

Mit alkoholischer Salzsäure erhält man das in Alkohol sehr schwer lösliche Dichtorhydrat, das sich bei 290° zersetzt und beim Trocknen im Vakuum schon bei 100° etwas Salzsäure verliert.

0.1328 g Sbst.: 0.0916 g AgCl.

$C_{20}H_{30}O_2N_2Cl_2$. Ber. Cl 17.62. Gef. Cl 17.06.

Aus der Gesamtheit dieser Tatsachen folgt, daß in dem Molekül $C_{20}H_{28}O_2N_2$ zwei aromatisch gebundene sekundäre Stickstoffatome enthalten sind, und da in dem Molekül neben den aromatischen Kernen auch die Äthoxylreste des Phenetidins zweifellos noch vorhanden sind, so bleibt für die Gruppierung am Stickstoff bloß die Möglichkeit einer Beladung des N mit Äthylgruppen übrig, so daß man die Formel $C_{20}H_{28}O_2N_2$ jedenfalls in $(C_2H_5O)_2(C_2H_5.NH)_2C_{12}H_6$, d. h. in $(C_2H_5O)_2(C_2H_5.NH)_2(C_6H_5)_2$ zergliedern muß. Man hat also zwei miteinander verbundene *N*-Äthylphenetidin-Moleküle $[C_2H_5O.C_6H_5.NH.C_2H_5]_2$ vor sich, die wohl entweder nach Art des Formelbildes VI. oder des Formelbildes VIa. verknüpft sein können. Wir werden eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln nicht eher herbeiführen können, als bis uns die katalytische Hydrierung des Phenetidins wieder zufällig eine etwas größere Menge der Substanz in die Hände gespielt haben wird.

416. Julius v. Braun, Adolf Petzold und Jon Seemann: Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen, IV.: Chinolin-Basen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1922.)

Die katalytische Hydrierung des Chinolins ist schon von verschiedenen Seiten durchgeführt worden. Ipatiew¹⁾ erhielt daraus in seinem Druckrohr bei Gegenwart von Nickeloxyd sowohl Tetrahydro- als auch Dekahydro-chinolin, nach der Methode von Sabatier gewann Darzens²⁾ das Tetra-, Sabatier selber in Gemeinschaft mit Murat³⁾ das Dekahydro-chinolin, Skita endlich zeigte gemeinsam mit W. A. Meyer⁴⁾, daß beide Hydrierungsprodukte auch mit Hilfe kolloidalen Platins gewonnen werden können. Die am Chinolin gesammelten Beobachtungen wurden schließlich noch von den drei französischen Chemikern auch auf das 1-Methyl- und 6-Methyl-chinolin ausgedehnt.

¹⁾ B. 41, 991 [1908].

²⁾ C. r. 149, 1001 [1909].

³⁾ C. r. 158, 309 [1914].

⁴⁾ B. 45, 3589 [1912].

Zu einer Anwendung der von Schröter für das Naphthalin ausgearbeiteten Arbeitsmethode¹⁾ auf das Chinolin und seine Derivate wurden wir durch zweierlei Überlegungen veranlaßt. Einmal, weil nach allen bisher vorliegenden Erfahrungen mit größter Wahrscheinlichkeit erwartet werden konnte, daß auch nach diesem Verfahren die Hydrierung glatt erfolgen und zwar, daß sie sich vorwiegend auf den stickstoff-haltigen Kern erstrecken würde, und da hier — im Gegensatz zu den früheren Methoden — die Möglichkeit des Arbeitens in großem Maßstab gegeben war, so öffnete sich die Aussicht, eine Reihe von hydrierten Chinolinbasen viel leichter zugänglich zu machen, als sie bisher waren. Zu dieser Überlegung trat aber noch ein zweiter wichtigerer Gesichtspunkt: es schien uns nicht ausgeschlossen, daß bei der katalytischen Hydrierung des Chinolin-Gebildes ein gewisser, wenn auch kleiner Bruchteil nicht in der Pyridin-, sondern in der Benzol-Hälfte vier Atome Wasserstoff aufnehmen kann, und daß dieser Nebenzweig der Chinolin-Reduktion bisher wegen der kleinen in Arbeit genommenen Mengen der Aufmerksamkeit der Forscher entgangen ist. Diese Basen, mit dem einfachsten *Bz*-Tetrahydro-chinolin (I.) an der Spitze zu fassen, war uns aber besonders erwünscht, nicht nur weil sie einem noch unbekannten Typus der Pyridin-Abkömmlinge darstellen, sondern auch, weil die in den letzten Monaten im hiesigen Institut in Angriff genommene Untersuchung der Urteerbasen es wahrscheinlich gemacht hat, daß sich darin u. a. auch basische Stoffe vom genannten Typus befinden.

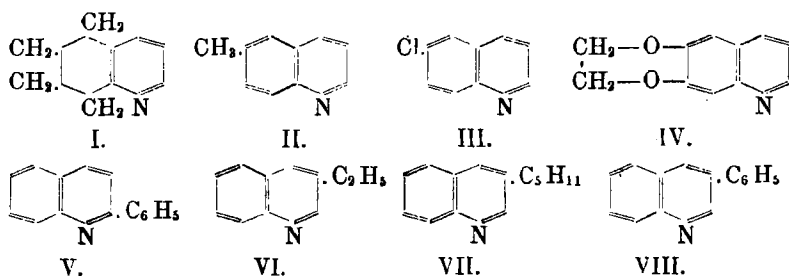
In Bezug auf das Chinolin selber ergaben unsere Versuche zunächst, daß es unter verhältnismäßig gelinden Bedingungen (etwa 20 Atm. Wasserstoff-Druck und 210—215°) restlos in das altbekannte *Py*-Tetrahydro-chinolin übergeführt werden kann, und, da die Reaktion sich schnell abspielt, hat man tatsächlich die Möglichkeit, das Produkt weit einfacher zu gewinnen, als dies bisher der Fall war. Geht man mit der Temperatur in die Gegend von 250° herauf, so ändern sich die Verhältnisse. Wohl bleibt ein großer Teil des Tetrahydro-chinolins bestehen, ein Teil wird aber zum Dekahydro-chinolin reduziert, und ein Teil verwandelt sich in ein Gemisch von tertiären Basen von Pyridin-Charakter, das ziemlich bunt zu sein scheint und das wir trotz zahlreicher Versuche — die namentlich Hr. Dr. Kirschbaum mit unermüdlichem Fleiß ausgeführt hat — noch nicht in

¹⁾ A. 426, 1 [1922]; vergl. auch unsere Abhandlung B. 55, 1680 [1922] und die beiden voranstehenden Mitteilungen.

einigermaßen wohlcharakterisierte Individuen zerlegen konnten; wir wollen daher in der heutigen Abhandlung auf diesen Teil unserer Versuche nicht eingehen.

Ebenso glücklich wie beim Chinolin in Bezug auf den ersten Punkt unserer Überlegung und glücklicher noch in Bezug auf den zweiten waren wir bei Chinolin-Derivaten, von denen wir eine ganze Anzahl — solche die im Benzolkern und solche die im Pyridinkern substituiert sind — in den Kreis der Untersuchung zogen.

Es waren dies die Verbindungen II.—VIII., bei denen sich Folgendes herausstellte. Ist der Benzolkern substituiert, oder trägt der Pyridinkern einen Substituenten in α -Stellung, so verläuft die

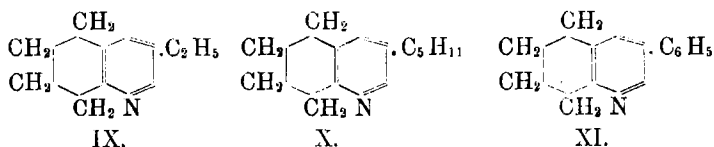


Reduktion in derselben Richtung wie beim Chinolin: man kann die Basen II., III., IV. und V. — und zwar zum Teil bei einer noch viel tieferen Temperatur als das Chinolin selber — mit größter Leichtigkeit und meistens quantitativ in die zugehörigen sekundären Tetrahydro-Abkömmlinge verwandeln, die so, ganz ähnlich der Stammsubstanz, auch in größeren Mengen viel leichter zugänglich werden. Insbesondere gilt das vom Reduktionsprodukt des 6-Chlor-chinolins (III.), das bei der Wasserstoff-Zufuhr mit Hilfe von Metallen und Säuren leicht einen Teil des Halogens verliert und daher nur mühsam in reiner Form isoliert werden kann¹⁾.

Ist aber der Pyridinkern in β (3)-Stellung — wie bei den Basen VI., VII. und VIII. — substituiert, dann zeigt sich, daß der Benzolkern dem Angriff des Wasserstoffs zugänglicher geworden ist. Beim β -Phenyl-chinolin (VIII.) verwandeln sich nur $\frac{2}{3}$ in das sekundäre β -Phenyl-tetrahydrochinolin, während $\frac{1}{3}$ in das isomere tertiäre β -Phenyl-Bz-tetrahydrochinolin (3-Phenyl-5,6-tetramethylen-pyridin) (XI.) übergeht, beim β -Äthyl-chinolin (VI.) beträgt die Menge des in der Benzolhälfte hy-

¹⁾ vergl. J. v. Braun, B. 49, 1101 [1916].

drierten Produktes (IX.) auch etwa 33% und beim β -*n*-Amylchinolin (VII.) steigt sie sogar auf 50% (X.).



Den sicheren Beweis für das Vorliegen der Pyridin-Struktur haben wir auf zwei Wegen erbracht. Die Base X. konnten wir durch Oxydation zur 2,3,5-Pyridin-tricarbonsäure (XII.) abbauen, und die Base IX. konnten wir mit ähnlicher Leichtigkeit, wie das für Pyridinbasen bekannt ist, mit Hilfe von Natrium und Alkohol unter Zufuhr von 6 Atomen Wasserstoff in das β -Phenyl-dekahydrochinolin (XIII.) verwandeln.



Die bisherigen, mehr orientierenden Versuche müssen natürlich an zahlreichen weiteren Beispielen erweitert und vertieft werden. So viel ist aber aus ihnen ersichtlich, daß die von uns angewandte Hydrierungsmethode im Stande sein wird, nicht nur zahlreiche Glieder der Tetrahydro-chinolin-Reihe zugänglich zu machen, sondern auch das Gebiet der Pyridin-Abkömmlinge in unerwarteter Weise zu erweitern.

Beschreibung der Versuche.

Die im Folgenden beschriebenen Reduktionen wurden teils mit den reinen Basen, teils mit ihren Lösungen in indifferenten Mitteln (Tetralin oder Dekalin) ausgeführt; die Resultate sind in beiden Fällen identisch, auch wird die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Aufnahme durch die Verdünnung nicht merklich beeinflußt.

Chinolin.

Die im Handel befindlichen Präparate von synthetischem Chinolin lassen sich zuweilen ohne weitere Reinigung mit Nickelsalzen unter Druck hydrieren, meistens bleibt aber die Reaktion aus. Eine einmalige Reinigung der Base durch das in Alkohol schwer lösliche Sulfat genügt aber immer, um sie für den Wasserstoff aufnahmefähig zu machen. Die Reduktion ge-

lingt meistens schon bei 210—215° und verläuft so schnell, daß z. B. die für 200 g nötige Menge Wasserstoff in 60—70 Min. aufgenommen zu werden pflegt. Sind 4 Atome Wasserstoff aufgenommen, so verlangsamt sich die weitere Aufnahme ganz plötzlich. Das Produkt der Reduktion siedet völlig konstant bei 245° und wurde durch Analyse und Untersuchung der Salze bei etwa 12, in größerem Maßstabe ausgeführten Versuchen als vollkommen reines Tetrahydro-chinolin erkannt. Die Ausbeute ist immer völlig quantitativ.

6-Methyl-chinolin (II.).

Das 6-Methyl-chinolin verschluckt schon bei 120° Wasserstoff, und die Aufnahme von 4 Atomen ist in kurzer Zeit zu Ende. Das Reaktionsprodukt, dessen Menge 90 % der Theorie beträgt, siedet unter 9 mm bei 131—133°, erstarrt sehr schnell und zeigt dann den richtigen Schmp. 37—38°.

0.1102 g Sbst.: 0.1205 g CO₂, 0.1127 g H₂O.
 C₁₀H₁₂N: Ber. C 81.63, H 8.81.
 Gef. » 81.83, » 9.00.

Es wurde noch zur Charakteristik in das kürzlich von dem einen von uns¹⁾ dargestellte quartäre Jodmethylat vom Schmp. 224° verwandelt.

6-Chlor-chinolin (III.).

Das 6-Chlor-chinolin nimmt erst bei 160° Wasserstoff auf, und die Hydrierung verläuft etwas langsamer als beim Chinolin und 6-Methyl-chinolin, immerhin können 50 g innerhalb einer Stunde bequem reduziert werden. Das Reduktionsprodukt siedet unter 18 mm konstant bei 155° und erstarrt zu einer aus weißen, langen Nadeln bestehenden Krystallmasse vom Schmp. 43°.

0.1981 g Sbst.: 0.4705 g CO₂, 0.1067 g H₂O. — 0.2132 g Sbst.: 0.1814 g AgCl.
 C₉H₁₀NCl. Ber. C 64.48, H 5.97, Cl 21.19.
 Gef. » 64.82, » 6.02, » 21.05.

Das Chlorhydrat des 6-Chlor-*Py*-tetrahydrochinolins schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 190°, das in gelben Nadeln krystallisierende Pikrat bei 150°; die Nitrosoverbindung stellt gelbe, glänzende Prismen vom Schmp. 67° dar.

0.1164 g Sbst.: 18.5 ccm N (20°, 750 mm).
 C₉H₉ON₂Cl. Ber. N 14.25. Gef. N 14.53.

¹⁾ B. 49, 509 [1916].

6.7-Äthylendioxy-chinolin¹⁾ (IV.).

Das 6.7-Äthylendioxy-chinolin ist vor kurzem von Sonn und Benirschke²⁾ aus 4-Amino-brenzcatechin nach der Skraup-schen Methode dargestellt worden. Die beiden Forscher haben es auch mit Zinn und Salzsäure reduziert und dabei eine Tetrahydroverbindung erhalten, die aber offenbar noch nicht ganz rein gewesen ist; denn ihr nicht ganz scharfer Schmp. lag auffallend viel tiefer (78°) als der Schmp. des entsprechenden Chinolins (97°), während bei im Benzolkern substituierten Chinolinen in der Regel das Gegenteil zutrifft. Ein etwas anderes Resultat bekommt man in der Tat, wenn man die Äthylendioxy-Verbindung katalytisch reduziert.

Die Aufnahme von Wasserstoff bei diesem Chinolinderivat, dessen Schmp. wir auch etwas höher (bei 102°) fanden, erfolgt bei 180—190° und verläuft sehr schnell, so daß in 1 Stde. 70 g hydriert werden können. Nach dem Erkalten befindet sich im Autoklaven ein fester Körper, der beim Fraktionieren unter 11 mm völlig einheitlich bei 193° übergeht, sehr bald in der Vorlage zu einer schneeweißen Krystallmasse erstarrt und nach dem Umlösen aus Alkohol bei 101° schmilzt. Die Ausbeute, über die Sonn und Benirschke bei ihren Versuchen nichts angeben, erreicht hier 90%.

0.1485 g Sbst.: 0.3748 g CO₂, 0.0884 g H₂O. — 0.1423 g Sbst.: 9.3 ccm N (22°, 750 mm).

C₁₁H₁₃O₂N. Ber. C 69.08, H 6.85, N 7.33.
Gef. » 68.85, » 6.66, » 7.46.

Die so dargestellte Base ist im Gegensatz zur Beschreibung der genannten Autoren gar nicht hygroskopisch, und die Färbung an der Luft tritt nur ganz langsam ein.

Das Pikrat fällt in alkoholischer Lösung fest aus und schmilzt bei 168°.

0.1559 g Sbst.: 18.5 ccm N (21°, 752 mm).

C₁₇H₁₆O₉N₄. Ber. N 13.96, Gef. N 13.64.

Für das Chlorhydrat fanden wir in naher Übereinstimmung mit Sonn und Benirschke, die den Schmp. 201° angeben, 199°.

Die Nitrosoverbindung, die sich — als Beweis für die Reinheit unserer Base — in völlig quantitativer Ausbeute bildet, fällt in saurer Lösung fest aus und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 110°.

0.1536 g Sbst.: 17.25 ccm N (23°, 746 mm).

C₁₁H₁₂O₈N₂. Ber. N 12.73. Gef. N 12.71.

¹⁾ Bearbeitet von Hrn. A. SchultzeiB.

²⁾ B. 54, 1730 [1921].

2-Phenyl-chinolin (V.).

Für das 2-Phenyl-chinolin vom Schmp. 86°, welches leicht aus der 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch Kohlendioxyd-Abspaltung gewonnen werden kann, ermittelten wir 150° als beste Hydrierungstemperatur: 100 g Base werden hierbei in etwa 1½ Stdn. zu dem bereits bekannten¹⁾ flüssigen 2-Phenyl-Py-tetrahydro-chinolin reduziert, dessen Siedetemperatur wir unter 12 mm bei 196—197° fanden und das sich völlig rein erwies.

0.1481 g Sbst.: 0.4717 g CO₂, 0.0973 g H₂O.
 C₁₅H₁₅N. Ber. C 86.13, H 7.18.
 Gef. » 86.31, » 7.30.

Die Ausbeute ist quantitativ.

3-Äthyl-chinolin (VI.).

Für die Darstellung des 3-Äthyl-chinolins fanden wir es am zweckmäßigsten, ganz ähnlich der Darstellung von 3-Methyl-chinolin aus *o*-Amino-benzaldehyd und Propionaldehyd²⁾, *o*-Amino-benzaldehyd und *n*-Butyraldehyd in molekularen Mengen aufeinander einwirken zu lassen, wie denn dieser Weg überhaupt die lange Reihe der nunmehr wichtig gewordenen β -Alkyl-chinoline leicht zugänglich macht³⁾; nur müssen bei jedem einzelnen Aldehyd die besten Bedingungen der Aufeinanderwirkung ermittelt werden. Für den *n*-Butyraldehyd erwies es sich am zweckmäßigsten, 24 Stdn. bei 120—130° zu bleiben. Der Rohrinhalt — eine bräunliche, von Wassertropfen durchsetzte Flüssigkeit — löst sich klar in verd. Säure und liefert nach dem Alkalischemachen, Ausäthern, Trocknen und Abäthern das Äthyl-chinolin als eine bei 135—138° unter 12 mm siedende Flüssigkeit, die sich sofort als analysenrein erweist.

0.1801 g Sbst.: 0.5535 g CO₂, 0.1167 g H₂O.
 C₁₁H₁₁N. Ber. C 83.84, H 7.25.
 Gef. » 84.03, » 7.06.

Das β -Äthyl-chinolin stellt ein fast farbloses, chinolin-ähnlich riechendes Öl dar, von der Dichte $n_4^{20} = 1.0508$, dessen Lichtbrechung $n_D^{18} = 1.6030$ ist. Die Ausbeute beträgt fast 80 %.

Das Chlorhydrat ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und schmilzt bei 173°, das gleichfalls in Alkohol schwer lösliche Pikrat bei 197°, das Jodmethylat bei 191°.

¹⁾ B. 19, 1198 [1886].

²⁾ W. Wislicenus u. Elvert, B. 42, 1114 [1909].

³⁾ vergl. auch weiter unten bei 3-*n*-Anfyl-chinolin.

0.1941 g Sbst.: 0.1522 g AgJ.

$C_{12}H_{14}N$. Ber. J 42.44. Gef. J 42.39.

Die beste Hydrierungstemperatur für das 3-Äthyl-chinolin liegt zwischen 180° und 190°, wo in 1 Stde. etwa 45 g mit einer 4 Atomen entsprechenden Menge Wasserstoff beladen werden können. Nachdem diese Menge verschluckt ist, stockt die weitere Aufnahme.

Das Hydrierungsprodukt zeigt einen recht unscharfen Siedepunkt. Ein kleiner Teil geht unter 14 mm schon von 90—115° über, ein größerer Teil bis 130°, die Hauptmenge von 130—142°. Behandelt man das Öl mit Benzoylchlorid und Alkali und zieht das Produkt mit verd. Säure aus, so zeigt sich, daß ein ganz erheblicher Teil (33 %) von Benzoylchlorid nicht angegriffen wird. Er siedet nach dem Freimachen mit Alkali unter 12 mm bei 125—128° und besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{15}N$.

0.1588 g Sbst.: 0.4731 g CO_2 , 0.1342 g H_2O .

$C_{11}H_{15}N$. Ber. C 81.93, H 9.38.

Gef. » 81.33, » 9.46.

Die Verbindung ist farblos und von nur ganz schwachem Geruch, etwas leichter als Wasser ($d_4^{20} = 0.99218$) und zeigt die Lichtbrechung $n_D^{18} = 1.5311$. Ihre tertiäre Natur ergibt sich aus der Indifferenz gegen Benzoylchlorid, gegen Essigsäure-anhydrid und aus dem Verhalten gegen Methyljodid, von dem nur ein Mol. zur Einwirkung gebracht werden kann.

Das Jodmethylat ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich, schwach gelb gefärbt und schmilzt bei 120°.

0.1567 g Sbst.: 0.1206 g AgJ.

$C_{12}H_{18}N$. Ber. J 41.87. Gef. J 41.65.

Mit Pikrinsäure tritt das 3-Äthyl-5,6-tetramethylen-pyridin (3-Äthyl-*Bz*-tetrahydrochinolin) zu einem aus Alkohol in prachtvollen gelben Krystallen vom Schmp. 158° anschließenden Pikrat zusammen.

Der durch Benzoylchlorid chemisch veränderte Teil des Reduktionsproduktes von 3-Äthyl-chinolin wird aus der Benzoylverbindung durch 3-stündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° in Freiheit gesetzt und destilliert nach dem Trocknen, abgesehen von einem ganz geringfügigen Vorlauf, unter 12 mm im wesentlichen bei 140°. Die Verbindung ist mit der vorhin beschriebenen isomer:

0.1468 g Sbst.: 0.4429 g CO_2 , 0.1224 g H_2O .

$C_{11}H_{15}N$. Ber. C 81.93, H 9.38.

Gef. » 82.31, » 9.33.

unterscheidet sich aber von ihr durch einen mehr chinolin-ähnlichen Geruch, eine etwas größere Dichte ($d_4^{20} = 1.0041$) und Licht-

brechung ($n_D^{19} = 1.5625$) und das Vorhandensein des hydrierten Pyridin-Ringes mit sekundärem Stickstoff; mit salpetriger Säure wird momentan eine in Wasser unlösliche Nitrosoverbindung gebildet, die ein gelbes Öl darstellt und ebenso wenig zum Krystallisieren gebracht werden konnte, wie die vorhin beschriebene Benzoylverbindung. Beim erschöpfenden Methylieren mit Jodmethyl und Alkali erhält man eine in der Wärme klare wäßrige Lösung, aus der sich beim Erkalten ein um zwei Kohlenstoffatome reicheres Jodmethylat in schönen, derben Spießen abscheidet. Die Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 205° .

0.2386 g Sbst.: 0.1764 g AgJ.

$C_{13}H_{20}N$. Ber. J 40.01. Gef. J 39.96.

Das Chlorhydrat des 3-Äthyl-Py-tetrahydrochinolins ist in kaltem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 210° , das gleichfalls in Alkohol nicht leicht lösliche Pikrat zeigt den Schmp. 142° .

3-*n*-Amyl-chinolin (VII.).

Um aus *o*-Amino-benzaldehyd und Önanthol, $CH_3[CH_2]_5CHO$, das 3-*n*-Amyl-chinolin zu gewinnen, fanden wir es am zweckmäßigsten, die Komponenten im molekularen Verhältnis im Rohr 5 Stdn. auf 180° zu erwärmen. Auch hier erhält man ein — von Wassertropfen durchsetztes. — leichtbewegliches, dunkles Öl, das sich fast völlig klar in verd. Salzsäure löst. Man entfernt die geringe Trübung durch Ausäthern, macht alkalisch und erhält in fast 100% Ausbeute das Amyl-chinolin als farblose, recht konstant bei 179° unter 16 mm siedende Flüssigkeit, für die wir $d_4^{17} = 1.0048$ und $n_D^{17} = 1.5715$ fanden.

0.1357 g Sbst.: 0.4189 g CO_2 , 0.1071 g H_2O .

$C_{14}H_{17}N$. Ber. C 84.42, H 8.54.

Gef. » 84.19, » 8.77.

Das Chlorhydrat löst sich leicht in Alkohol und schmilzt bei 174° ; das Pikrat, das auch von Alkohol leicht aufgenommen wird, zeigt den Schmp. 153° , das Jodmethylat endlich ist sehr wenig krystallisationsfreudig und kann nur fest erhalten werden, wenn man seine sehr konzentrierte alkoholische Lösung auf -15° abkühlt. Es ist gelb gefärbt und schmilzt bei 69° .

0.1434 g Sbst.: 0.0983 g AgJ.

$C_{15}H_{20}N$. Ber. J 37.20. Gef. J 37.05.

Für die Hydrierung des 3-*n*-Amyl-chinolins muß man wie bei der 3-Äthyl-Verbindung zwischen 180° und 190° bleiben, wo die Wasserstoff-Aufnahme mit einer ähnlichen Geschwindigkeit verläuft. Auch hier zeigt das Reaktionsprodukt keinen einheitlichen Sdp.:

es geht unter 13 mm, abgesehen von einer Spur Vorlauf, zwischen 160° und 180° über und kann durch Behandlung mit Benzoylchlorid in eine tertiäre Base und eine an das Benzoylchlorid gehende isomere sekundäre Base zerlegt werden.

Die aus der öligen Benzoylverbindung durch Verseifung mit Salzsäure im Rohr bei 130° regenerierte sekundäre Base, die nur knapp 50% des ursprünglichen Gemisches ausmacht, stellt eine farblose Flüssigkeit von schwachem Chinolin-Geruch dar, die unter 12 mm bei 159—164° siedet.

0.1278 g Sbst.: 0.3884 g CO₂, 0.1221 g H₂O.
 C₁₄H₂₁N. Ber. C 82.71, H 10.42.
 Gef. » 82.91, » 10.69

d_4^{17} ist 0.96625. $n_D^{17} = 1.5339$.

Sie reagiert lebhaft mit Essigsäure-anhydrid, liefert aber eine — ähnlich der Benzoylverbindung — ölige Acetylverbindung, und ebenso ein öliges Nitrosamin. Beim erschöpfenden Methylieren mit Jodmethyl und Alkali in wäßriger Suspension wird ein in Alkohol leicht lösliches, sechzehn Kohlenstoffatome enthaltendes Jodmethylat gebildet, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther bei 145° schmilzt.

0.2402 g Sbst.: 0.1557 g AgJ.
 C₁₆H₂₈NJ. Ber. J 35.32. Gef. J 34.96.

Das Chlorhydrat des 3-*n*-Amyl-*Py*-tetrahydrochinolins stellt seidenweiche, spielend leicht in Alkohol, recht schwer in Wasser lösliche Nadeln vom Schmp. 124° dar, das Pikrat erwies sich als Öl.

Die isomere tertiäre Base — das 3-*n*-Amyl-5.6-tetramethylen-pyridin (3-*n*-Amyl-*Bz*-tetrahydrochinolin) — wird in einer bedeutend größeren Ausbeute, als der Äthylreihe gewonnen, denn ihre Menge überschreitet etwas 50%. Sie siedet unter 12 mm bei 167° und stellt eine farblose, fast geruchlose Flüssigkeit dar von der Dichte $d_4^{17} = 0.96028$ und der Lichtbrechung $n_D^{17} = 1.5188$.

0.1178 g Sbst.: 0.3579 g CO₂, 0.1121 g H₂O.
 C₁₄H₂₁N. Ber. C 82.71, H 10.42.
 Gef. » 82.85, » 10.57.

Sie reagiert nicht mit Essigsäure-anhydrid und salpetriger Säure und vereinigt sich mit nur einem Mol. Jodmethyl zu einem fast farblosen Jodmethylat, das sich spielend leicht in Alkohol löst und bei 105° schmilzt.

0.2282 g Sbst.: 0.1539 g AgJ.
 C₁₆H₂₄NJ. Ber. J 36.77. Gef. J 36.45.

Das Chlorhydrat und das Platindoppelsalz sind ölig, das Pikrat dagegen krystallisiert in schönen, langen, in Alkohol schwer löslichen Nadeln vom Schmp. 135°.

Suspendiert man das Amyl-tetramethylen-pyridin in Wasser und setzt Permanganat zu, so findet erst bei Wasserbad-Temperatur eine — ziemlich langsam verlaufende — Oxydation statt. Nimmt man die theoretisch für die Aboxydation der Tetramethylen- und Amylkette nötige Menge Permanganat, so wird in erheblicher Menge Oxalsäure gebildet, die die Herausarbeitung der Pyridin-tricarbonsäure sehr erschwert; wir fanden es zweckmäßig, mit der Menge des Oxydationsmittels etwas heruntergehen, und zwar auf je 1 g Base statt 13 g nur 10 g KMnO_4 anzuwenden und das Oxydationsmittel unter Turbinieren in kleinen Mengen in dem Maße, als es verbraucht wird, zuzufügen. Nachdem die Oxydation beendet ist — bei 2 g Amyl-tetramethylen-pyridin ist dies nach 6 Stdn. der Fall — wird vom Braunstein filtriert, eingedampft, mit Essigsäure neutralisiert, eine kalt gesättigte Kupferacetat-Lösung zugesetzt, der sich alsbald absetzende Niederschlag von Kupfersalz nach 12 Stdn. filtriert, ausgewaschen, in heißem Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat eingedampft und die sich hierbei abscheidende Säure, da sie sich nicht als völlig rein erwies, noch einmal in derselben Weise durch das Kupfersalz hindurch gereinigt. Nunmehr wurden aus der stark konz. Lösung die für die Pyridin-2,3,5-tricarbonsäure charakteristischen kugeligen Aggregate erhalten, die je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 320—330° unter Kohlensäure-Abspaltung schmolzen und wie das Präparat von Weber¹⁾ nach dem Trocknen über Schwefelsäure $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthielten²⁾.

0.1051 g Sbst.: 0.1554 g CO_2 , 0.0354 g H_2O . — 0.1132 g Sbst.: 6.3 ccm N (21°, 760 mm).

$\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_6\text{N} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 40.33, H 3.36, N 5.9.

Gef. » 40.34, » 3.77, » 6.3.

Mit Ferrosulfat lieferte die Säure die sehr charakteristische Rotfärbung.

3-Phenyl-chinolin (VIII.).

Das 3-Phenyl-chinolin stellten zuerst Friedländer und Göhring³⁾ dar, die es aus o-Amino-benzaldehyd und Phenyl-acetaldehyd durch Kondensation mit wenig Natronlauge gewannen und als farbloses, bei niedriger Temperatur erstarrendes Öl kurz beschrieben. Viel später⁴⁾ erhielt Hübner aus der β -Phenyl-

¹⁾ A. 241, 1 [1887].

²⁾ Dürkoppf und Schlangk, B. 21, 2707 [1888], fanden bei ihrem Präparat $2\text{H}_2\text{O}$.

³⁾ B. 16, 1833 [1883]. ⁴⁾ B. 41, 482 [1908].

cinchoninsäure das β -Phenyl-chinolin als krystallisierten Stoff vom Schmp. 52°, den er auch durch eine Reihe von Salzen charakterisierte. Wir konnten feststellen, daß wenn man nach Friedländer und Göhring arbeitet¹⁾, die Base in Äther aufnimmt, trocknet und destilliert, sie unzersetzt überdestilliert werden kann (Sdp.₁₂ 205—207°) und in der Vorlage restlos zu einer Krystallmasse erstarrt, die den von Hübner für das β -Phenyl-chinolin ermittelten Schmelzpunkt zeigt.

0.2598 g Subst.: 0.8362 g CO₂, 0.1230 g H₂O.
 C₁₅H₁₁N. Ber. C 87.77, H 5.40.
 Gef. » 87.81, » 5.30.

Die Salze stimmten auch vollkommen auf die Beschreibung von Hübner.

Die Hydrierung — für welche 160° die geeignetste Temperatur darstellt — verläuft hier ganz besonders schnell, denn sie ist bei einer Menge von 100 g in nicht ganz 1/2 Stde. zu Ende. Das Reduktionsprodukt, das in quantitativer Ausbeute entsteht, destilliert bei einer vom Ausgangsstoff kaum verschiedenen Temperatur (202—204° unter 12 mm) ist aber, wie die Analyse zeigte, um 4 Wasserstoffatome reicher und stellt ein Gemisch dar; das ersieht man schon daraus, daß es nur zum Teil beim Abkühlen erstarrt. Die Herausarbeitung des 3-Phenyl-5.6-tetramethylen-pyridins (XI.) ist hier besonders einfach. Digeriert man die Gesamtbasis mit kaltem Alkohol, so erhält man die eine schwer lösliche Komponente als vollkommen feste, farblose Krystallmasse, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 83° schmilzt und sich als das in der Pyridin-Hälfte redazierte β -Phenyl-chinolin erweist.

0.1761 g Subst.: 0.5580 g CO₂, 0.1205 g H₂O.
 C₁₅H₁₅N. Ber. C 86.12, H 7.18.
 Gef. » 86.44, » 7.64.

Das Chlorhydrat ist in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich und bildet filzige Nadeln vom Schmp. 229°. Das Pikrat löst sich auch schwer in Alkohol und schmilzt bei 181°. Das Pikrolonat scheidet sich aus alkoholischer Lösung als gelbes Pulver vom Schmp. 205° aus. Die Acetylverbindung ist im Gegensatz zur Base selber spielend leicht löslich in Alkohol, nur wenig in Wasser und bildet nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol federartige Krystalle vom Schmp. 78°. Die Nitrosoverbindung endlich ist auch gut krystallisiert, sehr schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 147°.

0.1301 g Subst.: 14 ccn N (21°, 750 mm).
 C₁₅H₁₄ON₂. Ber. N 11.76. Gef. N 12.01.

¹⁾ Für die Überlassung von Phenyl-acetaldehyd sind wir der Firma Dr. J. Schmitz & Co. in Düsseldorf zu großem Dank verpflichtet.

Behandelt man das Filtrat vom β -Phenyl-Py-tetrahydrochinolin nach dem Ansäuern mit Natriumnitrit, so fällt noch der von Alkohol gelöste Teil der sekundären Base als Nitrosoverbindung aus (zusammen mit dem direkt abgeschiedenen Amin $\frac{2}{3}$ des angewandten Phenyl-chinolins). Das Filtrat gibt nach dem Alkalisch-machen und Ausäthern die isomere tertiäre Base (XI), welche zum Unterschied von der sekundären flüssig ist und unter 18 mm bei 211—212° siedet.

0.1413 g Sbst.: 0.4462 g CO₂, 0.0962 g H₂O.
 C₁₅H₁₅N. Ber. C 86.12, H 7.18.
 Gef. » 86.12, » 7.55.

Das 3-Phenyl-5.6-tetramethylen-pyridin (3-Phenyl-Bz-tetrahydrochinolin) ist wasserhell, mit Alkohol mischbar und besitzt nur schwachen Geruch.

Das Chlorhydrat ist zum Unterschied vom Chlorhydrat des sekundärenamins leicht löslich in Wasser und Alkohol, verfärbt sich zwischen 225° und 230° und schmilzt bei 235° (Mischprobe mit dem Salz der sek. Base: 184—187°). Das Pikrolonat, das sich aus alkoholischer Lösung auch als gelbes, feines Pulver abscheidet, schmilzt zwar ähnlich (201°), das Gemisch der beiden Pikrolonate verflüssigt sich aber schon bei 185—195°. Die Base reagiert weder mit salpetriger Säure noch mit Essigsäure-anhydrid; beim Digerieren mit Jodmethyl nimmt sie — unter ziemlich schneller Reaktion — nur ein Mol. auf und liefert ein in Alkohol schwer lösliches Jodmethylat vom Schmp. 240—243°.

0.1468 g Sbst.: 0.1004 g AgJ.
 C₁₆H₁₈NJ. Ber. J 36.15. Gef. J 36.13.

Reduziert man das 3-Phenyl-5.6-tetramethylen-pyridin mit der doppelten Menge Natrium in ganz trockenem Äthylalkohol, so erhält man bei der üblichen Aufarbeitung des Reaktionsprodukts eine Base, welche unter 15 mm bei 188—195° destilliert und zu einer von wenig Öl durchtränkten Krystallmasse erstarrt. Man preßt auf Ton, digeriert mit wenig eiskaltem Petroläther und erhält so das β -Phenyl-dekahydrochinolin (XIII.) als farblose Krystallmasse, die bei 98° schmilzt, nachdem sie um 95° angefangen hat, etwas zu sintern.

0.1140 g Sbst.: 0.3494 g CO₂, 0.1038 g H₂O.
 C₁₅H₂₁N. Ber. C 83.65, H 9.85.
 Gef. » 83.59, » 10.12.

Die Base reagiert lebhaft mit Essigsäure-anhydrid, wir konnten aber das Acetylprodukt nicht fest fassen. Krystallisiert erhält man die sich momentan in saurer Lösung bildende Nitrosoverbindung, welche zwar zuerst ölig ausfällt, nach dem Aufnehmen in wenig Äther und

Zusatz von Petroläther aber fest wird. Sie schmilzt, wenn man die Operation 2-mal wiederholt, bei 110°.

Von den Salzen kann das Pikrat gut krystallisiert erhalten werden: es fällt in ätherischer Lösung sofort fest aus, und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 210–212°.

417. Julius v. Braun und Heinrich Ritter: Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen, V.: Der Carbazol-Komplex.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1922.)

Die katalytische Reduktion des Carbazols, die vor 14 Jahren von Padoa und Chiaves¹⁾ mit Nickel unter Anwendung höheren Druckes und höherer Temperatur durchgeführt worden ist, lieferte den beiden Forschern der Hauptsache nach eine Verbindung, die sie — ohne freilich einen exakten Konstitutionsbeweis erbringen zu können — als α, β -Diäthyl-indol auffaßten und daneben in minimaler Menge einen zweiten Körper, in dem sie das Vorhandensein des unveränderten Carbazol-Ringsystems vermuteten. Diese Ergebnisse sind so lückenhaft, daß sie eine Neuuntersuchung dringend verlangen, und wir haben uns ihr unterzogen, nachdem die italienischen Forscher seit 1908 nicht mehr zu dem von ihnen angeschnittenen Thema zurückgekehrt sind.

Unsere Arbeitsweise war die in unseren bisherigen Publikationen²⁾ beschriebene und bot gegenüber der Arbeitsweise von Padoa und Chiaves den großen Vorteil, daß wir imstande waren, energisch zu rühren. Trotzdem war es uns nicht möglich, auch bei Anwendung von Temperaturen bis 260° und von Drucken bis 30 Atm. dem Carbazol selber Wasserstoff in nachweisbarer Menge zuzuführen. Wenn auch unsere Carbazol-Präparate nicht nur durch Umkrystallisieren, sondern noch durch die Umwandlung in Carbazol-kalium und weiterhin durch Acetylierung und Verseifung der im Vakuum destillierten Acetylverbindung gereinigt waren, so halten wir es doch für wahrscheinlich, daß nur eine ganz geringe, auf den bisherigen Wegen nicht zu entfernende Verunreinigung des Carbazols die Hydrierung verhindert, und daß das Carbazol an sich gar nicht so besonders resistent der Wasserstoffzufuhr gegenüber ist. Denn die am Stickstoff alkylierten Carb-

¹⁾ R. A. L. [5] 16, II 762 [1908].

²⁾ vergl. die drei voranstehenden Abhandlungen.