

Schwefelammonium oder Zinnchlorür reduciren kräftig, die tief violette Lösung des Methylderivats wird sofort entfärbt, doch genügt schon der Zutritt von Luft, um den ursprünglichen Körper zu regeneriren.

Wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, haben wir aus beiden Methylderivaten durch Behandeln mit wässriger schwefliger Säure und nachfolgender Oxydation mit Eisenchlorid eine bei 165° schmelzende Verbindung erhalten, welche nichts anderes sein kann, als ein Oxythymochinon, während durch Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Monomethylderivat ein Oxythymochinon von 175° Schmelzpunkt erhalten wurde. Wir müssen es vorläufig, namentlich im Hinblick auf die abweichenden Angaben über das Oxythymochinon, dahin gestellt sein lassen, wie diese Beobachtungen zu erklären sind, ob thatsächlich zwei verschiedene Oxythymochinone vorliegen oder ob eine Verunreinigung mit Dioxythymochinon die Ursache der verschiedenen Schmelzpunkte ist.¹⁾

Unser Material habe nicht ausgereicht, um diese Frage entscheiden zu können; das Monomethylderivat lässt sich nur in geringer Menge aus dem Thymochinon darstellen, und alle Versuche, auf einem anderen Wege zu diesem Körper zu gelangen, sind resultatlos geblieben.

27. Wilhelm Koenigs: Zur Kenntniss des Chinolins und Lepidins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Die interessante Abhandlung von Wischnegrasky, welche Krakau²⁾ im letzten Heft dieser Berichte mittheilt, veranlasst mich über meine in ähnlicher Richtung angestellten Versuche zu referiren, welche zum Theil zu denselben Resultaten führten.

Schon vor zwei Jahren (13. Januar) theilte ich³⁾ kurz die in Anbetracht der sonstigen Beständigkeit des Chinolins auffallende Beobachtung mit, dass diese Base durch Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig zu einem festen, amorphen, schwach basischen Körper reducirt wird, welcher Silberoxyd beim Kochen mit Wasser reducirt und mit salpetriger Säure eine röthlichgelbe Fällung giebt. Das eingehendere Studium der Reduktion des Chinolins behielt ich mir damals vor.

¹⁾ Auf die Möglichkeit der Existenz zweier Oxythymochinon hat schon Carstanjen hingewiesen, doch dürfte das von ihm erhaltene Oxythymochinon seines hohen Schmelzpunktes wegen (bis 221°) wohl Dioxythymochinon sein.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2310 vgl. auch 2400.

³⁾ Koenigs. Diese Berichte XII, 101, 252.

Wischnegradsky¹⁾ beobachtete dann bald darauf (Sitzung der chemischen Sektion der russischen physikalischen Gesellschaft vom 3/15. Mai 1879) bei Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Chinolin ausser dem von mir erhaltenen festen Reduktionsprodukte eine flüssige Base, welche bei einer dem Siedepunkte des Chinolins nahe liegenden Temperatur siedet, und welche sich von diesem durch die Eigenschaften der aus Wasser und Alkohol gut krystallisirenden salzsauren Verbindung unterscheidet.

Es muss nun einigermassen befremden, dass die HHrn. Claus und Himmelmann²⁾, wie es scheint, diese Notizen von Wischnegradsky und mir, die doch in der so wenig umfangreichen Chinolinliteratur leicht zu finden waren, übersehen haben und neuerdings die „überraschende“ Entdeckung machen, dass Chinolin von nascirendem Wasserstoff mit Leichtigkeit angegriffen wird. Durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung erhielten sie einen schwach gelb gefärbten, festen Körper vom Schmelzpunkt 95°, der mit Säuren krystallisirende Salze bildet.

Ich habe die Versuche über das Verhalten des Chinolins gegen reducirende Agentien im letzten Sommer wieder aufgenommen und bin dabei bisher zu folgenden Resultaten³⁾ gelangt.

Da sich das aus Cinchonin und das nach Skraup synthetisch dargestellte Chinolin nach einigen vorläufigen Versuchen vollkommen gleich⁴⁾ zu verhalten schienen, so bediente ich mich zu meinen Versuchen fortan des letzteren.

Ich erwärmte Chinolin mit Zinkstaub und Ammoniak am Rückflusskühler im Wasserbade und destillirte nach beendeter Reduktion mit Wasserdämpfen, um etwa unverändertes Chinolin überzutreiben. Der feste Rückstand wurde mit kochendem Benzol erschöpft und das Filtrat mit Ligroïn gefällt. Durch wiederholtes Lösen in heissem Benzol unter Zusatz von Thierkohle und partielles Fällen mit Ligroïn erhielt ich ein schwach gelbliches Produkt von schwach basischen

¹⁾ Wischnegradsky. Diese Berichte XII, 1480.

²⁾ Claus und Himmelmann. Diese Berichte XIII, 2048.

³⁾ Ich habe dieselben zum Theil schon in der am 20. Nov. 1880 dem Druck übergebenen Habilitationsschrift: „Studien über die Alkaloïde“ publicirt.

⁴⁾ Das Skraup'sche Chinolin und die reine von mir durch Destillation der Cinchoninsäure mit Kalk erhaltene Base sieden bei derselben Temperatur 228° (uncorr.) bei 715 mm Bar; ferner geben beide nach Hoogewerff und van Dorp dieselbe Pyridindicarbonsäure, und wie aus dem Folgenden hervorgeht, nach Wischnegradsky und mir dieselben Reduktionsprodukte, sie scheinen also wirklich identisch zu sein. Zur definitiven Entscheidung dieser Frage dürften sich namentlich die Nitroverbindungen empfehlen, welche leicht rein darzustellen sind und gut krystallisiren. Aus dem Skraup'schen Chinolin dargestelltes reines Nitrochinolin, welches sich beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung in zolllangen Spiessen abgesetzt hatte, schmolz bei 88—89°. Eine krystallographische Messung desselben will Hr. Dr. P. Friedländer in Groth's Zeitschrift publiciren.

Eigenschaften, welches ich bisher nicht krystallisirt erhalten konnte. Dasselbe stimmt in seinem Verhalten mit dem früher von mir beschriebenen Produkte überein. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 161—162°. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

| | Gefunden | Berechnet C_9H_9N |
|---|----------|---------------------|
| C | 82.6 | 82.44 pCt. |
| H | 6.7 | 6.87 - |
| N | 10.2 | 10.7 - |

Die Zusammensetzung des Körpers stimmt also annähernd auf die Formel C_9H_9N , welche indessen in Anbetracht der physikalischen Eigenschaften desselben zu verdoppeln sein dürfte. Es ist mir bisher noch nicht gelungen krystallisirte Salze oder Derivate desselben zu erhalten. Die Substanz ist eine schwache Base, welche aus ihren Lösungen in concentrirten Säuren schon auf Zusatz von viel Wasser theilweise ausfällt. Essigsäures Natron schlägt sie aus ihren nicht zu concentrirten sauren Lösungen fast vollständig nieder. Sie ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Mit salpetrigsaurem Natron gibt eine saure Lösung der Base eine röthlich gelbe Fällung, welche nach sorgfältigem Auswaschen die Liebermann'sche Nitrosoreaktion zeigte. Sie scheint demnach eine secundäre Base zu sein. Von Jodmethyl wird sie in Gegenwart von Methylalkohol bei 130—140° kaum angegriffen. Ihr Verhalten gegen Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Silbernitrat und Silberoxyd ist früher (l. c.) schon von mir mitgetheilt worden.

Wahrscheinlich ist dieser Körper¹⁾ ein Tetrahydrodichinolin und vermuthlich identisch mit der von Baeyer²⁾ aus Dichlorchinolin und Natriumamalgam gewonnenen Substanz.

Aehnlich dem Chinolin verhält sich nach den Beobachtungen von Graebe und Caro³⁾ das Acridin, welches diese Forscher ja vor einiger Zeit als Chinolinderivat erkannt haben. Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Acridin, $C_{12}H_9N$, entstehen zwei Reduktionsprodukte, ein krystallisirtes $C_{24}H_{20}N_2$ und ein amorphes $C_{24}H_{22}N_2$ (?); ob dieselben noch tertiäre Basen sind, ist nicht angegeben. Diese Analogie spricht auch noch dafür, dass bei Reduktion des Chinolins gleichzeitig Polymerisation eintritt.

Beim Kochen von Chinolin mit Natriumamalgam und Alkohol wurde gleichfalls ein festes Produkt erhalten, welches in seinen Reaktionen mit dem durch Behandlung mit Zinkstaub und Ammoniak oder Eisessig entstandenen Körper übereinstimmte. Die aus dem

¹⁾ Auch Butlerow und Wischnegradsky (diese Berichte XIII, 2315) vermuthen in demselben ein Derivat des Dichinolins.

²⁾ Baeyer. Diese Berichte XII, 460.

³⁾ Caro und Graebe. Ann. Chem. Pharm. 158, 265 u. diese Berichte XIII, 99.

Reaktionsprodukte (von Na Hg) mit Wasserdampf übertriebene flüssige Base hielt ich lange Zeit hindurch, ihrem Geruch und Siedepunkt nach, für unangegriffenes Chinolin. Eine eingehendere Untersuchung ergab indessen, dass dieselbe der Hauptmenge nach aus Tetrahydrochinolin besteht, dem häufig noch etwas Chinolin beige-mengt ist. Der grösste Theil des Chinolins geht aber auch bei der Reduktion mit Alkohol und Natriumamalgam in das feste amorphe Produkt über, welches identisch zu sein scheint mit dem früher be-schriebenen Körper.

Zur Isolirung des Tetrahydrochinolins wurde die Base mit Wasser-dampf übertrieben, dem Destillat durch Aether entzogen und die ätherische Lösung mit festem Aetzkali getrocknet. Durch Einleiten von trockner Salzsäure in die ätherische Lösung der Base und mehr-maliges Umkrystallisiren des entstandenen Niederschlags aus kochen-dem absoluten Alkohol wurde das salzsaure Salz in weissen, feinen Prismen erhalten. Dasselbe ergab nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bei der Analyse Zahlen, die nahezu auf die Formel $C_9H_{11}N$, HCl stimmen:

| Gefunden | Berechnet |
|-----------|----------------|
| C = 64.07 | 63.72 pCt. |
| H = 7.33 | 7.08 - |
| Cl = 20.6 | 20.94 - |
| N | 8.26 - |
| | <hr/> 100.00 - |

Die aus dem salzsauren Salz dargestellte Base, deren Geruch nicht mehr an Chinolin, sondern etwas an Indol erinnert, ist bei ge-wöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt nach längerem Stehen in der Winterkälte zu fast farblosen Krystallen, die bei Zimmertemperatur wieder schmelzen. Ihr Siedepunkt scheint dem des Chinolins sehr nahe zu liegen, auffallender Weise aber höher als dieser; eine vor-läufige Bestimmung, die indessen noch der Controlle bedarf, ergab etwa 240° (uncorr.) als Siedepunkt. Die Base ist leichter löslich in Wasser als Chinolin und eine viel stärkere Base als das früher er-wähnte feste Reduktionsprodukt.

Sie wird beim Erwärmen ihrer sauren Lösungen mit Eisen-chlorid, Goldchlorid, Platinchlorid und Kaliumdichromat oxydirt. Selbst in stark verdünnten Lösungen bringt das letztgenannte Reagens bei gewöhnlicher Temperatur noch eine allmählich eintretende, dunkel-rothe Färbung hervor; kocht man und macht nachher alkalisch, so nimmt man deutlich den Geruch des Chinolins wahr.

Mit salpetrigsaurem Natron giebt eine saure Lösung des Tetrahydrochinolins ein in verdünnten Säuren unlösliches Oel. Beim Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natron entsteht ein kaum mehr basisches Oel.

Die Base scheint demnach in der That eine secundäre zu sein und stimmt in ihrer Zusammensetzung sowohl, wie in ihren Eigenschaften mit dem von Wischnegradsky¹⁾ durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Tetrahydrochinolin überein, welches er durch Darstellung der Acetyl- und Benzoylverbindung als Imidbase charakterisirt hat.

Das Chinolin geht also durch Einwirkung reducirender Agentien zum Theil in das unzersetzt flüchtige Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$, zum Theil unter gleichzeitiger Polymerisation in das feste, schwach basische Tetrahydrodichinolin $C_{18}H_{18}N_2$ über; beide Körper scheinen secundäre Basen zu sein. Aus dem Aethylpyridin hat Wischnegradsky (l. c.) durch Reduktion mit Natrium und Weingeist secundäres Hexahydroäthylpyridin $C_5H_{10}(C_2H_5)N$ gewonnen, ein Homologes des analog constituirten Piperidins. Es ist damit wahrscheinlich gemacht, dass auch das flüchtige Tetrahydrochinolin doppelte Bindungen des Pyridinkerns gelöst enthält. Einen ähnlichen Uebergang einer tertiären in eine secundäre Base fanden Staedel u. Kleinschmidt²⁾ beim Isoindol.

Die Beobachtung, dass Chinolin durch Reduktion in eine secundäre (feste) Base übergeht, welche beim Kochen mit Silberoxyd Chinolin zu regeneriren schien, war es, die mich — noch vor Erscheinen der Hofmann'schen Abhandlung — in dem Piperidin ein vollständig reducirtes Pyridin vermuthen liess und mich veranlasste das erstere mittelst Silberoxyd in letztere Base überzuführen³⁾.

Eine Verallgemeinerung dieser Anschauung führte mich zu ähnlichen Ansichten über die Beziehungen der Alkaloïde zu den Pyridinbasen, wie sie auch Hofmann für Pyridin und Piperidin und Ladenburg für Coniin, Tropidin und Collidin andeutete, und wie sie jetzt Krakau (l. c.) aus dem Nachlasse Wischnegradsky's mittheilt. Ich habe dieselben zuerst vor einem Jahre in der hiesigen chemischen Gesellschaft gelegentlich eines Vortrages über die Oxydation des Piperidins zu Pyridin ausgesprochen und sie im vorigen Herbste in der oben angeführten Monographie über die Alkaloïde näher zu begründen versucht. Die sauerstofffreien Alkaloïde (Piperidin, Nicotin, Coniin, Tropidin) würden demnach in ähnlicher Beziehung zu den Pyridinbasen (Pyridin, Dipyridin, Collidin) stehen, wie die Terpene zum Cymol und dem Verhältniss dieses Kohlenwasserstoffs zum Campher würden vielleicht das der sauerstoffhaltigen Alkaloïde u. s. w. (namentlich Conydrin, Tropin, Cinchonin, Chinin, Morphin) zu den Pyridinbasen (Collidin, Dichinolin, Anthrachinolin? u. s. w.) entsprechen. Und zwar würde diese Analogie wesentlich darin bestehen, dass in

¹⁾ Diese Berichte XIII, S. 2400.

²⁾ Diese Berichte XI, S. 1746

³⁾ Königs. Diese Berichte XII, S. 2341.

den Terpenen und Camphern reducirte Benzol-, in den Alkaloïden reducirte Pyridinkerne enthalten sind.

Eine experimentelle Stütze für diese Ansicht ist mit der glatten Ueberführung des Piperidins in Pyridin und des Nicotins in Isodipyridin¹⁾ gewonnen.

Weiter ist es mir gelungen, aus dem Cinchonin durch Kochen des Cinchoninchlorids $C_{19}H_{21}N_2Cl$ mit alkoholischem Kali eine sauerstofffreie, krystallisirte Base $C_{19}H_{20}N_2$ zu erhalten, welche ein methylyrtes Hydrodichinolin sein könnte. Die Entstehung der Base $C_{19}H_{20}N_2$ aus dem Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ entspricht der Ueberführung von Conydrin $C_8H_{17}NO$ in Coniin und von Tropin $C_8H_{15}NO$ in Tropidin $C_8H_{13}N$, sowie der Bildung des Borneocamphens aus Borneol.

Wenn nun auch die soeben skizzirte allgemeine Ansicht über die Constitution der Alkaloïde, mit welcher im Wesentlichen auch die fast gleichzeitige und unabhängige Auffassung von Wischnegradsky übereinstimmt, noch dringend weiterer experimenteller Anhaltspunkte bedarf, so ist sie bei dem heutigen Stand unsrer Kenntnisse doch wohl die wahrscheinlichste. Das Studium der Reduktionsprodukte der Pyridinbasen gewinnt dadurch ausserordentlich an Interesse und Bedeutung.

Da ich zuerst (noch vor Wischnegradsky) die leichte Angreifbarkeit des Chinolins durch reducirende Agentien beobachtet und auch zuerst eine glatte Ueberführung eines Alkaloïds zu einer Pyridinbase bewerkstelligt habe, so darf ich wohl auf eine ungestörte Fortsetzung meiner darauf bezüglichen Untersuchung des Chinolins und Cinchonins hoffen.

Schliesslich möchte ich noch einige kurze Angaben über die Picolindicarbonsäure mittheilen, welche, wie ich in der Anmerkung diese Berichte XIII, 912 angekündigt habe, bei Oxydation des Lepidins entsteht. Ich erhielt dieselbe, indem ich sehr lepidinreiches Chinolin (Siedeq. 245—255°) mit übermangansaurem Kali bei 40—50° oxydirte; bezüglich der Details kann ich auf meine frühere Mittheilung über die Oxydation des Cinchoninchinolins (diese Berichte XII, 983) verweisen. Was ich damals als ein Gemenge von Pyridinmono- und -dicarbonsäure ansah, ist Picolindicarbonsäure. Aus dem dort erwähnten schwer löslichen organischen Barytsalz gewann ich durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure und nach häufigem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle die Picolindicarbonsäure in glänzend weissen Krystallen. Dieselben verloren nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure beim Erhitzen auf 120° Nichts an Gewicht. Die Analyse ergab:

¹⁾ Cahours u. Etard Compt. rend. 90, S. 275.

| | Gefunden | | Berechnet für $C_9H_7NO_4$ |
|---|----------|-------|----------------------------|
| | I. | II. | |
| C | 53.3 | 53.03 | 53.04 pCt. |
| H | 4.1 | 4.16 | 3.87 - |
| N | 7.57 | — | 7.73 - |
| O | 35.36 | — | 35.36 - |
| | | | 100.00 |

Die Säure ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser; beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung wurden schöne, tafelförmig ausgebildete Krystalle erhalten, welche nach den Messungen von Hrn. Dr. P. Friedländer dem rhombischen System angehören.

Die Säure schmilzt gegen 186° unter Kohlensäureentwicklung und Bräunung; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt eine neue Säure (Picolinmonocarbonsäure?). Ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenvitriol eine gelbe Färbung, welche auf Zusatz von Schwefelsäure verschwindet. Essigsäures Kupfer bringt in der kalten Lösung der Säure einen lichtblauen Niederschlag hervor, der sich auch in kochendem Wasser sehr schwer oder kaum löst. Durch Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Barytsalzes, welches, wie oben bemerkt, ziemlich schwer löslich ist, wurde ein flockiger Niederschlag erhalten, welcher nach sorgfältigem Auswaschen mit warmem Wasser bei $110-120^\circ$ getrocknet wurde und beim Glühen 53.6 pCt Silber gab statt 54.18 pCt.

Die Picolindicarbonsäure verdankt ihre Entstehung offenbar dem starken Lepidingehalt des oxydirten Chinolins, und das Lepidin enthält demnach die Methylgruppe am Pyridinring.

Diese Ansicht haben Hoogewerff und van Dorp (diese Berichte XIII, 1639) bewiesen durch die Oxydation vollkommen reinen Lepidins (Siedep. $256-258^\circ$) mit kochender Chamäleonlösung; sie erhielten so Pyridinricarbonsäure und zwar dieselbe Säure, welche auch aus den Chinabasen und der Cinchoninsäure durch Oxydation entsteht. Die Vermuthung liegt daher nahe, dass in den Chinaalkaloiden ein Lepidinrest enthalten ist. Bei gemässigter Einwirkung des übermangansauren Kalis auf das Lepidin beobachteten die genannten Chemiker gleichfalls die Bildung von Picolindicarbonsäure. Da dieselben eine ausführliche Untersuchung derselben in Aussicht stellen, so werde ich das Studium derselben ebensowenig weiter verfolgen, wie das der aus Chinolin entstehende Pyridindicarbonsäure.

München, 10. Januar 1880.