

Fügt man zu einer Lösung von Biphenylen-triphenyl-äthyl eine Chlor-Lösung in Chloroform, so entfärbt sich die Flüssigkeit augenblicklich, zweifellos unter Bildung des entsprechenden Chlor-äthans, denn die Flüssigkeit nimmt beim Schütteln mit Kupferpulver die ursprüngliche Farbe wieder an. Gegen Feuchtigkeit ist dieses Biphenylen-triphenyl-chlor-äthan ebenso sehr empfindlich, wie das Pentaphenyl-chlor-äthan. Es dissoziiert im Sonnenlicht bei Zimmertemperatur in Chlor und das freie, stark gefärbte Biphenylen-triphenyl-äthyl; beim Aufbewahren einer solchen dissozierten Lösung im Dunkeln wird es regeneriert.

1. 0.3514 g Sbst. gaben in 20 ccm Benzol eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0.275°.

2. 0.6968 g Sbst. gaben in 20 ccm Benzol eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0.542°.

$C_{39}H_{23}$ . Mol.-Gew. Ber. 407. (Ref. 391, 395.

---

**258. F. Boedecker und H. Volk: Zur Kenntnis ungesättigter Gallensäuren, III. Abhandlung: Über die Beziehungen der Apo-cholsäure, Dioxy-cholensäure (Schmp. 260°) und Cholsäure zur Desoxy-cholsäure.**

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. J. D. Riedel A.-G.)

(Eingegangen am 2. Juni 1922.)

Wie früher<sup>1)</sup> berichtet wurde, entstehen bei der Behandlung der Cholsäure mit wasserabspaltenden Mitteln im wesentlichen 2 kristallisierte ungesättigte Säuren  $C_{24}H_{38}O_4$ , die Apo-cholsäure und die Dioxy-cholensäure, Schmp. 260°. Die erstere bildet, ähnlich wie die Desoxy-cholsäure, mit zahlreichen organischen Substanzen den Choleinsäuren analoge Additionsprodukte. Aus diesem Verhalten der Apo-cholsäure wurde geschlossen, daß sie in nächster Beziehung zur Desoxy-cholsäure stehen und wahrscheinlich die beiden Hydroxyle an der gleichen Stelle enthalten müsse wie die Desoxy-cholsäure. Ein Beweis für diese Auffassung war zunächst nicht zu erbringen, da die Hydrierung der Apo-cholsäure nicht gelingen wollte.

Die weitere Untersuchung der Apo-cholsäure hat nun gezeigt, daß sie beim Abbau mit Brom in einer Ausbeute von etwa 40 % in eine ausgezeichnet krystallisierende Dioxy-choladiensäure vom Schmp. 247° übergeht, die nicht mehr befähigt ist, den Choleinsäuren

---

<sup>1)</sup> Fr. Boedecker, B. 53, 1852 [1920]. Fr. Boedecker und H. Volk, B. 51, 2489 [1921].

entsprechende Additionsverbindungen zu bilden, trotzdem sie der Apo-cholsäure nahe verwandt ist. Sie ist hydrierbar, nimmt jedoch nur 1 Mol. Wasserstoff auf und geht dabei in eine ungesättigte Säure über, die der Apo-cholsäure in allen Eigenschaften mit Ausnahme der optischen gleicht. Wir können aus diesem Verhalten schließen, daß die eine nicht hydrierbare Doppelbindung der Dioxy-choladiensäure identisch ist mit der Doppelbindung der Apo-cholsäure.

Da die Dioxy-cholensäure, Schmp. 260°, keine Choleinsäuren zu bilden vermag und in bezug auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften bedeutende Unterschiede zwischen Apo-cholsäure und Dioxy-cholensäure, Schmp. 260°, bestehen, hatten wir angenommen, daß im Falle der Dioxy-cholensäure ein anderes Hydroxyl an der Wasserabspaltung beteiligt sei als bei der Bildung der Apo-cholsäure. Diese Annahme hat sich als nicht richtig erwiesen. Unterwirft man Dioxy-cholensäure unter den gleichen Bedingungen wie Apo-cholsäure dem Abbau mit Brom, so entsteht in noch höherer Ausbeute als aus Apo-cholsäure (mindestens 60%) gleichfalls Dioxy-choladiensäure vom Schmp. 247°. Damit ist die Dioxy-choladiensäure zum Bindeglied zwischen Apo-cholsäure und Dioxy-cholensäure, Schmp. 260°, geworden, und es besteht kein Zweifel mehr, daß diese beiden Säuren aus Cholsäure durch Abspaltung des gleichen Hydroxyls entstehen. Sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Konstitution nur durch verschiedene Lagerung der ungesättigten Bindungen. Es war also wahrscheinlich, daß auch die Dioxy-cholensäure, Schmp. 260°, ebenso wie die Apo-cholsäure, eine ungesättigte Desoxy-cholsäure sei.

Die von uns durchgeführte Hydrierung der Dioxy-cholensäure, Schmp. 260°, hat diese Annahme bestätigt. Diese Säure nimmt leicht 1 Mol. Wasserstoff auf und geht dabei quantitativ in Desoxy-cholsäure über, die mit der natürlich vorkommenden vollkommen identisch ist. Es stehen also die beiden in der Apo-cholsäure und Dioxy-cholensäure, Schmp. 260°, enthaltenen Hydroxylgruppen an der gleichen Stelle wie die Hydroxyle der Desoxy-cholsäure. Gleichzeitig ist erstmalig der direkte Beweis erbracht worden, daß zwei Hydroxyle der Cholsäure mit den beiden Hydroxylen der Desoxy-cholsäure identisch sind, dadurch, daß Cholsäure durch Abspaltung von 1 Mol. H<sub>2</sub>O und Addition von 2H in Desoxy-cholsäure übergeht.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die aus Dioxy-cholensäure, Schmp. 260°, durch Hydrierung entstehende Dioxy-cholensäure mit der natürlich vorkommenden auch optisch identisch ist, nehmen wir als wahrscheinlich an, daß bei der Bildung der Dioxy-cholensäure, Schmp. 260°, durch Abspaltung von Wasser aus Cholsäure kein

asymmetrisches C-Atom der Desoxy-cholsäure in Mitleidenschaft gezogen wird. Die Doppelbindung der Dioxy-cholensäure liegt also wahrscheinlich zwischen zwei sekundären C-Atomen.

Wir haben also folgende Übergänge festgestellt:

Apo-cholsäure,  $C_{24}H_{38}O_4$

Schmp. 173°

$\xrightarrow{-H_2O}$

Cholsäure,  $C_{24}H_{40}O_5$

$\xrightarrow{-H_2O}$

Dioxy-cholensäure,  $C_{24}H_{38}O_4$   $\xrightarrow{\pm H_2}$  Desoxy-cholsäure  $C_{24}H_{40}O_4$   
Schmp. 260°.

$\xrightarrow{+Br_2}$   $\xrightarrow{2HBr}$

Dioxy-choladiensäure,  
 $C_{24}H_{36}O_4$ , Schmp. 247°

$\xrightarrow{+Br_2}$   $\xrightarrow{2HBr}$

$\xrightarrow{-Br_2}$

### Beschreibung der Versuche.

Dioxy-choladiensäure,  $C_{24}H_{36}O_4$ ,

durch Bromieren von Apo-cholsäure und Abspalten von Bromwasserstoff.

30 g Eisessig-Apo-cholsäure werden in 250 ccm Methylalkohol gelöst. Unter Rühren läßt man bei einer Temperatur von  $-10^\circ$  eine Auflösung von 3.6 ccm Brom in 50 ccm Methylalkohol langsam zutropfen. Anfänglich wird jeder Tropfen sofort entfärbt. Nachdem die gesamte Bromlösung zugelaufen ist, zeigt das Reaktionsgemisch einen schwach gelben Farbenton. Beim Eingießen in Eiswasser scheidet sich das Reaktionsprodukt als gelbes, weiches Harz ab.

Läßt man das Harz längere Zeit unter Wasser liegen und knetet es ab und zu mit frischem Wasser durch, so zerfällt es allmählich zu einem Pulver und läßt sich absaugen, auswaschen und trocknen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum ist es in Alkohol, Aceton und Benzol löslich. Es enthält nur noch Spuren von Brom. Dagegen ist die wäßrige Lösung stark bromwasserstoffhaltig. Durch Titration konnte festgestellt werden, daß das gesamte Brom als Bromwasserstoff vorhanden war.

Löst man das Harz in Äther, so lassen sich der Lösung mit verdünnter wäßriger Soda nur geringe Mengen einer Säure entziehen. Durch den Bromwasserstoff in methylalkoholischer Lösung hat also eine weitgehende Veresterung stattgefunden.

Das Harz wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Verdunsten des Alkohols verdünnt man mit Wasser und fällt die Säure mit verd. Salzsäure in der Kälte aus. Nach kurzem Digerieren bei ca.  $30-40^\circ$  flockt die Säure zusammen

und setzt sich als sandiger Niederschlag ab. Das getrocknete Rohprodukt ist in Alkohol und Aceton ziemlich löslich und verschmiert in Äther und Essigäther. Erwärmst man es jedoch mit der 6-fachen Menge 60-proz. Essigsäure, so tritt zunächst Lösung ein, aber schon in der Wärme beginnt die Krystallisation. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird abgesaugt und mit verd. Essigsäure gewaschen. Ausbeute 14—16 g.

Zur weiteren Reinigung löst man die Säure in 100 ccm Alkohol durch Zusatz von etwas Ammoniak oder Lauge und säuert in der Wärme mit Essigsäure schwach an. Beim Erkalten krystallisiert die Säure in kurzen, mit einander verwachsenen Stäbchen aus. Durch Wiederholung dieser Operation bringt man sie auf den richtigen Schmp. 245—247° (unter schwacher Bläschenbildung). Das Rohprodukt kann auch, jedoch mit größeren Substanzverlusten, durch häufigeres Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt werden.

Die Säure ist in Essigsäure und Alkohol schwer, in Äther, Benzol und den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum löslich. In soda-alkalischer Lösung reagiert sie gegen Permanganat stark ungesättigt; eine Suspension der Säure in Methylalkohol entfärbt Brom sofort.

Im Hochvakuum bei 100° bleibt die Säure gewichtskonstant.

0.1481 g Sbst.: 0.4006 g CO<sub>2</sub>, 0.1257 g H<sub>2</sub>O. — 0.1567 g Sbst.: 0.4269 g CO<sub>2</sub>, 0.1358 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.17, H 9.35.  
Gef. > 73.80, 74.30, > 9.50, 9.69.

Die Titration der Säure in alkoholischer Lösung mit wässriger Lauge lieferte stets zu niedrige Werte; jedoch bei Verwendung rein alkoholischer Lauge wurden stimmende Äquivalentzahlen gefunden.

0.2829 g Sbst. verbrauchten 7.29 ccm  $\frac{1}{10}$ -alkohol. Lauge. — 0.2789 g Sbst. verbrauchten 7.11 ccm  $\frac{1}{10}$ -alkohol. Lauge.

C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>. Äq. Ber. 388. Gef. 388, 391.7.

Spez. Drehung 0.1008 g Sbst. zu 25 ccm absol. Alkohol;  $l = 2.2$  dm;

$\alpha = + 0.179^\circ$   $[\alpha]_D^{18} = + 20.3^\circ$ .

### Dioxy-choladiensäure, C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>,

durch Bromieren von Dioxy-cholensäure, Schmp. 260°, und Abspalten von Bromwasserstoff.

Man verfährt ganz analog der Darstellung aus Apo-cholsäure. Statt einer Lösung der Säure verwendet man eine Suspension der Säure in Methylalkohol. Wenn die auf 1 Mol. Brom berechnete Menge Bromlösung zugelaufen ist, ist vollständige Lösung der Säure eingetreten. Auch hier wird das Brom schon beim Eingießen der

methylalkoholischen Lösung in Eiswasser vollständig als Bromwasserstoff abgespalten, wie sich durch Titration des Eiswassers feststellen ließ. Die Ausbeuten sind wesentlich besser als bei der Darstellung aus Apo-cholsäure. 10 g Dioxy-cholensäure, Schmp. 260°, lieferten 6 g reine Säure.

0.3117 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 8.01 ccm  $\text{NaOH}$ -alkohol. Lauge.



Spez. Drehung 0.1006 g Sbst. zu 25 ccm absol. Alkohol;  $l = 2.2 \text{ dm}$ ;

$$\alpha = +0.173^{\circ} \quad [\alpha]_D^{20} = +19.6^{\circ}.$$

#### Salze und Methylester der Dioxy-choladiensäure.

Die Alkalosalze sind in Wasser und Alkohol löslich. Magnesium- und Bariumchlorid fällen aus nicht zu verdünnten Lösungen der Alkalosalze in der Kälte die Erdalkalosalze als ölige Niederschläge. Durch Kochen werden beide krystallinisch. Das Bariumsalz ist in heißem Wasser etwas löslich. Beim Erkalten krystallisiert es in krystallwasserhaltigen, kurzen, sternförmig verwachsenen Nadelchen wieder aus.

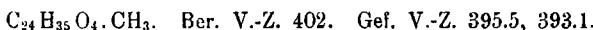
Das Silbersalz läßt sich krystallinisch erhalten, wenn man die Säure in der berechneten Menge alkohol. Lauge (ca.  $1/20 \text{ n.}$ ) löst, in der Wärme mit der notwendigen Menge  $\text{NaOH}$ -Lösung versetzt und mit dem gleichen Volumen an warmem Wasser verdünnt. Das Silbersalz bildet feine Nadelchen, die mit verd. Alkohol, Alkohol und zuletzt mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden.

0.1522 g Sbst.: 0.0328 g Ag. — 0.1507 g Sbst.: 0.0327 g Ag.  
 $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{Ag. Ber. Ag 21.78. Gef. Ag 21.55, 21.70.}$

Der Methylester ließ sich durch Sättigen einer Suspension der Säure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff nicht erhalten. Es trat wohl Lösung und Veresterung ein, aber das Veresterungsprodukt war nicht zum Krystallisieren zu bringen; auch ließ sich aus demselben durch Verseifen die Säure nicht wieder regenerieren.

Die Veresterung mit Diazo-methan führte zum Ziel: 3 g Säure wurden in die aus 4 g Nitroso-methyl-urethan hergestellte ätherische Lösung von Diazo-methan eingetragen. Die Säure löste sich unter langsamer Stickstoff-Entwicklung beim Schütteln nach mehreren Stunden auf, und die gelbe Farbe des Äthers verschwand. Von einer geringen Menge unangegriffener Säure wurde abfiltriert, der Äther mit verd. Soda-Lösung und Wasser gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers blieb der Ester als krystallinische Masse zurück. Er ist in Methylalkohol sehr leicht löslich. Der rohe Ester wurde mit wenig getrocknetem Äther angerieben, abgesaugt, mit etwas Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt ist nicht ganz scharf; der Ester sinteret bei 79° und schmilzt bei 85°. Die aus ihm durch Verseifung wiedergewonnene Säure schmolz bei 246—247°.

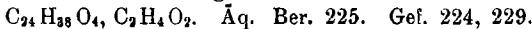
Verseifungszahl: 1. 0.2128 g Ester wurden  $\frac{3}{4}$  Stdn. mit 10 ccm Alkohol + 11.09 ccm alkohol. Lauge ( $\text{NaOH}$ ) am Rückflußkühler gekocht; zum Zurücktitrieren der überschüssigen Lauge waren 5.71 ccm  $\text{NaOH}$ -alkohol. Salzsäure erforderlich; somit 5.38 ccm  $\text{NaOH}$ -Lauge zur Verseifung verbraucht. — 2. 0.2206 g Ester; vorgelegt 11.04 ccm  $\text{NaOH}$ -alkohol. Lauge; zurücktitriert mit 5.43 ccm  $\text{NaOH}$ -alkohol. Salzsäure; zur Verseifung verbraucht 5.61 ccm  $\text{NaOH}$ -Lauge.



### Reduktion der Dioxy-choladiensäure:

4.6 g Dioxy-choladiensäure wurden mit 1 g Palladium-Schwarz in 30 ccm Eisessig suspendiert und bei einem Überdruck von ca.  $\frac{3}{4}$  Atm. im Schüttelapparat mit Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoff-Aufnahme erfolgt zuerst schnell, verlangsamt sich aber bald und kommt erst nach ca. 20-stündigem Schütteln zum Stillstand. Die Gesamt-Wasserstoff-aufnahme betrug 284 ccm; die Theorie für die Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff verlangt 280 ccm. Durch gelindes Erwärmen wurden die suspendierten Krystalle in Lösung gebracht und diese vom Palladium abfiltriert. Beim Erkalten krystallisiert das Hydrierungsprodukt aus. Es zeigt alle Eigenschaften der gewöhnlichen Eisessig-Apo-cholsäure, d. h., der Schmelzpunkt ist auch nach dem Umkristallisieren unscharf, die soda-alkalische Lösung reagiert stark ungesättigt. In Alkohol ist die Säure leicht, in Äther und Aceton schwer löslich usf.

0.2321 g Sbst., in Alkohol gelöst, verbrauchten zur Neutralisation 10.35 ccm  $\text{NaOH}$ -Lauge. — 0.2397 g Sbst., in Alkohol gelöst, verbrauchten zur Neutralisation 10.46 ccm  $\text{NaOH}$ -Lauge.



Die aus der Eisessig-Verbindung hergestellte freie Säure kristallisiert in feinen Nadeln vom Schmp. 171—173° (Schmp. der Apo-cholsäure 173—174°).

0.1321 g Sbst., in Alkohol gelöst, verbrauchten zur Neutralisation 3.39 ccm  $\text{NaOH}$ -Lauge.



Die Xylol-Verbindung kristallisiert in wolligen Nadeln aus der mit Xylol versetzten alkoholischen Lösung der Eisessig-Verbindung und schmolz bei 170° (Schmp. der Xylol-Apo-cholsäure 171—172°).

Die Campher-Additionsverbindung kristallisiert ebenfalls in Nadelchen, Schmp. 176° (Misch-Schmelzpunkt mit Campher-Apo-cholsäure 176—177°).

0.2749 g<sup>1)</sup> Sbst., in Alkohol gelöst, verbrauchten 5.19 ccm  $\text{NaOH}$ -Lauge.



<sup>1)</sup> Erhalten durch Reduktion von Dioxy-choladiensäure aus Apo-cholsäure.

0.2501 g<sup>1)</sup> Sbst., in Alkohol gelöst, verbrauchten 4.72 ccm  $\eta_{10}$ -Lauge.  
 $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ . Ber. 4.62 ccm  $\eta_{10}$ -Lauge.

Durch Veresterung mit Salzsäure in methylalkoholischer Lösung wurde der Methylester gewonnen, der, aus Methylalkohol umkristallisiert, bei 81—83° schmolz. Mit aus Holzgeist umkristallisiertem Apo-cholsäure-methylester keine Schmelzpunkt-Depression. Aus 75-proz. Essigsäure kristallisierte er in schönen Prismen vom Schmp. 87—89°. Misch-Schmelzpunkt mit dem entsprechenden Apo-cholsäure-methylester 86—88°.

Der einzige bisher aufgefundene Unterschied der Säure gegenüber Apo-cholsäure besteht in der spez. Drehung.

0.4202 g Eisessig-Vbdg.<sup>2)</sup>, gelöst zu 20 ccm absol. Alkohol:  $\alpha = + 2.584^\circ$ ;  $l = 2.2$  dm;  $t = 18^\circ$ . — 0.3707 g Eisessig-Vbdg.<sup>3)</sup>, gelöst zu 20 ccm absol. Alkohol:  $\alpha = + 2.122^\circ$ ;  $l = 2.2$  dm;  $t = 21^\circ$ .

$$[\alpha]_D^{18} = + 55.9^\circ; [\alpha]_D^{21} = + 52.04^\circ,$$

während bei einer ähnlichen Konzentration bei Eisessig-Apo-cholsäure der Wert  $[\alpha]_D^{20} = + 45.35^\circ$  gefunden wurde.

Die aus der Säure durch Bromierung und Abspalten von Bromwasserstoff hergestellte Dioxy-choladiensäure zeigte bis auf die spez. Drehung auch die gleichen Eigenschaften wie die aus Apo-cholsäure gewonnene Säure, äußerlich gleiche Krystallform und gleiche Löslichkeitsverhältnisse. Schmp. nach zweimaligem Umkristallisieren 244°.

0.1004 g Sbst., gelöst zu 20 ccm absol. Alkohol:  $\alpha = - 0.011^\circ$ ;  $l = 2.2$  dm,  $[\alpha]_D^{16} = - 1.0^\circ$ .

#### Reduktion der Dioxy-cholensäure, Schmp. 260°.

5.5 g über ihren Methylester gereinigte Dioxy-cholensäure wurden mit 1 g Palladium-Schwarz in 30 ccm Eisessig suspendiert und bei einem Überdruck von ca.  $\frac{3}{4}$  Atm. im Schüttelapparat mit Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoff-Aufnahme setzte zuerst recht lebhaft ein, war aber erst nach 14-stündigem Schütteln beendet. Die Aufnahme betrug ca. 340 ccm, die Theorie verlangt für 1 Mol. Wasserstoff 330 ccm. Der Inhalt der Schüttelbirne wurde bis zur Lösung der suspendierten Kräckchen erwärmt und vom Palladium abfiltriert. Beim Erkalten krystallisiert die Eisessig-Desoxy-cholsäure aus. Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren 144°; in soda-alkalischer

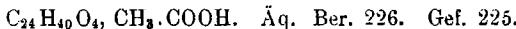
<sup>1)</sup> Erhalten durch Reduktion von Dioxy-choladiensäure aus Dioxy-cholensäure, Schmp. 260°.

<sup>2)</sup> Erhalten durch Reduktion von Dioxy-choladiensäure aus Apo-cholsäure.

<sup>3)</sup> Erhalten durch Reduktion von Dioxy-choladiensäure aus Dioxy-cholensäure, Schmp. 260°.

Lösung reagiert sie in der Kälte gegenüber Permanganat gesättigt. Sie zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie natürliche Eisessig-Desoxycholsäure.

0.2086 g, in Alkohol gelöst, verbrauchten bei der Titration 9.27 ccm  $\frac{1}{10}$ -Lauge.



Zur weiteren Identifizierung wurde aus ihr die von Wieland<sup>1)</sup> beschriebene, prachtvoll krystallisierende Diformylverbindung hergestellt. Sie schmolz nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol bei 193°. Eine Schmelzpunkt-Depression mit Diformyl-desoxycholsäure trat nicht ein.

Die Bestimmung der spez. Drehung ergab bei einer Konzentration 2.0020 g Sbst, gelöst zu 100 cem absol. Alkohol, im 2.2 dm-Rohr, eine Ablenkung von  $\alpha = +4.680^\circ$  [ $\alpha_D^{18} = +106.2^\circ$ ].

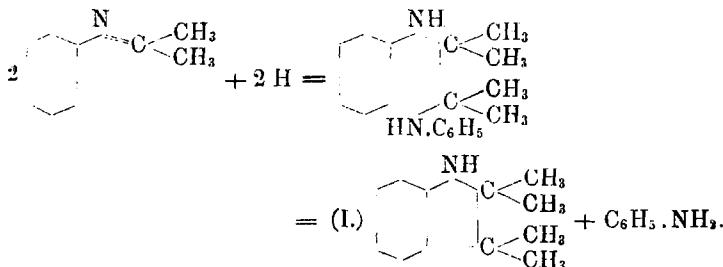
Aus natürlicher Desoxy-cholsäure hergestellte Diformylverbindung ergab: 2.0015 g Sbst., gelöst zu 100 ccm absol. Alkohol;  $\ell = 2.2$  dm;  $\alpha = +4.671^{\circ}$  [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +106.1°.

259. E. Knövenagel †: Zur Kenntnis der Keton-anile,  
IV Mitteilung<sup>2)</sup>: Über Reduktionsprodukte von Keton-anilen.

(Bearbeitet von Emil Krauch; veröffentlicht von H. Bähr.)

(Eingegangen am 7. Juni 1922.)

Die Reduktion von Aceton-anil mit Natrium und Alkohol führte zu dem 2.2.3.3-Tetramethyl-indolin,  $C_{12}H_{17}N$ , unter Ab-spaltung von Anilin:



Die von Bähr beobachtete, unter dem Einfluß von Salzsäure so leicht vor sich gehende Chinolin-Bildung hätte auch ein *Py*-Tetrahydro-2.2.4- (oder -2.4.4-)trimethyl-chinolin (von der gleichen Zusammensetzung  $C_{12} H_{17} N$ ) liefern können, wenn die dort beobachtete Methan-Abspaltung ausblieb. Diese anfangs für die erhaltene Base ins Auge gefaßte Möglichkeit wurde aber zugunsten der Annahme,

<sup>15</sup>) H. 110, 131 (1920).

<sup>2)</sup> III, Mitteil., B. 55, 1929 [1922].