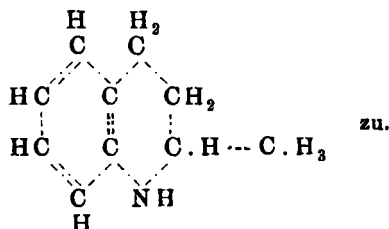


166. O. R. Jackson: Ueber ein Tetrahydromethylchinolin.

[Mittheilung aus d. Laboratorium d. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

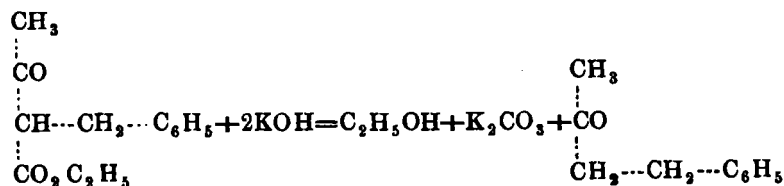
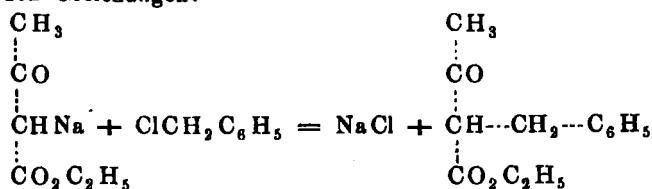
In einer früheren Mittheilung¹⁾ in Gemeinschaft mit Prof. Baeyer wurde die Bildung einer chinolinähnlichen Substanz durch Nitrierung und Amidirung des Methylphenäthylketons kurz erwähnt. Seitdem habe ich den Körper analysirt und es hat sich herausgestellt, dass er die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}N$ besitzt, er entspricht daher dem Hydromethylketol und es kommt ihm die Formel



Merkwürdig ist es, dass die Reduktion mit Ammoniak und Zinkstaub so weit geht, da das Methylketol unter diesen Umständen nicht in Hydromethylketol übergeht.

Darstellung des Methylphenäthylketons.

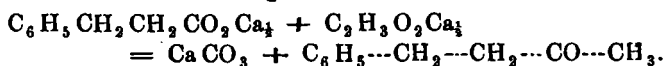
Das Methylphenäthylketon ist von Ehrlich²⁾ dargestellt worden, durch die Einwirkung von Benzylchlorid auf Natracetessigester und nachheriges Verseifen des entstehenden Benzylacetessigester nach den Gleichungen:



1) Diese Berichte XIII, 115.

2) Ann. Chem. Pharm. 187, 11.

Die Reaktion scheint aber keine glatte zu sein, und da mir Zimmtsäure zu Gebote stand, zog ich vor das Keton durch Destillation eines Gemisches von hydrozimmtsaurem und essigsauerm Kalk darzustellen, nach der Gleichung:



Es wurde etwa die doppelte Menge der Theorie an essigsauerm Kalk angewendet und das Rohprodukt durch fraktionirte Destillation gereinigt. Nach mehrmaligem Fraktioniren ging fast alles bei 233° bis 234° (Barometerstand 725 mm) über, also mit dem angegebenen Siedepunkt (235° bis 236°) übereinstimmend. Die Ausbeute betrug etwa ein Drittel der Zimmtsäure.

Darstellung des Tetrahydromethylchinolins.

Das Keton wurde mit rauchender Salpetersäure bei -15° nitrirt und weiter in derselben Weise wie bei der Darstellung der Methylketols behandelt.

Da die Reduktion so weit geht, wird man wohl die bequemere Reduktionsmethode mit Zinn und Salzsäure brauchen können. Die Basis geht mit den Wasserdämpfen als Oel über, welches mit Aether aufgenommen wurde. Die Lösung wurde mit Aetzkali getrocknet und durch Einleiten von Salzsäuregas die Basis als salzsaures Salz gefällt. Das wesentlich reine Salz betrug etwa ein Viertel des angewendeten Ketons. Zur Analyse wurde das Salz aus einer alkoholischen Lösung durch Aether gefällt und so in schneeweissen, concentrisch gruppirten Nadeln erhalten.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl}$	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N} \cdot \text{HCl}$	Gefunden
C	66.12	65.39	65.02
H	6.61	7.63	8.04
Cl	19.55	19.35	19.34.

Die Analyse der freien Basis gab nur für den Wasserstoff mit der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ stimmende Zahlen.

Das Tetrahydromethylchinolin ist ein Oel mit nicht sehr intensivem, etwas süßlichen Geruch. Der Siedepunkt wurde bei 243° bis 246° gefunden (mit etwa 1 bis 2 g Substanz bestimmt, Thermometer ganz im Dampfbarometerstand 699 mm.). Das salzsaure Salz ist in Wasser nicht sehr leicht löslich, krystallisirt daraus in hübschen Nadeln. In Alkohol ist es leicht löslich, in Aether unlöslich. Die Lösung giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches aus concentrirten Lösungen halbfest ausfällt, und beim Reiben körnig kry-

stallinisch wird. (Pt Berechnet für $(C_{10}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ 29.90 Gefunden 27.52 pCt.) Es lässt sich nicht aus Wasser umkrystallisieren.

Eine salzsaure Lösung der Basis scheidet auf Zusatz von salpetrigsaurem Natron Oeltropfen wahrscheinlich einer Nitrosoverbindung aus. Durch Permanganat in alkalischer Lösung wird die Basis leicht oxydirt. Da ich nur kleine Mengen Substanz hatte, wurden keine Versuche, um die Beziehung zur Chinolingruppe experimentell zu prüfen, angestellt, indessen wird die Untersuchung weiter fortgesetzt.

167. Carl Hell: Ueber eine neue Bromirungsmethode organischer Säuren.

(Eingegangen am 4. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in dem vorigen Hefte dieser Berichte (S. 637) erschienene Notiz von Hrn. G. Schacherl: „Ueber eine neue Methode zur Darstellung von Monobrom- und Dibrombernsteinsäure“ veranlasst mich, auch meinerseits ein Verfahren zur Bromirung von Säuren mitzuthemen, welches ich schon vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit meinem Freunde Dr. Gantter zunächst für die Darstellung bromirter Korksäuren ausgebildet habe, das aber auch nach unseren bisherigen Beobachtungen bei der Bromirung der Bernsteinsäure von den schönsten Erfolgen begleitet war.

Ich hätte es zwar vorgezogen, das neue Verfahren im Zusammenhange mit der Beschreibung der Eigenschaften und des chemischen Verhaltens der bis jetzt noch nicht im reinen Zustande bekannten Mono- und Dibromkorksäure zu erwähnen, wenn nicht eben jene Schacherl'sche Notiz mir die Möglichkeit einer anderweitigen Inangriffnahme dieses Gegenstandes nahe gelegt und zu einer rascheren Publikation aufgefordert hätte.

Ich glaube, zu einer solchen Wahrung etwaiger Prioritätsansprüche um so mehr berechtigt zu sein, als das neue Verfahren nicht dem Zufalle, sondern mühevollen Vorarbeiten seine Entstehung verdankt. Es stützt sich nämlich dasselbe auf die Untersuchungen, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Urech über Substitutionsgeschwindigkeiten des Broms veröffentlicht habe und welche dann von demselben auf meine Veranlassung noch weiter ausgedehnt worden sind. Wie diese bis jetzt anscheinend nur wenig beachteten Versuche ergeben haben, besteht zwischen der Substituierbarkeit der Säurehydrate und ihrer Anhydride oder Bromide, bezw. Chloride durch Brom ein himmelweiter Unterschied. Während z. B. das Essigsäurehydrat mit Brom tagelang im Wasserbade erhitzt werden muss, bis die Substi-