

88. G. Rohde: Vergleich des Dimethyl-chinolins aus Anilin, Isobutyraldehyd und Methylal¹⁾ mit dem 2.3-Dimethyl-chinolin²⁾, sowie einige neue Beobachtungen über das Verhalten des 2.3-Dimethyl-chinolins zu Benzil³⁾.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 27. Januar 1934.)

Der Vergleich obiger, einander sehr ähnlicher Basen, von denen aber die erstere klinorhombisch krystallisieren soll, während die zweite dem rhombischen System angehört⁴⁾, wurde veranlaßt durch die von der Redaktion der 4. Auflage des Beilstein-Handbuches an den Bericht-Erstatter gerichtete Anfrage, ob beide Basen auch fernerhin als voneinander verschieden anzusehen seien.

Der Vergleich hat ergeben, daß beide Basen identisch sind. Ihre Identität ergibt sich aus folgenden Feststellungen: Die Base aus Anilin, Isobutyraldehyd und Methylal (I), die so, wie sie nach Abtrennung der begleitenden flüssigen, tertiären Chinolinbasen beim Ausfrieren und Abpressen erhalten wird⁵⁾, im Mittel bei 65° schmilzt, ließ sich durch Umkrystallisieren aus reinem, trockenem Äther oder Ligroin vom Sdp. 75° bis auf den Schmp. 68–68.5° bringen. Demgegenüber war der höchste Schmp., der beim 2.3-Dimethyl-chinolin (II) nach vorheriger Destillation durch Krystallisation erreicht wurde, 69.5° unter Klarwerden bei 70°. Ein Gemisch beider Basen hatte den Schmp. 68–68.5°. Diesem Befund entspricht der gleiche Krystall-Habitus beider Basen. Daß sie tatsächlich krystallographisch identisch sind, erweist der nachfolgende, von Hrn. Prof. Dr. Steinmetz freundlichst ausgeführte Vergleich:

„ α,β -Dimethyl-chinolin, Haus- hofer“	(Base aus Methylal, Isobutyraldehyd und Anilin)
Farblose, kurze Prismen mit Basis, gebildet von den Flächen p {110}, b {010}, c {001}	„Ebenso
(110) : $\bar{1}$ (10) = 121° 46'	(110) : $\bar{1}$ (10) = 121° 45'
(110) : (001) = 90° 0'	(110) : (001) = ca. 90°
Ebene der optischen Achsen parallel {001}	Ebenso
Rhombisch; a:b:c = 0.5569:1:2	Ebenso“

Nachdem nicht nur die Habitus-Ausbildung, sondern auch der Prismen-Winkel und die Ebene der optischen Achsen der beiden Substanzen dieselben sind, ist an der Identität der beiden Substanzen nicht zu zweifeln.“

Die Pikrate beider Basen krystallisieren aus Alkohol, in dem sie auch beim Erhitzen sehr schwer löslich sind, in gelben, zu Drusen vereinigten, dendritischen Gebilden, die sich aus mikroskopischen, undeutlich ausgebildeten Prismen zusammensetzen. Neben einander erhitzt, schmolz das Pikrat der Base I bei 229–230°, das der Base II bei 230° bis 231°. Vor dem Schmelzen wurden beide Pikrate schwarzbraun und stiegen dann lebhaft auf. Ihr Gemisch schmolz bei 229–230°.

Die Platinchlorid-chlorwasserstoff-salze krystallisieren aus heißer, etwa 10-proz. Salzsäure, in der sie mäßig schwer löslich sind, je nach den speziellen Bedingungen verschieden aus. Das Platinat der Base II wurde normal in derben, hell orange gelben

¹⁾ W. v. Miller u. Kinkelin, B. **20**, 1934 [1887].

²⁾ G. Rohde, B. **20**, 1911 [1887], **22**, 267 [1889].

³⁾ G. Rohde, l. c. u. G. Rohde, Über α,β -Dimethyl-chinolin, Dissertat. (Erlangen 1888), S. 35ff.

⁴⁾ K. Haushofer, vergl. G. Rohde, Dissertat. S. 14.

⁵⁾ vergl. die Vorschrift von W. v. Miller u. Kinkelin, l. c.

Nadeln bzw. Spießen, aus sehr konzentrierten Lösungen in kleinen, fast körnigen Formen und, bei der Abscheidung aus sehr verdünnten Lösungen, in haarförmigen Krystallen erhalten. Bei dem Platinat aus der Base I traten flache Nadeln, haarförmige Krystalle und in einem Falle auch orangegelbe Spieße auf. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen zeigten sämtliche Krystallisate bis auf die Spieße aus der Base I, die aus bisher nicht ermitteltem Grunde abweichend von den übrigen Krystallisaten unter lebhafter Zersetzung bei 245° schmolzen, folgendes Verhalten: Von etwa 225° ab begann eine bis 250° meist schon weit vorgeschrittene Schwärzung. Wurde rasch erhitzt, so trat bisweilen schon unter 280°, bisweilen aber erst zwischen 280—290° ein gewöhnlich nicht sehr deutliches Schmelzen ein, worauf dann die Masse unter Aufsteigen eine mitunter bedeutende Volumen-Zunahme erfuhr. Wurde langsam erhitzt, so blieben Schmelzerscheinungen und Volumen-Zunahme aus. An der Mündung des Schmelzröhrchens fand sich stets ein weißes Sublimat, wohl salzsaure Base.

Die Golddoppelsalze beider Basen krystallisieren aus heißer, etwa 10-proz. und mit etwas Goldchlorid versetzter Salzsäure in ganz gleichartigen, langen, feinen, hellgoldgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das Salz der Base II schmolz wechselnd zwischen 205—208°, das Salz der Base I bei 204—205°. Vor dem Schmelzen wurden beide mißfarbig und stiegen dann lebhaft auf.

Das sehr charakteristische Verhalten des 2,3-Dimethyl-chinolins gegen Benzil⁶⁾ konnte infolge Verbrauchs der Base von W. v. Miller und Kinkelin nicht mehr zum Vergleich herangezogen werden. Dagegen wurden über dieses Verhalten selbst einige neue Beobachtungen gemacht. Danach geht der Bildung des Kondensationsproduktes $C_{25}H_{19}NO$ die Bildung eines Additionsproduktes $C_{25}H_{21}NO_2$ voraus. Um dasselbe zu gewinnen, erhitzt man äquimolekulare Mengen der Komponenten etwa 20 Stdn. auf 100° (Temperatur im Bade gemessen). Man erhält dann eine nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte, bräunlichgelbe Schmelze, die neben der Verbindung $C_{25}H_{21}NO_2$ und unverbrauchten Anteilen der Ausgangsmaterialien auch schon gewisse Mengen des Kondensationsproduktes $C_{25}H_{19}NO$ enthält. Die Trennung dieser Substanzen gelingt durch öfters wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei das Additionsprodukt schließlich in farblosen, schmalen Blättern vom Schmp. 145—146° erhalten wird.

4.191 mg Sbst.: 12.530 mg CO_2 , 2.125 mg H_2O . — 2.170 mg Sbst.: 0.084 ccm N (17°, 730 mm)⁷⁾.

$C_{25}H_{21}NO_2$. Ber. C 81.74, H 5.72, N 3.81.

Gef. „ 81.54, „ 5.63, „ 4.37.

Vom Kondensationsprodukt $C_{25}H_{19}NO$ unterscheidet es sich dadurch sehr charakteristisch, daß ihm die sehr intensive gelbgrüne Fluoreszenz der Lösungen des letzteren in Säuren fehlt.

In das Kondensationsprodukt wird die Verbindung $C_{25}H_{21}NO_2$ am einfachsten durch Eintragen in konz. Schwefelsäure übergeführt, wobei man zweckmäßig etwas erwärmt. Es entsteht dann eine gelbrote Lösung, die beim Eingießen in Wasser ein gelbes, pulveriges Sulfat des Kondensationsproduktes abscheidet. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem es sich mit sehr starker gelbgrüner Fluoreszenz löst, läßt sich das Sulfat in hellgelben, zu Krusten verwachsenen Blättchen von rhombischem Umriß erhalten. Schmp. unter Aufsteigen der Schmelze und vorherigem Schwarzwerden gegen 294°. Durch wiederholtes Kochen mit Wasser wird es allmählich dissoziiert.

⁶⁾ G. Rohde, Dissertat., I. c.

⁷⁾ Die C- und H-Bestimmung wurde von Hrn. Dr. Unterzaucher freundlichst ausgeführt. Die N-Bestimmung stammt vom Laboranten Rescheisen.

Das freie Kondensationsprodukt krystallisiert aus Alkohol in farblosen, haarfeinen, zu lockeren, kugeligen Drusen vereinigten Nadelchen. Meist sind denselben jedoch gleich von Anfang an auch einige kleine, gelbliche, glänzende Prismen beigemengt. Bleiben die Nadelchen in ihrer Mutterlauge sich selbst überlassen, so verschwinden sie im Verlaufe mehrerer Tage vollständig und gehen in die Prismen über. Krystallisiert man letztere neuerdings aus Alkohol um, so entstehen neben einigen Prismen in der Hauptsache wieder die Nadeln und so fort. Eine Differenz in den Schmelzpunkten beider Formen ließ sich mit Sicherheit nicht nachweisen. Der höchste Schmelzpunkt bei vorsichtigem Erhitzen war in beiden Fällen $180-181^{\circ}$. Erhitzt man die beiden Formen einige Zeit etwas über den Schmelzpunkt, so beginnt die Schmelze während des Erhitzens in beiden Fällen nach mehreren Minuten krystallinisch zu erstarren. Es sind dann beide Formen in eine neue, gelbe Substanz übergegangen, die schon seinerzeit⁸⁾ beobachtet wurde und die gleiche empirische Zusammensetzung hat, wie die Ausgangssubstanz. Die nämliche Substanz entsteht auch, wenn man molekulare Mengen von 2.3-Dimethyl-chinolin und Benzil etwa 5 Stdn. auf 150° ⁹⁾ oder besser auf $160-170^{\circ}$ erhitzt. Sie ist in Äther und Alkohol sehr schwer löslich, leichter in Benzol und Pyridin. Aus Benzol krystallisiert sie in gelben Flittern, aus Pyridin in — mikroskopisch gesehen — derben, gelben Tafeln oder Platten von anscheinend rechteckigem Umriß, die oft auch verwachsen sind. Der Schmp. ist $246-247^{\circ}$.

Erhitzt man 2.3-Dimethyl-chinolin und Benzil im Druckrohr 15 Stdn. auf im Mittel 180° , so enthält das sich unter starkem Druck öffnende Rohr eine gelbe, krystallinische, etwas klebrige Masse, der durch Auskochen mit Alkohol eine Verbindung entzogen werden kann, die in farblosen, derben, zu Drusen vereinigten Nadeln vom Schmp. $121-122^{\circ}$ krystallisiert. Derselben Verbindung war schon seinerzeit beim Erhitzen von 2.3-Dimethyl-chinolin mit Benzil auf 230° , sowie beim Erhitzen des gelben Körpers vom Schmp. $246-247^{\circ}$ mit Wasser im Druckrohr auf 210° begegnet worden. Nach ihrer prozentischen Zusammensetzung und ihrer Entstehungsweise unter Mitwirkung von Wasser und Abspaltung von CO_2 ist sie vielleicht die Verbindung $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ¹⁰⁾.

0.2739 g, 0.1562 g Sbst.: 0.8975, 0.5125 g CO_2 , 0.1659 g, 0.0937 g H_2O . — 0.0977 g Sbst.: 4.18 ccm N (19.5° , 714 mm)¹¹⁾.

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}$. Ber. C 89.16, H 6.50, N 4.33.

Gef. „ 89.36, 89.48, „ 6.73, 6.66, „ 4.68.

Anschließend sei dann noch erwähnt, daß ebenso wie das 2.3-Dimethyl-chinolin auch das Chin aldin zunächst unter Bildung eines Additionsproduktes und sodann unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser mit Benzil reagiert. Beide Produkte können wie diejenigen aus 2.3-Dimethyl-chinolin erhalten werden. Das erstere krystallisiert aus Alkohol in farblosen, flachen Nadeln, die bei $134-135^{\circ}$ schmelzen und sich in kalter verd. Salzsäure oder Schwefelsäure nur geringfügig und ohne Fluorescenz lösen.

0.1118 g Sbst.: 4.4 ccm N (20° , 705 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Ber. N 3.96. Gef. N 4.24.

⁸⁾ G. Rohde, Dissertat., S. 36, sowie B. 20, 1915 [1887], 22, 269 [1889].

⁹⁾ ebenda.

¹⁰⁾ G. Rohde, Dissertat., S. 38 ff.

¹¹⁾ Bisher fehlende N-Bestimmung.

Die zweite Verbindung krystallisiert aus Pyridin-Alkohol in farblosen, lang gestreckten, flachen Prismen, schmilzt zwischen 189⁰ und 189.5⁰ und ist, wie die ihr entsprechende Verbindung aus 2.3-Dimethyl-chinolin durch eine sehr intensive, gelbgrüne Fluoreszenz ihrer Lösungen in Säuren ausgezeichnet.

0.1230 g Sbst.: 0.3885 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.1231 g Sbst.: 5.1 ccm N (19⁰, 708 mm).

C₂₄H₁₇NO. Ber. C 85.97, H 5.07, N 4.17.

Gef. „ 86.14, „ 5.33, „ 4.48.

Auffallenderweise gelang es aber nicht, das Kondensationsprodukt aus Chinaldin seinem Analogon entsprechend umzuwandeln. Und eine durch direktes (15-stdg.) Erhitzen von Chinaldin und Benzil im Druckrohr auf durchschnittlich 180⁰ erhaltene, in gelben Prismen vom Schmp. 245—246⁰ krystallisierende Substanz, die anfangs für das Umwandlungsprodukt gehalten wurde, gab bei einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung Werte, die statt auf dieses Produkt auf eine Verbindung von der Zusammensetzung (C₉H₈N.CH : C.C₆H₅)₂ hinzuweisen scheinen. Weitere Untersuchungen müssen lehren, ob zwischen 2.3-Dimethyl-chinolin und Chinaldin tatsächlich eine solche Divergenz besteht.

Hrn. Geheimrat Prof. Dr. med. et phil. Hans Fischer, dessen Gastfreundschaft mir die vorstehenden Feststellungen ermöglichte, sage ich auch an dieser Stelle herzlichen Dank.

89. Junzo Shinoda und Seichi Ueeda: Über das Flavanon-Glucosid in *Glycyrrhiza glabra* L. var. *glandulifera*, Regel et Herder.

[Aus d. Pharmazeut. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Tokushima, Japan.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1933.)

Als erste, in der Natur vorkommende Flavanon-Verbindung wurde 1904 das Butin¹⁾ aufgefunden. 24 Jahre später wiesen Asahina, Inubuse und der eine von uns (J. Shinoda) nach, daß das Sakuranin²⁾ ein Flavanon-Glucosid ist. Dann wurde in rascher Folge — hauptsächlich durch japanische Forscher — festgestellt, daß auch zahlreiche andere Naturstoffe Flavanon-Derivate sind; z. B.: Hesperidin³⁾, Naringin⁴⁾, Eriodictyol und Homo-eriodictyol⁵⁾, Iso-sakuranetin⁶⁾, Carthamidin⁷⁾, Mat-teucinol und Desmethoxy-matteucinol⁸⁾, sowie das Citronin⁹⁾. An die Auffindung des Naringenins¹⁰⁾ in der Rinde des Pfirsichbaumes durch die Verfasser reiht sich nunmehr der Nachweis eines Flavanon-Glucosids in *Glycyrrhiza glabra* L. var. *glandulifera*, Regel et Herder an.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 85, 1459 [1904].

²⁾ C. 1928, I 1672.

³⁾ C. 1928, II 49.

⁴⁾ Asahina u. Inubuse, C. 1928, II 669.

⁵⁾ J. Shinoda u. S. Sato, C. 1929, I 1942; T. Ohira, Journ. agricult. chem. Soc. Japan 1933, 448.

⁶⁾ S. Hattori, Acta phytochim. 4, Nr. 2, 219 [1929].

⁷⁾ C. Kuroda, Proceed. Imp. Acad. Japan 5, 84 [1929].

⁸⁾ S. Fujise, C. 1930, I 263; B. 66, 929 [1933].

⁹⁾ R. Yamamoto, Journ. agricult. chem. Soc. Japan 1931, Nr. 79, 312.

¹⁰⁾ C. 1928, II 1885.