner den Schmp. 133° angibt; wir haben ebenfalls seine leichte Zersetzlichkeit bestätigen können. Für das wasserfreie Sulfat fanden wir den Schmp. 127—128°, während Brunner 129° beobachtet hat. Ebenfalls konnten wir bestätigen, dass die Verbindung durch einen äusserst stechenden und zu Thränen reizenden Geruch sich auszeichnet, und dass sie beim Kochen mit Salzsäure $\alpha\beta\text{n}$ -Trimethylindol liefert. Dieser interessanten Umsetzung soll auch später noch gedacht werden.

V. Reduction des Hydrates $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NOH}$ mit Jodwasserstoff.

Es wurde bereits in der Einleitung bemerkt, dass das eben beschriebene Hydrat mit Jodwasserstoff und Phosphor leicht eine sauerstofffreie Base liefert. Brunner¹⁾ hat durch Reduction mit Salzsäure und Zinkstaub eine feste, polymerisierte Verbindung der Formel



erhalten. Jodwasserstoff und Phosphor wirken natürlich kräftiger, und es entsteht die folgende tertiäre Base, aus der, nach der Herzig'schen Entmethylirungsmethode, die entsprechende secundäre Iminverbindung dargestellt werden konnte:



Diese Basen wären also als $\beta\beta n$ -Trimethylindolin und $\beta\beta$ -Dimethylindolin aufzufassen.

Die tertäre Base, $C_{10}H_{12}NCH_3$, wurde sowohl aus dem festen, bei 97—98° schmelzenden Hydrat, als auch aus der oben erwähnten flüssig bleibenden Fraction erhalten.

Zur Darstellung haben wir je 2 g Substanz mit 1.7 g rothem Phosphor und 4 ccm bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure im Rohr während fünf Stunden auf 150° erhitzt. Beim Verarbeiten der unter starkem Knall sich öffnenden Röhren wird die halbfeste Masse mit wenig Wasser aufgenommen und rasch filtrirt. Aus der Lösung scheiden sich, wenn die Operation gut gelungen ist, alsbald weisse Krystalle ab, die erst aus wenig Wasser gereinigt und schliesslich aus ihrer eitelalkoholischen Lösung mit Essigester gefällt werden. Man erhält so farblose Prismen, welche bei 184—185° schmelzen. Die Verbindung ist das Jodhydrat der in Rede stehenden Base.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}NHJ$.

Procente: C 45.67,	H 5.53.
Gef. » » 46.06, 45.92,	» 5.94, 5.78.

Der in Wasser unlösliche Anteil des Inhaltes der Röhren besteht aus Trimethylindol, welches an dem Schmelzpunkt seines schönen Pikrates, 150°, als solches erkannt wurde. Die Bildung des Trimethylindols aus unserem Ausgangskörper ist nach den Beobachtungen Brunners leicht verständlich: die Jodwasserstoffsäure wirkt natürlich zum Theil wie die Salzsäure.

Zur ferneren Bestätigung obiger Formel haben wir auch eine Methylbestimmung nach Herzig u. Meyer¹⁾ ausgeführt, welche ebenfalls befriedigende Zahlen geliefert hat:

Methylbestimmung: Ber. für $C_{10}H_{12}NCH_3 \cdot HJ$.

Procente: CH_3 5.19.
Gef. » » 4.79.

Die aus dem Jodhydrat in Freiheit gesetzte Base siedet bei 224° bis 227°, hat einen chinolinartigen Geruch und liefert ein zerfließliches, bei ca. 175° schmelzendes, sublimirbares Chlorhydrat.

Das Jodmethylyat, $C_{10}H_{12}NCH_3 \cdot CH_3J$, durch Digestion mit Jodmethyl leicht erhältlich, aus Methylalkohol und Essigäther kry stallisiert, bildet perlglänzende Blättchen, welche bei 204—205° sich ohne zu schmelzen verflüchtigen.

Analyse. Ber. für $C_{12}H_{18}NJ$.

Procente: C 47.53,	H 5.94.
Gef. » » 47.55, 47.61,	» 6.28, 6.13.

Die secundäre Base, $C_{10}H_{12}NH$, haben wir durch Erhitzen der eben beschriebenen methylirten Base (2 g) mit Jodwasserstoff-

¹⁾ Monatshefte f. Chem. 1894, 613.

säure (5 ccm) und Jodammonium (10 g) im Oelbad auf 215—230°, bis vorgelegtes alkoholisches Silbernitrat nicht mehr getrübt wurde, dargestellt. Der feste, weisse Salzrückstand gab bei der Destillation mit Kali ein farbloses, unter 758 mm Druck bei 224—230° siedendes Oel. Dasselbe giebt mit salpetrigsaurem Kali in salzsaurer Lösung das Nitrosamin ohne die geringste Gelbfärbung.

Das salzsäure Salz ist eine krystallinische, nicht zerfließliche Masse; das Chloroplatinat, ein lichtgelber, krystallinischer Niederschlag, zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser; zur Analyse wurde es daher nur mit Alkohol gewaschen. Es schmilzt unter Zersetzung bei ca. 217°.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$.

Procente: C 34.12, H 3.98, Pt 27.64.

Gef. » » 34.48, » 4.27, » 27.60.

Bei der grossen Aehnlichkeit, welche die in Rede stehende Verbindung mit der aus den Indolen stammenden secundären Base aufweist, war es interessant, ihr Verhalten etwas näher kennen zu lernen.

Wie es zu erwarten stand, bleibt sie beim Erhitzen mit Mercuri-acetat zum Theil unverändert und wird nur in harzige Stoffe übergeführt.

Bei der Destillation ihres Chlorhydrates über Zinkstaub erhält man dagegen ein halbfestes Product, das nur zum kleinsten Theile in Salzsäure löslich ist.

Der unlösliche Anteil besteht aus $\alpha\beta$ -Dimethylindol, welches an seinem Schmelzpunkt, 101—102°, und an jenem seines Pikrates, 156°, als solches erkannt wurde¹⁾. Der basische Anteil wurde erst in der sauren Lösung mit Natriumnitrit von der unveränderten Base befreit und dann mit Kali in Freiheit gesetzt. Man erhielt auf diese Weise eine sehr kleine Menge eines deutlich nach Chinolin riechenden Oels, welches ein sehr schönes, bei 191—192° schmelzendes Pikrat lieferte.

Der Schmelzpunkt wäre der des Chinaldin-pikrats, zur Analyse reichte die Menge des Präparates nicht aus.

Wie man sieht, giebt das $\beta\beta$ -Dimethylindolin bei der Destillation seines Chlorhydrates über Zinkstaub neben $\alpha\beta$ -Dimethylindol auch kleine Mengen einer Chinolinbase.

Bologna, August 1896.

¹⁾ Diese Berichte 21, 125.