

mit verdünnter Salzsäure gefällt und schließlich mit Ammoniak behandelt werden.

Das Anilinschwarz, nach der Vorschrift IV B dargestellt, gab folgende analytische Resultate<sup>1)</sup>:

0.1635 g Sbst.: 0.4716 g CO<sub>2</sub>, 0.0698 g H<sub>2</sub>O. — 0.1485 g Sbst.: 0.4250 g CO<sub>2</sub>, 0.0622 g H<sub>2</sub>O. — 0.1415 g Sbst.: 0.4044 g CO<sub>2</sub>, 0.0594 g H<sub>2</sub>O. — 0.1528 g Sbst.: 21 ccm N (21°, 755 mm). — 0.1550 g Sbst.: 22 ccm N (22°, 755 mm).

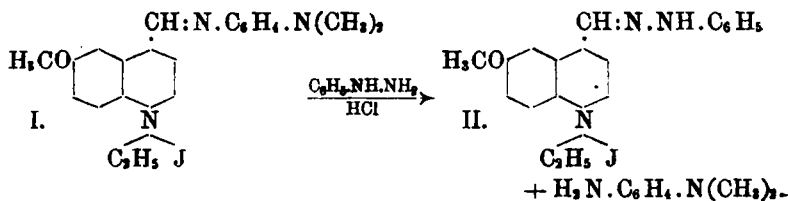
C<sub>26</sub>H<sub>45</sub>N<sub>11</sub>. Ber. C 79.95, H 4.54, N 15.54.  
C<sub>26</sub>H<sub>45</sub>N<sub>11</sub>, H<sub>2</sub>O. • • 78.49, • 4.65, • 15.26.  
Gef. (mittel) • 78.20, • 4.71, • 15.70.

Die Analysen stimmen mithin am besten auf das Monohydrat des Triphenyl-octaphenazin-azoniums.

## 5. Adolf Kaufmann und Louis G. Vallette: Über eine neue Darstellung von Cyclamin-Aldehyden und -Alkoholen. II.<sup>2)</sup>

(Eingegangen am 27. November 1912.)

Die Kondensationsprodukte, die wir durch Kombination der Jodalkylate des Chinaldins und  $\alpha$ -Picolins mit Nitroso-dimethylanilin erhalten haben, spalten sich unter dem Einflusse von Mineralsäuren in *p*-Amino-dimethylanilin und die quaternären Salze von Cyclamin-Aldehyden. Es ist uns bis jetzt jedoch nicht gelungen, in einfacher Weise und mit befriedigender Ausbeute die Reaktionsprodukte aus der wäßrigen Lösung als solche unverändert abzuscheiden und zu trennen. Den Beweis, daß die Reaktion aber wirklich in der durch das Schema versinnbildlichten Weise verlaufen ist, haben wir durch Abscheidung der Aldehyde in Form von Hydrazonen und für das Amino-dimethylanilin durch die Methylenblau-Reaktion erbringen können:



<sup>1)</sup> Korrigiert für 0.8% Cl und 0.2% Asche. <sup>2)</sup> B. 45, 1786 [1912].

So glatt nun auch z. B. die Kondensation des Nitroso-dimethylanilins mit  $\alpha$ -Picolin-jodmethylat erfolgt, von präparativer Bedeutung kann die neue Methode zur Bereitung der für andere Synthesen sehr nötigen Aldehyde erst werden, nachdem es gelungen ist, aus den quaternären Salzen die tertiären Basen zurückzugewinnen. Nun gilt dies nicht für unsere Aldehyde allein, und das für den Alkaloid-Chemiker so äußerst wichtige Problem der Regenerierung der tertiären Base aus ihren Halogenalkylaten ist denn auch verschiedentlich schon bearbeitet worden, ohne daß eine bequeme und rationelle allgemeine Methode bekannt geworden wäre. Decker<sup>1)</sup> hat zwar beobachtet, daß die Salze einiger sogenannten »inerten Basen«, deren Molekül mit negativen Gruppen substituiert ist, in der Wärme so leicht und glatt in ihre Komponenten zerfallen, daß sich direkt eine analytische Methode darauf gründen ließ.

Diese Basen bilden aber eine Ausnahme, und schon Decker erwähnt, daß bei den meisten Substanzen die Spaltungstemperatur doch so liege, daß andere Zersetzungen Platz greifen; ebenfalls würden Körper, die Amino-, Oxy- oder Methoxyl-Gruppen im Kerne enthielten, abnorme Zersetzung erleiden. Erwähnt sei noch, daß A. Pictet<sup>2)</sup> durch Erhitzen von Pyridin- oder Chinolin-chlormethylat mit wäßriger Trimethylamin-Lösung neben dem Trimethylammoniumchlorid Pyridin resp. Chinolin erhalten hat. Auch diese Methode scheint leider nicht durchgehend anwendbar.

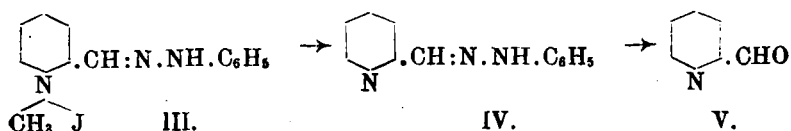
Mit der Darstellung größerer Mengen Cyan-chinolin beschäftigt, ist uns aufgefallen, daß die Trennung des Salzes in Halogenalkyl und Base unter vermindertem Druck quantitativ erfolgt und dieses Resultat bewog uns, die Versuche in dieser Richtung fortzusetzen. Arbeitet man mit der Wasser-Luftpumpe, so sieht man bald, daß auch bei sehr langsamem und vorsichtigem Erhitzen der Substanz der Druck bei der Reaktionstemperatur doch merklich steigt und nicht leicht unter 40 mm gehalten werden kann. Das Halogenalkyl wird also durch die Pumpe nicht rasch genug entfernt und bringt seinen Dampfdruck noch reaktionserschwerend zur Geltung. Das ändert sich aber bereits, wenn das abgespaltene Alkylhalogenid in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage sofort verdichtet wird. Der Druck bleibt dann während der Operation konstant, und es finden in den meisten Fällen keine Nebenreaktionen mehr statt. Insbesondere genügt diese Arbeitsweise vollkommen für die Herstellung auch

<sup>1)</sup> B. 38, 1146 [1905].

<sup>2)</sup> Archives des Soc. phys. et nat. 29, 554 [1910]. — Ch. Z. 1910.

empfindlicherer 4-Cyan-chinoline, wie z. B. des Chininsäurenitrils<sup>1)</sup>. Alle Anstrengungen aber, aus den in der ersten Mitteilung beschriebenen Jodalkylaten der Hydrazone das Jodalkyl zu eliminieren, blieben auch mit dieser Methode erfolglos. Stets trat weitgehende Zersetzung, Bildung von Ammoniak und anderen Basen ein.

Aber hier zeigte sich nun, daß aus dem Jodmethylat des Pyridyl-2-methanal-phenylhydrazons III Jodmethyl abgespalten und in sehr zufriedenstellender Ausbeute die tertiäre Base IV gewonnen werden kann, sobald das quaternäre Salz in sehr hohem Vakuum erwärmt wird:



Wir bedienten uns zu vollständiger Evakuierung des sehr einfachen Apparates stets der von Wohl zuerst angegebenen Methode, die — wie bekannt — auf der Absorption von Luft durch stark gekühlte Blutkohle beruht.

So wurde aus dem Chlormethylate des Pyridyl-2-methanal-phenylhydrazons bis über 80% an tertiärem Hydrazone gewonnen und ebenso gut gelang die Herstellung des homologen Chinolin-Derivats. Die Methode wird wohl auch bei sehr empfindlichen Substanzen noch zum Ziele führen, sei doch daran erinnert, daß Kaufmann und Vonderwahl<sup>2)</sup> auch nur auf diesem Wege einen sehr sensiblen Cyanin-Farbstoff abzubauen vermochten. Derselben Arbeitsweise bedienten sich kürzlich mit größtem Erfolge R. Willstätter und D. Hatt<sup>3)</sup> zum Abbau von quaternären Ammoniumbasen.

Zur Spaltung der Hydrazone in ihre Komponenten möchten wir noch kurz auf eine Methode hinweisen, die gewiß in vielen analogen Fällen zunutze gemacht werden kann. Franz Sachs und R. Kempf<sup>4)</sup> haben das 2,4-Dinitrobenzaldehyd-phenylhydrazon als äußerst schwer — durch konzentrierte Salzsäure usw. überhaupt nicht — spaltbar beschrieben.

Es ist beinahe absolut unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren und eignet sich in hervorragendem Maße zum Nachweis von Phenylhydrazin bezw. Dinitrobenzaldehyd; so geben 10 ccm einer schwach essigsäuren Phenylhydrazinlösung in einer Verdünnung von 1:1000000 mit einer alkoholischen Dinitrobenzaldehyd-Lösung nach einigem Erwärmen noch deutlich wahrnehmbare rote Flöckchen.

<sup>1)</sup> B. 45, 1805 [1912].

<sup>2)</sup> B. 45, 1418 [1912].

<sup>3)</sup> B. 45, 1470 [1912].

<sup>4)</sup> B. 35, 1230 [1902].

Phenylhydrazin läßt sich also dadurch quantitativ aus sauren wäßrigen Lösungen niederschlagen, und in der Tat erhielten wir bei fortgesetztem Erhitzen einer schwach salzsauren Lösung des Pyridyl-2-methanal-phenylhydrazons mit der berechneten Menge 2,4-Dinitrobenzaldehyd die gesuchte Menge des Dinitrobenzaldehyd-hydrazons. In der salzsauren Lösung findet sich dann der freie Amino-aldehyd V vor, der als erster Vertreter der Pyridinaldehyde ein besonderes Interesse verdient.

### Experimentelles.

#### Kondensation von Nitroso-dimethylanilin mit *p*-Methoxy-lepidin.

*p*-Dimethylamino-anil des *p*-Methoxy-chinolyl-4-methanal-jodäthylats (Formel I).

*p*-Methoxy-lepidin (aus Chinin)-addierte bei 3-stündigem Erhitzen im Rohr auf 100° quantitativ ein Molekül Jodäthyl. Das Jodäthylat krystallisiert aus Alkohol bald in gelben, feinen, bald in braunen, festen Nadeln. Beide Formen zersetzen sich bei 177—179°. In verdünnter, wäßriger Lösung besitzt das Salz eine prächtige, blaue Fluorescenz.

0.1606 g Sbst.: 0.2826 g CO<sub>2</sub>, 0.0686 g H<sub>2</sub>O. — 0.1295 g Sbst.: 5.6 ccm N (26.5°, 715 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>NO J. Ber. C 47.6, H 4.9, N 4.3.  
Gef. » 48.0, » 4.8, » 4.6.

Die Kondensation mit Nitroso-dimethylanilin verlief so, wie wir sie früher für die homologen Basen beschrieben haben. Die Komponenten wurden in alkoholischer Lösung in Gegenwart von wenig Piperidin auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung wird sofort blau und nach dem Erkalten scheiden sich prächtige, grünschillernde, feste Säulen ab. An der Luft werden die Krystalle bald mattgrün. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol schmelzen sie bei 214—215°. Die Ausbeute überstieg etwas 80 % der Theorie.

0.1558 g Sbst. (bis zur Gewichtskonstanz gewogen): 0.3130 g CO<sub>2</sub>, 0.0756 g H<sub>2</sub>O. — 0.1327 g Sbst.: 11.7 ccm N (26.5°, 715 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>JO. Ber. C 55.1, H 5.3, N 9.2.  
Gef. » 54.8, » 5.4, » 9.5.

Das Kondensationsprodukt löst sich in heißem Alkohol mit schöner blauer Farbe, die einen schwachen Stich ins Rötliche aufweist. Wasser löst weniger leicht, die Lösung ist carminrot.

Hydrolytische Spaltung der Kondensationsprodukte.  
Jodäthylat des [*p*-Methoxy-chinolyl-4-methanal]-phenyl-  
hydrazons (Formel II).

In salzsäurehaltigem Wasser tritt das Anil sofort in Lösung, indem es in *p*-Amino-dimethylanilin und das Jodäthylat des *p*-Methoxy-chinolyl-4-methanals (Chininaldehyd) gespalten wird. Eine Ausscheidung von Jod — wie bei den 2-Homologen beobachtet worden war und unten beschrieben wird — tritt auch beim Erwärmen hier auffallenderweise nicht ein. Die Farbe der Flüssigkeit ist rein gelb; fügt man Phenylhydrazin zu, so entstehen rasch rote Nadeln des Aldehydhydrazons. Sie wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0.1610 g Sbst.: 0.3142 g CO<sub>2</sub>, 0.0638 g H<sub>2</sub>O. — 0.1300 g Sbst.: 11.6 ccm N (25°, 716 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>JO. Ber. C 52.7, H 4.6, N 9.7.

Gef. » 53.1, » 4.4, » 9.7.

Das Jodäthylat des Chininaldehyd-phenylhydrazons zersetzt sich gegen 248°. Es löst sich in Wasser, leichter in Alkohol.

Das Dimethylamino-anil des Chinolyl-2-methanal-jodäthylates ist bereits in der ersten Mitteilung beschrieben worden. Durch Mineralsäuren wird der Farbstoff ebenfalls sofort hydrolytisch aufgespalten. Bei Gegenwart von Phenylhydrazin wird das eine Hydrolysenprodukt — Chinolyl-2-methanal-jodäthylat — beinahe quantitativ in Form des gut krystallisierenden Hydrazons niedergeschlagen. Wird das Hydrazin jedoch erst nach geraumer Zeit zugefügt, so fällt wenigstens ein kleiner Teil des Aldehyds einer anderen Reaktion zum Opfer. Mit Wasserdampf destilliert, geht dann Jod über<sup>1)</sup>. Gleichzeitig beobachtet man die Bildung eines schwach basischen, in Wasser unlöslichen, in Äther löslichen Öles. Fällt man nun mit Phenylhydrazin, so erhält man zwei Hydrazone, die durch Krystallisation aus Wasser getrennt werden. Das erste, schwerer lösliche ist als Jodäthylat des Chinolyl-2-methanal-phenyl-hydrazons bereits beschrieben. In den Mutterlaugen findet sich ein äußerst leicht lösliches Salz, das aus Alkohol in kleinen, roten Nadelchen anschießt und bei ca. 180° unter Zersetzung schmilzt. Es erwies sich als das Chloräthylat des Hydrazons. Aus der wäßrigen Lösung wird durch Silbernitrat weißes Chlorsilber gefällt.

0.1542 g Sbst.: 0.0751 g AgCl.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 11.5. Gef. Cl 12.0.

<sup>1)</sup> Infolge Bildung von salpetriger Säure (?).

Beim Erhitzen mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure wird die rote Lösung der quaternären Hydrazonsalze vollständig entfärbt; beim Übersättigen mit Alkali wird eine mit Wasserdampf flüchtige, scharf nach Pfeffer riechende, ölige Base abgeschieden. Ebenso konnte Anilin nachgewiesen werden.

Analog bildet sich bei der hydrolytischen Spaltung mit Salzsäure des Jodmethyلاتes des *p*-Dimethylamino-anils von Pyridyl-2-methanal neben dem Jod- auch das Chlormethylat des Aldehyds, das ebenfalls als Hydrazon isoliert wurde. Es schmilzt in seinem Krystallwasser bei ca. 70°, wird dann wieder fest und zersetzt sich vollständig gegen ca. 235°. Es ist identisch mit dem Körper, den man durch doppelte Umsetzung mit Chlorsilber aus dem früher beschriebenen Jodmethylat erhält.

#### Abbau der quaternären Salze in der Wärme im absoluten Vakuum nach Wohl.

Das Jodmethylat des Pyridyl-2-methanal-phenylhydrazons (Formel III) wird vor dem Erhitzen im Vakuum sehr sorgfältig im Dampf-Trockenschranke getrocknet und fein pulverisiert. Das Krystallwasser muß vollständig ausgetrieben sein. Man bringt dann die Substanz (ca. 5 g) in einen Rundkolben von 100 ccm mit weitem Hals und verbindet ihn luftdicht mit einem geräumigen Kugelkühler und weiter mit zwei passenden Gefäßen, die durch flüssige Luft gekühlt werden können. Das erste Gefäß dient zur Aufnahme des während der Reaktion entstehenden Jodmethyls, das zweite ist mit reiner Blutkohle gefüllt und kommuniziert mittels eines Dreiweghahns mit Apparat und Wasserstrahlpumpe. Man evakuiert nun den Apparat mittels der Wasserstrahlpumpe bis auf ca. 12—15 mm Druck, schließt mit dem Dreiweghahn ab und stellt dann in bekannter Weise durch Abkühlen der Blutkohle mit flüssiger Luft das Wohlische Vakuum her. Da zur Verbindung der einzelnen Apparatteile nur Korkstopfen benutzt wurden, die mit feinstem Asbestpulver und Wasserglas gedichtet waren, betrug der gemessene Druck immerhin noch 0.1—0.2 mm. Hierauf erhitzt man das Kölbchen mit Substanz vorsichtig in einem Luftbade. War noch etwas Krystallwasser vorhanden, so gerät das Pulver in eine langsame, kreiselnde Bewegung. Tritt diese ein, so erwärmt man erst höher, wenn sie aufgehört hat. Sobald im oberen Teil des Gefäßes gelbe Krystalle anschießen, wird nur noch mit ganz kleiner Flamme weiter erhitzt.

Das quaternäre Salz spaltet sich schon unter seinem Schmelzpunkte (244°) in seine beiden Komponenten, und die tertiäre Base sublimiert, wenn auch sehr langsam. Die Reaktion ist jedoch rever-

sibel und man findet deshalb auch selbst im Kugelkühler Jodmethylat vor, so daß man den Eindruck gewinnt, als ob auch dieses sublimiert wäre. Schmilzt man die Substanz zusammen, so gerät sie in lebhaftes Sieden, und die Abspaltung ist sehr rasch vollzogen. Es ist aber vorteilhaft, die Temperatur so zu regeln, daß stets nur ein kleiner Teil des Körpers im Schmelzen sich befindet. Auch dann befindet sich nach ca. 30—45 Minuten keine Substanz mehr auf dem Kolbenboden, während die oberen Teile des Apparates mit einer gelben, krystallinischen Schicht überdeckt sind. Im ersten, mit flüssiger Luft gekühlten Gefäße ist nun das abgespaltene Jodmethyl zu einer festen, durch Verunreinigungen schwach gelblich gefärbten Masse erstarrt.

Beim Öffnen des Apparates deutet der merkbare Geruch nach Ammoniak und Picolin darauf hin, daß trotzdem, wenn auch in geringem Maße, weitere Zersetzung des Hydrazons stattgefunden hat.

Zur Reinigung wird es nun vorerst mit wenig warmem Alkohol extrahiert, wobei das regenerierte Jodmethylat in Lösung geht. Der hellgelbe Rückstand wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Es scheiden sich hellgelbe, glänzende Nadeln aus oder bei langsamem Abkühlen große, durchsichtige, glimmerartige Blättchen.

0.0888 g Sbst.: 0.2336 g CO<sub>2</sub>, 0.0464 g H<sub>2</sub>O. — 0.1316 g Sbst.: 25.9 ccm N (21°, 716 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 73.1, H 5.6, N 21.3.

Gef. » 73.3, » 5.8, » 21.5.

Die Ausbeute an reinem Hydrazon schwankt zwischen 60—80 % der Theorie und wird sehr durch die Art des Erhitzens beeinflusst. Der restliche Teil läßt sich fast vollständig als Jodmethylat zurückgewinnen.

Pyridyl-2-methanal-phenylhydrazon (Formel IV) schmilzt bei 180—182°. Es löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und ist fast unlöslich in Wasser. Mit Salzsäure gibt es ein orangegelbes, in hübschen Nadeln krystallisierendes Chlorhydrat. Schmp. 188° unter Zersetzung.

Mit etwas über 80 % Ausbeute wurde das Hydrazon analog noch aus seinem Chlormethylate dargestellt. Vielleicht ist aber dieses bessere Resultat auch zufällig.

In derselben Weise erhält man auch aus dem sorgfältig getrockneten Jodäthylat des Chinolyl-2-methanal-phenylhydrazons das tertiäre Hydrazon. Das rotbraune Sublimat wird durch zweimaliges Ausziehen mit Alkohol vom Jodäthylat getrennt und dann durch Krystallisation gereinigt. Gelbbraune Nadeln oder Blättchen. Die Ausbeute an reiner Base übertraf stets 60 % der Theorie.

0.1636 g Sbst.: 0.4700 g CO<sub>2</sub>, 0.0798 g H<sub>2</sub>O. — 0.1270 g Sbst.: 19 ccm N (20°, 714 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 77.7, H 5.3, N 17.0.

Gef. » 78.3, » 5.5, » 17.1.

Chinolyl-2-methanal-phenylhydrazon schmilzt bei 203—204°; sein in roten Nadeln anschließendes Chlorhydrat bei ca. 237° unter Zersetzung. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas leichter in heißem, fast unlöslich in Wasser und Äther. Es ist bereits von v. Miller und Spady<sup>1)</sup> beschrieben, die den Schmelzpunkt jedoch tiefer, bei 195—198°, gefunden haben.

#### Darstellung der Aldehyde durch Zerlegung der Hydrazone. Pyridyl-2-methanal (Formel V).

Das Phenylhydrazon des Aldehyds wird durch Mineralsäure in der Wärme langsam hydrolytisch in die Komponenten gespalten. Da die Reaktion jedoch auch ebensogut im umgekehrten Sinne verläuft, so krystallisiert beim Erkalten auch stets wieder das Chlorhydrat des Hydrazons aus. Wird aber das entstehende Phenylhydrazin in Form des unlöslichen und nicht spaltbaren Dinitrobenzaldehyd-phenylhydrazons aus der Lösung entfernt, so vollzieht sich die Einwirkung ausschließlich im Sinne der Aufschließung.

5 g Phenylhydrazon wurden in 300 ccm verdünnter Salzsäure unter Erwärmen gelöst und dann mit 5 g Dinitrobenzaldehyd solange erhitzt, bis sich der entstehende rote voluminöse Niederschlag nicht mehr vermehrte. Man läßt nun erkalten, filtriert von dem Dinitrobenzaldehyd-phenylhydrazon ab und entfernt aus der sauren Lösung durch Ausschütteln mit Benzol die letzten Reste des Dinitrobenzaldehyds. Die wäßrige Lösung wird bierauf bei einer Temperatur von 40—50° auf ca. 50 ccm eingeeengt. Sie enthält den gesuchten Picolin-aldehyd.

Pyridyl-2-methanal ist in Wasser sehr leicht löslich, mit Wasserdampf flüchtig und läßt sich aus der salzsauren Lösung durch Neutralisation nicht abscheiden. Übersättigt man mit fester Pottasche bis zur Bildung eines dicken Breis, so kann man den Aldehyd mit Äther extrahieren. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers hinterbleibt er als eine ziemlich dickflüssige, stark riechende Flüssigkeit. Der Geruch erinnert in verdünnterer Lösung an den einer Mischung von Benzaldehyd mit Zimtaldehyd; rein und konzentriert ist er stechend. Die Substanz siedet (nach Methode Siwoloboff) bei 210° (725 mm). Sie gibt die allgemeinen

<sup>1)</sup> B. 18, 3404 [1885].



Carbonylreaktionen. In salzsaurer Lösung bildet sie das oben beschriebene orangegelbe Hydrazon. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht beim schwachen Erwärmen ein prächtiger Silber Spiegel, mit schwach alkalischer Diazobenzol-sulfosäure und Natriumamalgam eine etwas undeutliche Fuchsinfärbung. Fehlingsche Lösung reagiert dagegen nicht.

#### Chinolyl-2-methanal.

Nicht so leicht spaltet sich das Phenylhydrazon des Chinolyl-2-methanals. Es ist notwendig, mit verdünnter Salzsäure in Gegenwart von Dinitrobenzaldehyd unter Druck auf 120—130° zu erhitzen. Die Aufarbeitung erfolgte dann wie bei dem Pyridinderivat. Die salzsaure Lösung des Aldehyds wurde mit Soda neutralisiert, mit Äther erschöpfend ausgezogen und der in Äther verbleibende Rückstand aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält so tafelförmige weiße Krystalle. Sie schmelzen bei 70—71°, also genau wie der von Miller und Spady durch Oxydation von Chinolin-acrylsäure erhaltene Chinolin-2-aldehyd. Auch dieser Körper gibt die oben zitierten Aldehyd-Reaktionen.

Genf, Universitätslaboratorium.

#### 6. Adolf Kaufmann, Max Kunkler und Heinrich Peyer: Über 4-Chinolyl-Ketone. II.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 30. November 1912.)

Sofern nicht die intakte »zweite Hälfte« des Moleküls — der Chinuclidin-Kern mit der Vinylgruppe — den wesentlichsten Einfluß auf die physiologischen Wirkungen der China-Alkaloide allein auszuüben vermag, darf gestützt auf unsere heutigen Kenntnisse über chemische Struktur und physiologische Eigenschaften als wahrscheinlich hingestellt werden, daß Körper mit chinin-ähnlichem Charakter durch die Kombination der folgenden Atomgruppen erhalten werden können.

1. Das Alkoxyl in der 6-Stellung des Chinolins;
2. die sekundäre, am asymmetrischen  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der Seitenkette sitzende Alkohol-Gruppe;
3. den Stickstoff in der  $\beta$ -Stellung der Seitenkette.

<sup>1)</sup> B. 45, 3090 [1912].