

**691. Otto N. Witt: Berichtigung.**

(Eingegangen am 30. December.)

Auf S. 2977 dieser Berichte habe ich eine Notiz über die Wechselwirkung zwischen Orthotoluyldiamin und Acetessigäther veröffentlicht. Bei der Durchsicht der einschlägigen Literatur habe ich zu meinem Bedauern übersehen, dass das gleiche Thema schon im XII. Bande dieser Berichte, S. 953 von den HHrn. Ladenburg und Rügheimer behandelt worden ist. Das von diesen Forschern gewonnene Ergebniss ihrer Untersuchungen stimmt mit dem meinigen genau überein, ist aber noch etwas vollständiger, da die genannten Herren auch das erste Condensationsproduct, welches bei dieser Reaction sich bildet, isolirt und untersucht haben.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin  
im December 1886.

**692. Ludwig Knorr und Carl Klotz: Reductionsversuche mit Oxylepidin und Methyllepidon.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 28. December.)

Oxylepidin und Methyllepidon widerstehen ebenso wie das Carbo-  
styril der Einwirkung saurer Reductionsmittel, dagegen werden sie  
von alkalischen Reductionsmitteln, wie Natriumamalgam und Alkohol  
oder Natrium und Alkohol, leicht angegriffen.

Durch Reduction mit Natriumamalgam und Alkohol verwandeln  
sich Oxylepidin und Methyllepidon in hoch schmelzende, schwach ba-  
sische Substanzen, die jedenfalls durch Verschmelzung zweier Chinolin-  
kerne entstanden gedacht werden müssen. Sie sind ihrer empirischen  
Zusammensetzung nach um 1 Atom Wasserstoffatom reicher als die  
Ausgangsproducte.

$C_{10}H_9NO$	$(C_{10}H_{10}NO)_2$
Oxylepidin,	Reductionsproduct,
$C_{11}H_{11}NO$	$(C_{11}H_{12}NO)_2$
Methyllepidon,	Reductionsproduct.

Die Reduction mit metallischem Natrium und siedendem Alkohol verläuft viel energischer; sie gestattet es, den Sauerstoff aus den oben genannten und ähnlichen Körpern zu eliminiren.

Mit Hilfe dieser Reductionsmethode gelingt es leicht in guter Ausbeute

Oxylepidin in Tetrahydrolepidin,  
Methyllepidon in Methyltetrahydrolepidin,  
Carbostyryl in Tetrahydrochinolin,

überzuführen.

Von den zahlreichen Zwischenproducten, welche die Theorie bei diesen Umwandlungen vorhersehen lässt, konnten wir bis jetzt nur eine Verbindung von der Formel  $C_{10}H_{11}NO$  isoliren, welche aus dem Oxylepidin durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen entsteht.

#### Reduction des Oxylepidins.

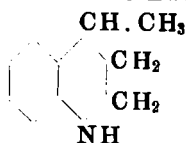
Schüttelt man die alkoholische Lösung des Oxylepidins mit überschüssigem Natriumamalgam, so beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung einer flockigen, weissen Substanz, die durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, Alkali und Alkohol leicht gereinigt werden kann. Aus starker Essigsäure krystallisirt sie in feinen Nadelchen, welche bei  $280^{\circ}$  schmelzen und bei der Analyse Zahlen gaben, die annähernd auf die Formel  $(C_{10}H_{10}NO)_2$  stimmen.

Ber. für $(C_{10}H_{10}NO)_2$		Gefunden
C	75.0	74.1 pCt.
H	6.3	6.2 „

Die Substanz besitzt noch schwach basischen Charakter, sie unterscheidet sich vom Oxylepidin durch den Mangel saurer Eigenschaften. Es kann nicht zweifelhaft sein, dass sie sich von einem Dichinolyl ableitet, dagegen bleibt die Stelle, an welcher die Verschmelzung der beiden Chinolinkerne eingetreten ist, unbestimmt.

Viel energischer als das Natriumamalgam wirkt metallisches Natrium.

Ein Theil Oxylepidin wird in zehn Theilen Alkohol gelöst und zur siedenden Lösung allmählich so viel Natrium in kleinen Stücken zugefügt, als in der angegebenen Menge Alkohol gelöst werden kann. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Abdunsten des Alkohols lässt sich aus der Reactionsmasse mit Wasserdampf ein farbloses Oel abtreiben, das in seinen Eigenschaften dem Tetrahydrochinolin und Tetrahydrochinaldin gleicht und ohne Zweifel das Tetrahydrolepidin



darstellt.

Das Oel wurde zur Analyse über Baryumoxyd getrocknet und über Natrium destillirt; es ist frisch destillirt farblos, stark lichtbrechend und besitzt einen stechenden Geruch, der Siedepunkt liegt bei 740 mm Druck bei 250—253° (Thermometer ganz i. D.)

	Ber. für $C_{11}H_{13}N$	Gefunden
C	81.6	81.5 pCt.
H	8.8	9.1 »
N	9.5	9.7 »

Um das Oel sicher als Tetrahydrolepidin zu identificiren, stellten wir es aus dem Lepidin dar nach der bekannten Methode durch Reduction mit Zinn und Salzsäure; beide Basen erwiesen sich als identisch; das Tetrahydrolepidin aus Lepidin gab bei der Verbrennung die Zahlen: 81.6 pCt. Kohlenstoff und 8.6 pCt. Wasserstoff.

Aus der alkalischen Flüssigkeit, aus welcher das Tetrahydrolepidin mit Wasserdampf abgetrieben worden, schied sich eine Substanz in Nadeln aus, welche sich vom Oxylepidin durch ihre Unlöslichkeit in Alkali und leichte Löslichkeit in kaltem Alkohol scharf unterscheidet. Dieselbe wurde zur Analyse aus ganz verdünntem Alkohol umkrystallisirt, Schmp. 101°.

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO$	Gefunden
C	74.5	74.2 pCt.
H	6.8	7.1 »
N	8.7	8.9 »

Die analytischen Zahlen zeigen, dass die Verbindung ein Dihydrooxylepidin darstellt; an welcher Stelle des Pyridinkerns die Reduction eingetreten ist, lässt sich mit Sicherheit nicht angeben, indess scheint die Unlöslichkeit der Substanz in Alkali darauf hinzudeuten, dass sie das Hydroxyl vielleicht in ähnlicher Weise wie im Tropin und Conydrin<sup>1)</sup> gebunden enthält.

Das Dihydrooxylepidin besitzt schwach basischen Charakter, seine Salze dissociiren mit Wasser. Es ist unlöslich in Alkali, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Salpetrige Säure ist in der Kälte ohne Einwirkung, in der Wärme veranlasst sie die Bildung einer noch nicht näher untersuchten Säure.

#### Reduction des Methyllepidons.

Natriumamalgam reducirt das Methyllepidon in kalter, alkoholischer Lösung zu einem schon früher beobachteten<sup>2)</sup> Körper vom Schmelzpunkt 268°, der seine Entstehung der Verkettung zweier Chinolinreste

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 130.

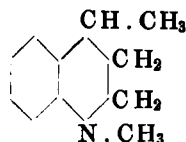
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 236, 109.

verdankt. Aus Eisessig umkrystallisirt und mit Alkohol gewaschen, lieferte er auf die Formel  $(C_{11}H_{12}NO)_2$  stimmende Zahlen:

Ber. für $(C_{11}H_{12}NO)_2$	Gefunden
C 75.8	75.5 pCt.
H 6.9	7.1 „

Die Verbindung gleicht in ihrem Verhalten dem Reductionsproduct des Oxylepidins von der Formel  $(C_{10}H_{10}NO)_2$ ; sie ist unlöslich in Alkali, Wasser und Alkohol, löslich in starker Salzsäure, aus welcher sie durch Wasser wieder ausgeschieden wird.

Durch Einwirkung von metallischem Natrium auf die siedende alkoholische Lösung des Methyllepidons wird dieses glatt in das Dimethyltetrahydrochinolin übergeführt.



Die Ausführung der Reduction geschieht genau in derselben Weise wie beim Oxylepidin. Das Dimethyltetrahydrochinolin siedet bei 757 mm Druck um 255° (Thermometer ganz i. D.); es ist frisch im Wasserstoffstrom destillirt farblos, färbt sich aber an der Luft durch Oxydation rasch braun. Es verhält sich wie das Methyltetrahydrochinolin von Königs und Hoffmann, liefert ein gelbes Chlorplatinat und ein orangerohes, öliges Nitrosoprodukt.

Die Analyse bestätigte die Formel  $C_{11}H_{13}N$ .

	Berechnet	Gefunden
C	82.0	81.8 pCt.
H	9.3	9.1 „
N	8.7	8.8 „

Zum Vergleich wurde die Base aus dem Jodmethylat des Lepidins durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Beide Producte erwiesen sich identisch.

#### Reduction des Carbostyrils.

Da das Oxylepidin ein Homologes des Carbostyrils darstellt, so zogen wir auch das Carbostyril in den Kreis unserer Untersuchung. Es verwandelt sich bei der Reduction mit Natrium und Alkohol in das Tetrahydrochinolin, das durch sein Verhalten und die Schmelzpunkte seiner charakteristischen Salze leicht identificirt wurde.

Wir fanden den Schmelzpunkt des Chlorhydrates bei 180—181°, den Zersetzungspunkt des Chloroplatinates bei 200°. Die Analyse des letzteren ergab 28.8 pCt. Platin, berechnet für  $(C_9H_{11}NHCl)_2PtCl_4$  28.7 pCt. Platin.

Wir beabsichtigen diese Versuche auch auf complicirtere sauerstoffhaltige Chinolinabkömmlinge auszudehnen.

### 693. L. Knorr: Berichtigung.

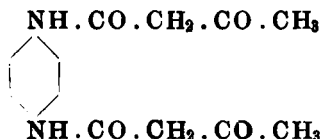
(Eingegangen am 28. December.)

Im letzten Heft dieser Berichte<sup>1)</sup> beschreibt Hr. Otto N. Witt die Wechselwirkung zwischen Acetessigester und Orthotoluyldiamin und kündigt weitere Versuche mit Meta- und Paradiaminen an.

Seine Mittheilung veranlasst mich, einen Druckfehler in einer früheren Notiz<sup>2)</sup> »Synthese von Chinolinderivaten« zu berichtigen, den ich bisher übersehen habe.

Ich habe dort auf S. 545 eine Substanz von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{16}N_2O_4$  beschrieben, die ich bei der Einwirkung von Acetessigester auf Paraphenyldiamin gewonnen habe. Es findet sich dort irrtümlich statt Paraphenyldiamin Orthophenyldiamin gedruckt.

Nachdem ich in den Annalen der Chemie 236, p. 69 gezeigt habe, dass die Anilacetessigsäure als Anilid der Acetessigsäure aufgefasst werden muss, so ist das Einwirkungsproduct des Acetessigesters auf das Paraphenyldiamin wohl ebenfalls als eine amidartige Verbindung aufzufassen:



die Condensation dieser Substanz zu einem Chinolinderivat ist mir bis jetzt nicht gelungen. Concentrirte Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Einwirkung, bei 100° spaltet sie Paraphenyldiamin ab.

Ich beabsichtige, die Condensationsversuche unter veränderten Bedingungen zu wiederholen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2977.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 540.