

477. Adolf Feer und Wilhelm Koenigs: Ueber einige Derivate des Methylhydrochinolins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akadem. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die Annahme eines am Stickstoff methylylirten Tetrahydrochinolinrestes in den Chinaalkaloïden hat in letzter Zeit an Wahrscheinlichkeit gewonnen ¹⁾).

Wir haben daher das Methylhydrochinolin oder »Kairolin« etwas eingehender untersucht, als dies bisher der Fall war ²⁾, und erlauben uns die erhaltenen Resultate kurz mitzuthemen.

Zweckmässiger als nach dem früher angegebenen Verfahren der Methylylung des Tetrahydrochinolins gewinnt man das Kairolin durch Reduction des Chinolinjodmethylats mit Zinn und Salzsäure. Diese Methode, welche Hr. Prof. W. Körner in Mailand dem Einen von uns schon Ostern 1883 mittheilte, ist von Alex. Böhringer patentirt worden ³⁾ und wurde auch von Claus und Stegelitz zur Darstellung der äthylirten Verbindung angewandt ⁴⁾).

Für die Ueberlassung einer grösseren Menge Chinolinjodmethylat sind wir der Direction der Farbwerke Höchst zu grossem Dank verpflichtet.

Dasselbe wurde in der 10fachen Menge concentrirter Salzsäure gelöst und unter anfangs gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade $1\frac{1}{2}$ Theile granulirtes Zinn allmählich eingetragen.

Nach einiger Zeit scheidet sich ein röthliches Zinndoppelsalz ab, dessen Farbe nachher in weiss übergeht, und welches sich schliesslich wieder vollkommen löst. Wenn alles Zinn gelöst ist, wird die Flüssigkeit in einer Schale stark concentrirt, dann in einem Kolben nach dem Erkalten mit möglichst starker Natronlauge übersättigt und die in Freiheit gesetzte Base mit Wasserdampf übergetrieben. Sie wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Kali getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand fractionirt.

Das Thermometer steigt rasch, und das Kairolin geht bei 242—244° (uncorrigirt) als zuerst farbloses Oel über. Im Fractionirkölbchen bleibt nur ein geringer Rückstand. Die Ausbeute beträgt nahe an 50 pCt. der theoretischen Menge.

Die Eigenschaften des Methylhydrochinolins sind schon früher beschrieben worden. Besonders charakteristisch ist die gelbrothe

¹⁾ Koenigs, diese Berichte XIV, 1852.

²⁾ L. Hoffmann und W. Koenigs, diese Berichte XVI, 731.

³⁾ Diese Berichte XVII, 59.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 1328.

Färbung, welche salgetrigsaures Natron selbst in stark verdünnten sauren Lösungen hervorruft.

In dem Verhalten gegen salpetrige Säure und gegen Salpetersäure zeigt das Kairolin die grösste Analogie mit dem Dimethylanilin, und es ist wahrscheinlich, dass in den entstehenden Producten, dem Nitroso- und Nitrokairolin ebenfalls ein Wasserstoffatom des Benzolkerns in der Parastellung zum Stickstoff ersetzt ist. Da das am Stickstoff methyilirte Piperidin in saurer Lösung durch salpetrigsaures Natron nicht verändert wird, so ist es wenig wahrscheinlich, dass unter denselben Bedingungen beim Methylhydrochinolin die Substitution im Pyridinkern erfolgt.

Die Aehnlichkeit des Kairolins mit dem Dimethylanilin documentirt sich auch in dem Verhalten gegen Benzotrichlorid. Beim Erwärmen des ersteren mit Benzotrichlorid entsteht eine Färbung, die in Nuance und Beständigkeit derjenigen des Malachitgrüns sehr ähnlich ist. Das Kairolin scheint also mit ähnlicher Leichtigkeit Condensationsproducte zu geben, wie dies O. Fischer beim Dimethylanilin nachgewiesen hat.

Nitrosokairolin, $C_{10}H_{12}N.O$.

Das Kairolin wurde in der 50fachen Menge sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung die Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit zutropfen gelassen. Es entsteht eine intensiv gelbrothe Lösung. Sie wurde mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein grünes Oel, welches beim Uebergiessen mit Ligroïn und Kratzen mit einem Glasstab krystallinisch erstarrte. Es würde zur Reinigung aus viel Ligroïn unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, dann in Benzol gelöst und mit Ligroïn gefällt. Von einer zuerst ausfallenden harzigen Substanz wurde rasch abfiltrirt und das Filtrat verdunsten gelassen.

Das Nitrosokairolin krystallisirt so in grünen Blättchen aus, die dem Nitrosodimethylanilin sehr ähnlich sehen, sich aber noch schneller wie dieses beim Aufbewahren etwas schwärzen.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, ziemlich schwer in Ligroïn und besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt.

Die Analyse, welche noch durch Hrn. Dr. R. Geigy ausgeführt wurde, ergab die Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O$	Gefunden
C	68.18	67.77 pCt.
H	6.81	6.93 „

Das Nitrosokairolin giebt die Liebermann'sche Reaction nicht. Beim Kochen mit Natronlauge wird es nicht in einer dem Nitrosodimethylanilin analogen Weise zersetzt.

Mononitrokairolin, $C_{10}H_{12}N \cdot NO_2$.

Methylhydrochinolin wurde in der 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung der berechneten Menge Salpeter in dem 10fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure unter Eiskühlung tropfenweise zugefügt.

Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen und mit Natronlauge neutralisirt. Das Nitrokairolin fällt als gelbes Pulver aus, welches durch die Neutralisationswärme zum Schmelzen gebracht wird und nachher in schönen, rothen Krystallen erstarrt.

Aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wurde das Mononitrokairolin in Form langer, rother Nadeln erhalten, die bei $93-94^{\circ}$ schmelzen.

Es ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und steht dem Kairolin in seinen basischen Eigenschaften noch ziemlich nahe.

Es löst sich leicht in concentrirten Säuren und fällt erst bei starkem Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz:

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C	62.50	62.61 pCt.
H	6.25	6.45 >
N	14.58	14.52 >

Dinitrokairolin, $C_{10}H_{11}N(NO_2)_2$.

Kairolin, in dem 10fachen Gewicht Eisessig gelöst, wurde mit der berechneten Menge rauchender Salpetersäure, die mit 5 Theilen Eisessig verdünnt ist, allmählich bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich ziemlich stark. Nach dem Erkalten krystallisirt der Nitrokörper zum Theil aus, zum andern Theil bleibt er in Lösung und kann derselben, nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Natronlauge, durch Aether entzogen werden. Dinitrokairolin bildet aus Alkohol umkrystallisirt goldgelbe Blättchen, die bei 148° schmelzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Ber. für $C_{10}H_{11}N_3O_4$	Gefunden
C	50.63	50.55 pCt.
H	4.64	5.16 >
N	17.72	17.27 >

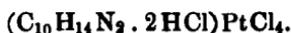
Es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform; löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin. Von concentrirten Säuren wird es leicht aufgenommen, fällt aber schon auf Zusatz von wenig Wasser unverändert wieder aus.

In den Mutterlaugen fand sich eine ganz geringe Quantität Mononitrokairolin.

Amidokairolin, $C_{10}H_{13}N.NH_2$.

Zur Lösung des Mononitrokairolins in concentrirter Salzsäure wurde die erforderliche Menge Zinnchlorür gegeben, und auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser klar blieb. Auf Zusatz von Natronlauge fällt der Amidokörper in Form fein vertheilter Tröpfchen aus, die mit Aether ausgeschüttelt wurden. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein gelbes Oel, welches in der Kälte fest wird, bei gewöhnlicher Temperatur aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Beim Aufbewahren an der Luft färbt es sich unter theilweiser Zersetzung violett-schwarz.

Das salzsaure und bromwasserstoffsäure Salz dieser Base sind zerfiesslich. Gut krystallisirt und schwer löslich sind ein saures weinsaures Salz und das Platindoppelsalz, welches letzteres nach der Formel zusammengesetzt ist:



	Berechnet für obige Formel	Gefunden
C	21.05	20.68 pCt.
H	2.80	2.85 »
Pt	34.01	33.95 »

Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidokairolin.

Wir hofften aus diesem Amidokairolin mittelst der Diazoverbindung das dem Thallin von Skraup entsprechende Oxykairolin zu erhalten. Es hat sich aber gezeigt, dass salpetrige Säure in anderer Weise einwirkt.

Eine Lösung von Amidokairolin in der 25fachen Menge 10 pCt. Schwefelsäure wurde im Kältegemisch mit dem berechneten Gewicht Natriumnitrit tropfenweise versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich tiefroth, so dass sie fast schwarz erscheint; nach einiger Zeit ist sie von rothen Nadelchen erfüllt. Als zur Zersetzung der Diazoverbindung erhitzt wurde, entwickelte sich kein Stickstoff und in der Kälte krystallisirten jene Nadeln wieder aus. Durch Zusatz von 50procentiger Schwefelsäure kann ihre Abscheidung befördert werden.

Sie erwiesen sich als das schwefelsäure Salz einer Base, die auf Zusatz von Natronlauge zu der concentrirten wässrigen Lösung in

violettbraunen Krystallen ausfällt. Letztere wurden aus nicht zu wenig warmem Wasser umkrystallisirt und so in Form intensiv feuerrother Nadeln erhalten, die 5 Moleküle Krystallwasser besitzen, welches sie schon im Exsiccator, schneller bei 100° verlieren, wobei die rothe Farbe in violettbraun umschlägt.

Berechnet für	Gefunden
$C_{10}H_{13}N_3O + 5aq$	
21.2	21.8 pCt.

Dieser Körper ist leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, schmilzt krystallwasserfrei bei 144° unter Schwärzung und Zersetzung. Er giebt die Liebermann'sche Reaction nicht. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu den Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_{13}N_3O$	Gefunden
C 62.82	62.71 pCt.
H 6.80	7.15 »
N 21.98	21.81 » ,

welche auf einen Körper $C_{10}H_{13}N_3O$ deuten.

Die Lösungen desselben in verdünnten Säuren zeichnen sich durch eine intensiv rothe Farbe aus. Die Salze sind meist in einem Ueberschuss der Säure schwerlöslich. Auf Zusatz von überschüssiger, nicht zu verdünnter Schwefelsäure zu einer wässrigen Lösung der Base krystallisirt das schwefelsaure Salz in langen Nadeln aus.

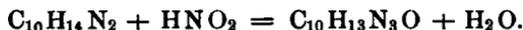
Das salzsaure Salz, das beim Ansäuern einer alkoholischen Lösung mit concentrirter Salzsäure in rothen Nadelchen ausfällt, wurde nach dem Trocknen bei 140—150° analysirt und hat darnach die Zusammensetzung



Der Sauerstoff kann also in der freien Base nicht in Form eines Hydroxyls enthalten sein.

Die Aufklärung der Constitution dieses prächtig krystallisirenden Körpers, welcher der Beständigkeit und der Farbe nach jedenfalls den Azoverbindungen näher steht als den Diazokörpern, muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Die Bildung desselben erfolgt nach der Gleichung:



Dimethylhydrochinoliniumhydroxyd.

Tetrahydrochinolin wurde mit überschüssigem Methyljodid versetzt und einige Zeit im Wasserbade erwärmt; dann das überschüssige Jodmethyl abdestillirt, die wässrige Lösung der entstandenen Jodsalze mit überschüssigem Alkali versetzt und durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether und schliesslich durch Destillation mit Wasserdampf

völlig vom unveränderten Tetrahydrochinolin sowie vom Kairolin befreit. Eine Probe der Lösung blieb mit Natriumnitrit nach dem Ansäuern farblos.

Durch Ueberführen in das ferrocyanwasserstoffsäure Salz, Umsetzung desselben mit Kupfervitriol und genaues Ausfällen der Schwefelsäure mit Barytwasser, wurde dann eine klare, stark alkalisch reagirende Lösung des quaternären Ammoniumhydroxyds erhalten, welche durch Abdestilliren des Wassers stark eingengt wurde.

Das sechsfach hydrirte Pyridin oder Piperidin, sowie das mit demselben homologe Coniin hat A. W. Hofmann bekanntlich durch wiederholte Behandlung mit Jodmethyl und Destillation der gebildeten quaternären Ammoniumhydroxyde für sich oder der entsprechenden Jodide mit Alkali schliesslich in Trimethylamin und in ungesättigte Kohlenwasserstoffe spalten können, die ebenso viele Kohlenstoffatome enthielten, wie die ursprünglich angewandten Basen. Diese schöne Reaction ist auch schon bei einigen andern Alkaloiden mit Erfolg verwerthet worden, wie z. B. beim Tropin und beim Morphin resp. dem Codein. Es schien hiernach von Interesse zu untersuchen, wie sich das Dimethylhydrochinoliniumhydroxyd beim Erhitzen verhalten würde.

Die concentrirte Lösung desselben wurde im Oelbad auf 150° erhitzt. Während bis dahin nur Wasser überging, welches auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Natriumnitrit farblos blieb, also kein Kairolin enthielt, destillirte nun mit dem Wasser in reichlicher Quantität ein Oel über, und beim Einleiten von Dampf konnte leicht fast der ganze Rückstand übergetrieben werden. In dem im Kolben zurückbleibenden Wasser liess sich keine Base mehr nachweisen.

Das übergegangene Oel wurde mit Aether ausgeschüttelt und durch den Siedepunkt sowie die Reaction mit Natriumnitrit in saurer Lösung und endlich durch Ueberführung in das gut krystallisirende Mononitroderivat (Schmelzpunkt 93—94°) als Kairolin nachgewiesen.

Das Dimethylhydrochinoliniumhydroxyd zerfällt also beim Erhitzen für sich in ganz anderer Weise, wie die entsprechenden Derivate der Pyridinreihe, indem es sich in glatter Weise spaltet in die tertiäre Base, das Kairolin, und Methylalkohol, welcher indessen bei der geringen Menge nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

München, 10. August 1885.