

suchte, ob durch Einwirkung von Alkali ein aus 2-Oxyphenanthrenchinon gebildetes, gelbes Product auch hier entstehe. Aber selbst wenn er dies nicht gethan hätte, so würde er doch mit einem kaum weniger reinem Product gearbeitet haben, denn ich habe mich überzeugt, dass das beim Verkothen einer Diazolösung des 2.6-Diamidophenanthrenchinons entstehende Product in Alkalilauge vollkommen löslich ist und deshalb durch Auflösen in Alkali und Wiederausfällen eine Reinigung kaum erzielt wird. Und in anderer Weise haben auch die HH. J. Schmidt und A. Kämpf ihr Dioxyphenanthrenchinon nicht gereinigt, wenn sie dem Nachwaschen mit heissem Wasser nicht diese grosse Rolle zusprechen wollen. Da ist doch wohl die von Schwabacher mit einem Rest seiner Substanz durchgeführte Sublimation ein weit besserer Reinigungsprocess!

Das von Schwabacher¹⁾ beschriebene, hochschmelzende Acetylirungsproduct habe ich bis jetzt nicht wieder erhalten können, und es ist deshalb möglich, dass da eine fehlerhafte Beobachtung vorliegt. Sollte sich dies bestätigen, so wäre dies das Einzige was von der von J. Schmidt geübten Kritik übrig bleiben würde. Und das ist so herzlich wenig, dass ich mich auf Grund meiner Nachprüfungen berechtigt glaube, Hrn. J. Schmidt den Rath zu geben, in Zukunft mit seiner Kritik etwas vorsichtiger zu sein.

Bei den oben mitgetheilten Nachprüfungen unterstützte mich Hr. H. Bleier, dem ich hiermit meinen besten Dank ausspreche.

Zürich, Universitätslaborium 1901.

468. Franz Sachs und Ludwig Sachs: Das Verhalten tertiärer Amine gegen magnesium-organische Verbindungen.
[Vorläufige Mittheilung aus dem I. chemischen Institute der Universität Berlin.]
(Eingegangen am 30. Juli 1904.)

Im vorigen Jahre hatte der Eine von uns in Gemeinschaft mit Paul Ehrlich²⁾ gezeigt, dass das Bromatom im *p*-Bromdimethylanilin mit Magnesium in Reaction treten kann, wenn auch nicht mit derselben Leichtigkeit, wie das im Brombenzol oder im Bromanisol; doch kann man mit Hülfe des entstandenen Brommagnesiumdimethylanilins eine Reihe schöner Farbenreactionen ausführen. Im Anschluss an diese Arbeit sollten, wie damals bereits angekündigt wurde, auch Bromderivate anderer tertiärer Amine, insbesondere Brompyridine und

¹⁾ Ueber Phenantrolchinone. Dissertation, Zürich 1901, S. 28—29.

²⁾ Diese Berichte 36, 4296 [1903].

Bromchinoline, untersucht werden, da zu erwarten stand, dass man aus den magnesiumhaltigen Derivaten dieser Verbindungen eine grosse Menge sonst kaum zugänglicher Körper würde darstellen können.

In Verfolgung dieses Programms haben wir zunächst versucht, zwei verschiedene, im Benzolkern durch Brom substituirte Chinoline zur Reaction mit Magnesium zu bringen. Zu unserem Erstaunen gelang es uns aber auf keine Weise, auch nicht mit angeätztem Magnesium, eine Einwirkung zu erzielen. Dagegen konnten wir, als wir zu einer ätherischen Lösung von Bromchinolin eine Lösung von Aethylmagnesiumbromid zugeben, das Auftreten eines Niederschlages wahrnehmen.

Sodann beabsichtigten wir, nachdem es uns gelungen war, aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, wie ebenfalls bereits kurz angekündigt¹⁾ wurde und demnächst ausführlich beschrieben werden wird, mit magnesiumorganischen Verbindungen eine Reihe von Reactionsproducten zu erhalten, auch auf *p*-Dimethylaminobenzonitril die Grignard'schen Verbindungen einwirken zu lassen, um so zu *p*-Dimethylaminoacetophenon und seinen Homologen zu gelangen, die bisher nicht leicht zugänglich sind. In der That beobachten wir auch beim Zusammenbringen der Componenten das Auftreten eines Niederschlages, bei dessen Zersetzung wir indessen nur das Ausgangsmaterial, Dimethylaminobenzonitril, wieder erhielten: die Cyangruppe war also nicht in der von Blaise²⁾ angegebenen Weise in Reaction getreten.

Die weitere Untersuchung ergab, dass das Misslingen unserer beiden Versuchsreihen auf ein und dieselbe Ursache zurückzuführen ist. Es stellte sich nämlich heraus, dass tertiäre Amine mit magnesiumorganischen Verbindungen zu in Aether meist unlöslichen Körpern zusammentreten, deren Bildung das Eintreten einer anderen Reaction verhindert.

Diese Thatsache bildet eine Bestätigung der Ansicht, welche W. Tschelinzeff³⁾ bereits ausgesprochen hat, dass nämlich tertiäre Amine in der Grignard'schen Reaction den Aether ersetzen können. Grignard⁴⁾ hat ja bekanntlich Verbindungen isoliren können, welche Aether so fest gebunden enthielten, dass letzterer selbst durch Erhitzen auf hohe Temperaturen nicht ausgetrieben werden konnte. Diese Körper sind später als Derivate des vierwerthigen Sauerstoffs angesprochen worden. Die Substanzen, welche wir erhielten, zeichnen sich von den Aetheradditionsproducten, wie bereits erwähnt, dadurch aus, dass sie in abs. Aether unlöslich sind. Sie lassen sich infolgedessen leicht isoliren; die Analyse ergab, dass sie aus einem Molekül Amin und

¹⁾ Diese Berichte 37, 1742 [1904]. ²⁾ Compt. rend. 132, 38; 133, 1217.

³⁾ Diese Berichte 37, 2081 [1904].

⁴⁾ Ann. de l'Univers de Lyon 1, Heft 6, S. 14 [1901].

einem Molekül der magnesiumorganischen Verbindung bestehen, sodass z. B. das Product aus Chinolin und Phenylmagnesiumbromid nach der Formel C_9H_7N , $C_6H_5.Mg.Br$ zusammengesetzt ist.

Der magnesiumorganische Rest ist in diesem Körper recht fest gebunden; so gelingt es beispielsweise nicht, aus der eben genannten Verbindung und Michler'schem Keton Malachitgrün zu gewinnen, das sich ja sonst mit Magnesiumphenylbromid leicht bildet und das beste Erkennungsmittel hierfür darstellt. Aus diesem Grunde möchten wir die isolirte Verbindung nicht für ein einfaches Additionsproduct ansehen, sondern glauben, dass sich der tertiäre Stickstoff im Sinne Vorländer's wie ein ungesättigtes Radical verhält und ebenso metallorganische Reste addirt, wie z. B. die Carbonylgruppe. Demnach hätte das aus Chinolin und Phenylmagnesiumbromid entstandene Product die Formel I mit fünfwerthigem Stickstoff. Sehr fest ist die Bindung in unserem Falle allerdings nicht, denn bei der Zersetzung mit Wasser oder Säuren konnten wir stets nur das angewandte Amin



wieder erhalten. Auch durch Zersetzung mit Jod unter Ausschluss von Feuchtigkeit ist es uns bisher nicht gelungen, zu einem quartären Ammoniumjodid zu gelangen. Diese Spaltungen schliessen es auch aus, dass sich die metallorganische Verbindung etwa an die Doppelbindung $N:CH$ in Chinolin angelagert hätte, in der Weise, wie jüngst Busch¹⁾ Additionen beim Benzylidenanilin beobachtet hat, denn dann hätten sich bei der Zersetzung Derivate des Dihydrochinolins (Formel II) ergeben müssen.

Dass die entstehenden Verbindungen unter Umständen aber doch den magnesiumorganischen Rest in reactionsfähiger Form wieder abgeben können, beweisen die Arbeiten Tschelinceff's: Hier scheint allerdings der Grund der zu sein, dass die Additionsproducte im Ueberschuss des Amins löslich sind. Eine Wanderung des Complexes $R.Mg.Br$ von dem Stickstoffatom an die reactionsfähigere Aldehydgruppe muss wohl auch beim Dimethylaminobenzaldehyd angenommen werden. Die Reactionsfähigkeit des Bromdimethylanilins endlich dürfte auf die abgeschwächte Basicität der $N(CH_3)_2$ -Gruppe zurückzuführen sein.

Wir haben das Auftreten solcher Additionsproducte bisher beim Chinolin, Pyridin und Dimethylanilin beobachtet, von denen besonders das Erste eingehend untersucht wurde. Andere Amine werden wir später in dieser Richtung prüfen.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2691 [1904].

Experimentelles.

Chinolin und Phenylmagnesiumbromid.

• Zu einer Lösung von 1.4 g Magnesium und 10 g Brombenzol in 30 ccm absolutem Aether wurden 4 g Chinolin, mit absolutem Aether verdünnt, tropfenweise zugegeben. Jeder einfallende Tropfen brachte eine milchige Trübung hervor. Das Reactionsproduct schied sich hierbei als zähes, dunkles Oel am Boden ab. Nach längerem anhaltendem Reiben unter Kühlung zerfällt das Oel in ein grauweisses, sich gut absetzendes, feines Pulver, das an der Luft leicht gelb wird und sich durch Feuchtigkeit sehr leicht zersetzt.

Zur Analyse wurde das Reactionsproduct jedesmal frisch dargestellt, der überstehende Aether abgossen und 3—4 Mal mit absolutem Aether gewaschen. Die Analysen mussten wegen der Zersetzlichkeit der Substanz mit besonderen Vorsichtsmaassregeln angestellt werden, wenn einigermaassen brauchbare Zahlen erhalten werden sollten. So wurde das Pulver z. B. auf Thonplatten, die vorher durch Erhitzen getrocknet und im Exsiccator erkaltet waren, getrocknet und die Feuchtigkeit bei allen Operationen bis zur Wägung möglichst ausgeschlossen.

Die Brombestimmung wurde in der Weise durchgeführt, dass die abgewogene Menge in einem Becherglas mit 96-procentigem Alkohol übergossen wurde; dann setzten wir Wasser (gleiches Volumen) und schliesslich verdünnte Salpetersäure bis zur völligen Lösung hinzu. Alsdann wurde mit Silbernitrat in üblicher Weise gefällt. Das Magnesium wurde durch Glühen der Substanz, zum Schluss nach Zusatz von concentrirter Salpetersäure bestimmt. Die gefundenen Resultate stimmen mit der angegebenen Formel annähernd überein; nur beim Kohlenstoff ist eine erhebliche Differenz, die wohl durch Zurückhalten von Kohlensäure durch Magnesia verursacht ist.

0.3202 g Sbst.: 0.6651 g CO_2 , 0.1229 g H_2O . — 0.1465 g Sbst.: 0.0205 g MgO . — 0.2573 g Sbst.: 0.1548 g AgBr . — 0.1842 g Sbst.: 6.6 ccm N (26°, 762 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NBrMg}$. Ber. C 58.00, H 3.87, N 4.52, Br 25.76, Mg 7.85.
Gef. • 56.63, » 4.26, » 4.00, » 25.60, » 8.45.

Chinolin und Aethylmagnesiumbromid.

Beim Eintropfen einer ätherischen Chinolinlösung in die Lösung von 1.4 g Magnesiumband in 8 g Aethylbromid und 30 ccm absolutem Aether färbt sich der Aether roth, während sich ein röthlich-gelbes Pulver abscheidet. Dieses wurde mehrmals mit absolutem Aether nachgewaschen und wie oben angegeben getrocknet. Es ist bedeutend zersetzlicher als das Phenylderivat, daher stimmen die Analysen auch

etwas weniger gut. Es entwickelt z. B. beim Uebergiessen mit absolutem Alkohol sofort Aethan.

0.4570 g Sbst.: 0.3396 g AgBr. — 0.4797 g Sbst.: 0.0735 g MgO. — 0.2353 g Sbst.: 9.2 ccm N (23°, 758 mm).

C₁₁H₁₂NMgBr. Ber. N 5.35, Br 30.47, Mg 9.28.

Gef. » 4.40, » 31.62, » 9.25.

469. Otto Diels und Emil Abderhalden: Zur Kenntniss des Cholesterins.

(II. Mittheilung.)¹⁾.

[Aus dem Kgl. I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 4. August 1904.)

Wie wir vor einiger Zeit mitgetheilt haben²⁾, gelingt es, das Cholesterin durch alkalische Bromlösung zu einer sehr charakteristischen Säure zu oxydiren, der wir damals die Formel C₂₀H₃₂O₃ beigelegt haben. Diese stützte sich in erster Linie auf das Ergebniss mehrerer Molekulargewichtsbestimmungen, die mit dem Aethylester der Säure ausgeführt waren. Sie schien uns besonders plausibel, weil wir in der neuen Säure die doppelte Bindung des Cholesterins nicht mehr nachweisen konnten, sodass die Annahme gerechtfertigt erschien, dass mit der Oxydation gleichzeitig eine Spaltung vor sich gegangen war. Allein bereits in unserer ersten Publication haben wir That-sachen aufgefunden, die mit der angenommenen Formel nicht recht in Einklang zu bringen waren.

Vor allem konnten wir die Function des dritten Sauerstoffatoms der Säure C₂₀H₃₂O₃ nicht feststellen und sprachen daher die Vermuthung aus, dass es zu einer tertiären Hydroxylgruppe gehöre. Weiter gelang uns die Ueberführung der Säure in ein sehr charakteristisches Silbersalz, dessen analytische Werthe die Annahme eines recht complicirten Moleküls nöthig machten. -- Die weitere Beschäftigung mit der erwähnten Säure bestärkte die Zweifel an der Richtigkeit der aufgestellten Formel immer mehr.

Zunächst gelang es trotz vieler darauf verwendeter Mühe nicht, den aus 7 Kohlenstoffatomen zusammengesetzten Rest zu isoliren, der

¹⁾ Die zur Cholesterindarstellung erforderlichen Gallensteine wurden uns von den HHrn. Prof. Bostroem (Giessen), Geh. Rath Prof. Orth (Berlin) und Prof. Langerhans (Berlin) freundlichst zur Verfügung gestellt. Wir erlauben uns, den genannten Herren auch an dieser Stelle herzlich zu danken.

²⁾ Diese Berichte 36, 3177 [1903].