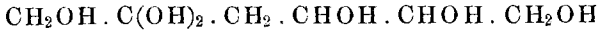


säure zu vergleichen. Mit den bezüglichen Versuchen bin ich eben beschäftigt.

Am Schlusse seiner Abhandlung spricht Maquenne noch die Vermuthung aus, der Unterschied zwischen Mannit und Dulcit, sowie ihren Abkömmlingen könnte vielleicht darauf beruhen, dass der letztere die Constitution



besässe, also zwei Hydroxyle an einem Kohlenstoffatom enthielte. Die von Maquenne selbst als Beispiele angeführten Verbindungen, Mesoxalsäure und Dioxyweinsäure, und alle anderen Substanzen, welchen wir eine analoge Constitution zuzuschreiben pflegen, unterscheiden sich aber in ihrem ganzen Verhalten, insbesondere gegen Fehling's Lösung, Phenylhydrazin, Hydroxylamin u. s. w., so wesentlich von Dulcit und Schleimsäure, dass nach meiner Ansicht wenigstens obige Vermuthung der thatsächlichen Grundlage entbehrt.

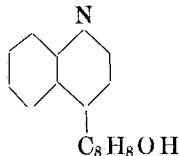
München, den 5. April 1888.

252. Bernhard Heymann und Wilhelm Koenigs: Ueber einige Lepidinverbindungen.

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

(Eingegangen am 10. April.)

Aus dem Cinchonin, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$, haben Comstock und Koenigs¹⁾ ein Chinolinderivat, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NOH}$, erhalten das sogenannte Homapocinchen, welches den einwerthigen Rest $\text{C}_8\text{H}_8\text{OH}$ eines Homologen des Phenols mit dem Chinolinrest in der Py-3-Stellung verbunden enthält, also die Formel



besitzt.

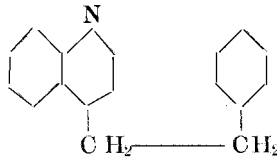
Versuche der Umwandlung von Homapocinchen und einem der synthetisch dargestellten Py-3-Phenolchinoline²⁾, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$,

¹⁾ Diese Berichte XX, 2682.

²⁾ Koenigs und Nef, diese Berichte XX, 623.

in einander, stiessen bis jetzt auf unerwartete Schwierigkeiten. Dieselben konnten möglicherweise ihren Grund darin haben, dass das Homapocinchen nicht, wie früher vermuthet, vom Py-3-Phenylchinolin, $C_9H_6N \cdot C_6H_5$, sich ableitet, sondern von einer Base, welche zwischen Chinolin- und Phenylrest entweder noch eine, oder zwei CH_2 -Gruppen enthält, welcher also entweder die Formel, $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ oder $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ zukommen würde.

Wir haben im Einverständniß mit Hrn. Comstock zunächst die letztere Annahme einer experimentellen Prüfung unterzogen und daher die Darstellung der Base



welche man als Beazyllepidin bezeichnen kann, sowie die der drei möglichen Oxybeazyllepidine, $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4OH$, in Angriff genommen.

Wir erlauben uns, schon jetzt über die noch keineswegs abgeschlossenen Versuche zu berichten, weil das von uns dargestellte *p*-Oxybeazyllepidin eine überraschende Aehnlichkeit mit dem Homapocinchen zeigt, und weil wir uns die ungestörte Fortführung unserer Versuche sichern möchten.

Im Py-3-Methylchinolin oder Lepidin, welches neben Chinolin durch Schmelzen von Cinchonin mit Alkalien entsteht, besitzen die Wasserstoffatome der Methylgruppe bekanntlich ¹⁾ eine ähnliche Reactionsfähigkeit, wie sie zuerst von Jacobsen und Reimer ²⁾ bei den in der α -Stellung methylirten Pyridinen und Chinolinen beobachtet worden ist. Durch Einwirkung von Benzaldehyd und Chlorzink entsteht mit Leichtigkeit das Benzylidenchinaldin resp. -Lepidin, $C_9H_6N \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Ebenso leicht bilden sich Nitro- und Oxybenzylidenverbindungen, und zwar gelingt dies beim Lepidin ebenso wie beim Chinaldin nach den Beobachtungen von Wallach und Wüsten ³⁾ — am besten durch Erhitzen der Base mit dem betreffenden Nitro- resp. Oxybenzaldehyd und Kaliumbisulfat.

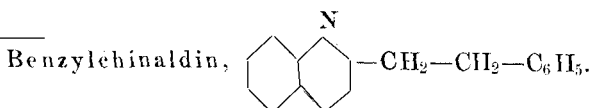
¹⁾ Doebner und v. Miller, diese Berichte XVIII, 1646. Vergl. auch Traub: Chinophthalon, welches durch Condensation von Cinchoninchinolin mit Phtalsäureanhydrid dargestellt wurde, und welches wahrscheinlich dem Lepidinhalt seine Entstehung verdankt.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1082 und 2602.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2007.

Diese dem Stilben entsprechenden Benzylidenverbindungen lassen sich nun durch mehrstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure, Eisessig und Phosphor in die dem Dibenzyl correspondirenden Benzylchinaldin- resp. Benzyllepidinderivate überführen ¹⁾. Chinolin wird unter diesen Bedingungen nicht hydriert. Wir verfahren bei diesen Reductionen so, dass wir 1 g der betreffenden Benzylidenverbindungen mit 7 ccm bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure, 4 ccm Eisessig und 0.2 g amorphem Phosphor circa 10 Stunden unter Rückfluss kochten.

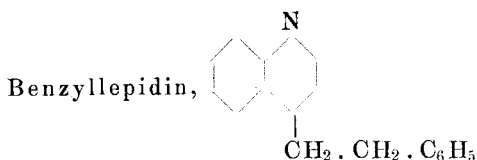
Wir erhielten so das Benzylchinaldin und -lepidin und das *p*-Oxybenzyllepidin. Ferner sind im Folgenden kurz beschrieben das zur Gewinnung des letzteren und seiner Isomeren von uns dargestellte *p*- und *o*-Oxybenzylidenlepidin und das *m*-Nitrobenzylidenlepidin.



Wir hatten dasselbe zuerst erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von Benzylidenchinaldin mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig auf 150° im geschlossenen Rohr. Dabei hatte sich ein gut krystallisiertes Perjodid ausgeschieden, welches durch Bisulfitlösung leicht zersetzt wurde, worauf sich auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak die Base ölig abschied. Später stellten wir die Verbindung in der oben angegebenen Weise durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure, Phosphor und Eisessig dar.

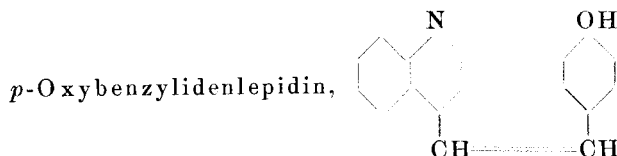
Das Benzylchinaldin erstarrt in der Kälte zu farblosen Krystallen, die gegen 30° schmelzen. Es löst sich leicht in den meisten indifferenten Lösungsmitteln und krystallisirt gut aus Benzol oder Ligroin. Es ist mit Wasserdämpfen von 100° nur wenig flüchtig. Die Salze der Mineralsäuren sind in der Kälte meist schwer löslich und scheiden sich aus der heissen Lösung meist ölig oder harzig aus. Gut krystallisirt das neutrale weinsaure Salz, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer, in überschüssiger Weinsäurelösung leicht löslich ist. Besonders schön krystallisirt das Pikrat beim Erkalten der heiss gemischten, verdünnten Lösungen von Pikrinsäure und Base. Die so erhaltenen prächtigen, hellgelben Prismen schmelzen gegen 130° und lösen sich auch in heissem Alkohol nur schwierig auf.

¹⁾ Wie H. Baurath (diese Berichte XXI, 821) inzwischen mitgetheilt hat, lässt sich das α -Stilbazol (Benzylidenpicolin) in ähnlicher Weise zu Dihydrostilbazol (Benzylpicolin) reduciren.



Wenn man die saure Lösung des Reductionsproductes des Benzylidenlepidins mit Ammoniak übersättigt, so fällt die freie Base krystallinisch aus. Sie krystallisirt sehr schön aus heissem Alkohol auf Zusatz von Wasser bis zur deutlichen Trübung. Die wiederholt aus Weingeist und schliesslich aus Ligroin umkrystallisirte Base schmolz bei 100—101°. Die im Vacuum getrocknete Substanz zeigte nach dem Erhitzen auf 100° keinen Gewichtsverlust. Sie wurde ebenso, wie die folgenden Verbindungen mittelst Bleichromat im offenen Rohr verbrannt.

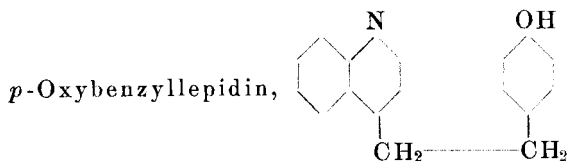
| Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ N | | Gefunden |
|---|-------|------------|
| C | 87.55 | 87.73 pCt. |
| H | 6.44 | 6.46 » |



2 g Lepidin wurden mit 1.7 g *p*-Oxybenzaldehyd und 5 g feingepulvertem Kaliumbisulfat circa 8 Stunden auf 150—160° erhitzt, und die resultirende, harte, rothe Masse, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Das zurückbleibende in Wasser und in Alkohol schwer lösliche salzsaure *p*-Oxybenzylidenlepidin wurde durch Umkrystallisiren aus heissem, salzsäurehaltigem Alkohol in schönen, feurigrothen Nadelchen erhalten. Die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base krystallisirt aus absolutem Alkohol, in welchem sie auch in der Wärme schwer löslich ist, in gelben, krystallwasserfreien Nadelchen oder Prismen, die bei 252—253° schmelzen.

| Berechnet für C ₁₇ H ₁₃ NO | | Gefunden |
|--|-------|------------|
| C | 82.59 | 82.59 pCt. |
| H | 5.26 | 5.43 » |

Die Base ist in verdünnter Natronlauge schwer löslich; beim Erkalten der heissen, gelben Lösung, scheidet sich das gelbe Natriumsalz krystallinisch aus. Das Baryumsalz ist noch schwerer löslich.



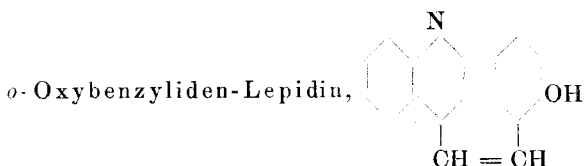
Dasselbe wurde durch Reduction der vorigen Verbindung gewonnen. Die durch Ammoniak gefällte, farblose Base wurde in verdünnter, kalter Natronlauge gelöst und aus der gelb gefärbten Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder gefällt. Nach weiterer Reinigung mittelst des gut krystallisirenden, in der Kälte ziemlich schwer löslichen Baryumsalzes und Umkrystallisiren der Base aus Alkohol schmolz dieselbe bei 179—180°. Die bei 130° getrocknete Substanz wurde analysirt.

| | |
|--|------------|
| Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ NO | Gefunden |
| C 81.93 | 82.14 pCt. |
| H 6.02 | 6.19 » |

Die Base zeigt eine überraschende Aehnlichkeit mit dem Homapocinchin, dem ja die gleiche empirische Formel zukommt. Wie dieses ist sie in verdünntem Alkohol, in Aether, Ligroin schwer, in Essigäther leicht löslich. Aus letzterem krystallisiren beide Körper bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in farblosen, durchsichtigen, an beiden Enden zugespitzten, anscheinend rhombischen Prismen, die in beiden Fällen dieselbe schiefe Auslöschungsrichtung (c. 30°) zeigen. Auch im Schmelzpunkte stehen die Basen einander ziemlich nahe, die vorliegende Substanz schmilzt bei 179—180°, Homapocinchin bei 184—185°. Wie letzteres löst sich die Base bereits in der Kälte mit gelber Farbe in verdünnter Natronlauge und lässt sich aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure in farblosen Nadelchen wieder abscheiden. Auch das bromwasserstoffsäure Salz krystallisirt, wie die entsprechende Verbindung des Homapocinchins, in langen, gelben, glänzenden Nadeln von anscheinend gleicher Ausbildung. Beide Salze zeigen gerade Auslöschungsrichtung, und sind beide in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich. Während indessen der Schmelzpunkt des bromwasserstoffsäuren Homapocinchins bei 220—222° liegt, wurde der Schmelzpunkt des bromwasserstoffsäuren *p*-Oxybenzyl-Lepidins gegen 250° beobachtet. Ein weiterer Unterschied liegt in dem Verhalten der Baryumsalze; das Homapocinchin ist in verdünnter Barytlösung leichter löslich, als der vorliegende Körper.

Leider ist es uns noch nicht gelungen, messbare Krystalle der beiden Basen zu erhalten, wodurch eine krystallographische Vergleichung derselben ermöglicht würde. Wir hoffen indessen nach einem ein-

gehenderen Studium der fraglichen Körper in urzem Kdarüber berichten zu können, ob die angeführten Differenzen in den Eigenschaften dieser Substanzen durch etwaige Verunreinigungen hervorgerufen sind, oder ob wir es hier mit zwei verschiedenen Verbindungen zu thun haben.

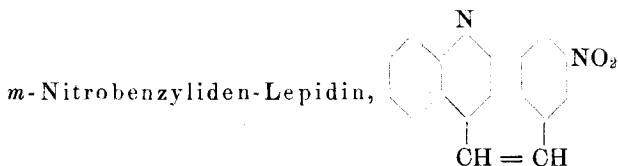


Das salzsaure Salz der Base wurde auf dieselbe Weise gewonnen, wie die entsprechende *p*-Verbindung. Das rothgelbe Salz ist in Wasser und in Alkohol schwer löslich. Die freie Base gewinnt man am besten auf die Weise, dass man zur heissen, mit etwas Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung des Salzes Sodalösung hinzufügt und hierauf mit Wasser verdünnt. Die Base scheidet sich hierbei in feinen, gelben Kryställchen aus und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, indem sie leichter löslich ist, als die *p*-Verbindung, leicht rein erhalten werden. Sie schmilzt alsdann bei 219^o.

Die bei 130^o getrocknete Substanz wurde analysirt.

| | |
|---|------------|
| Ber. für C ₁₇ H ₁₃ NO | Gefunden |
| C 82.59 | 82.74 pCt. |
| H 5.26 | 5.26 » |

Auch in Natronlauge ist die Base leichter löslich, als die isomere *p*-Verbindung. Versetzt man die verdünnte, alkalische Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich sofort das salzsaure Sals aus.



2 g Lepidin wurden mit 2.1 g *m*-Nitrobenzaldehyd und 5 g Kaliumbisulfat ca. 8 Stunden auf 150—160^o erhitzt. Die resultirende steinharte, bräunliche Masse wurde zerrieben, mit Salzsäure ausgekocht und der Rückstand zur Entfernung etwa unangegriffenen Nitrobenzaldehydes mit heissem Alkohol ausgezogen. Das zurückgebliebene, sehr schwer lösliche salzsaure Salz des Condensationsproductes wurde in Wasser suspendirt und unter Zusatz von überschüssiger Sodalösung einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die freie Base in wenig gefärbten, feinen Nadelchen absetzte.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle wurde sie in schönen, concentrisch gruppirten Nadeln oder Spiessen gewonnen, die je nach der Dicke der Krystalle mehr oder minder grünlich gelb gefärbt erschienen und bei 135 — 136° schmolzen.

Die bei 110° getrocknete Substanz wurde analysirt.

| | |
|-------------------------------|------------|
| Ber. für $C_{17}H_{13}O_2N_2$ | Gefunden |
| C 73.91 | 73.88 pCt. |
| H 4.35 | 4.52 » |

Die Base ist in kaltem Alkohol schwer, leichter in heissem löslich. Das salzsaure Salz ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich und scheidet sich aus der heissen, wässerigen Lösung in gelben Flocken ab.

Ueber das aus dieser Verbindung gewonnene *m*-Oxzbenzyliden-Lepidin und dessen Reductionsproduct, sowie über das Reductionsproduct des *o*-Oxybenzyliden-Lepidins werden wir in kurzem berichten.

253. G. Ciamician und G. Magnanini: Ueber die Bildung der beiden isomeren Tetrabromide des Pyrrolylens.

(Eingegangen am 10. April.)

In einer im verflossenen November der Gesellschaft vorgelegten Mittheilung¹⁾ hat der Eine von uns gezeigt, dass, entgegen den Aeusserungen der HHrn. Grimaux²⁾ und Cloëz, aus den Beobachtungen von Ciamician und Magnaghi³⁾ mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorgeht, dass das Pyrrolylen (oder Erythren) bei Behandlung mit Brom direct zwei isomere Tetrabromide zu geben im Stande ist.

Zur endgiltigen Entscheidung der Frage über die Entstehung der beiden Pyrrolylentetrabromide bei der Absorption des aus dem Erythrit erhaltenen Kohlenwasserstoffs durch Brom haben wir die Versuche von Ciamician und Magnaghi wiederholt, und zwar unter Vermeidung jeder Erwärmung des Gemenges der beiden Bromide, da Grimaux und Cloëz nachgewiesen haben, dass bei der Destillation das höher schmelzende Pyrrolylentetrabromid sich in das niedriger schmelzende verwandelt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 3061.

²⁾ Bull. soc. chim. 48, 31.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2079 und XIX, 569.