

### 356. Gaetano Magnanini: Ueber die Verwandlung des Methylketols in Chinaldin.

(Eingegangen am 9. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass sich das Methylketol und das Skatol durch Einwirkung von Chloroform und Bromoform bei Gegenwart von Natriumalkoholat in zwei gechlorte, beziehungsweise zwei gebromte Basen verwandeln lassen, welche die Formeln  $C_{10}H_8ClN$  und  $C_{10}H_8BrN$  besitzen. Ich habe damals die begründete Vermuthung ausgesprochen, dass die vier Basen als gechlorte und gebromte Methylchinoline aufzufassen seien, und dass somit die Reaction der Verwandlung des Pyrrols in  $\beta$ -Chlorpyridin und  $\beta$ -Brompyridin durchaus entsprechen würde. Die experimentelle Bestätigung dieser Vermuthung durch die Ueberführung des aus dem Methylketol erhaltenen Bromchinaldins in die bromfreie Base konnte damals aus Substanzmangel nicht geliefert werden.

Bei der Wiederaufnahme dieser Versuche ist es mir nun gelungen das Chinaldin als solches sicher zu erkennen, und ich gebe im Nachstehenden die Beschreibung der dabei erhaltenen Versuchsergebnisse.

Von den vier halogenirten Basen, die aus Methylketol und Skatol erhalten wurden, lässt sich das Bromchinaldin am leichtesten reduciren. 4 g Bromchinaldin, in bekannter Weise aus Methylketol erhalten, wurden mit der 10fachen Menge Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor im Rohr durch 6—7 Stunden auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Beim Destilliren des mit Kali übersättigten Röhreninhaltes mit Wasserdämpfen, geht ein farbloses, schweres Oel über, welches der wässrigen Flüssigkeit durch Aether entzogen und nach dem Trocknen, fractionirt wurde. Der grösste Antheil desselben geht dabei bei  $238—240^{\circ}$  über, während die höher siedenden Antheile sehr unbedeutend sind und aus unverändertem Bromchinaldin bestehen.

Indessen ist die erhaltene Base nicht vollkommen bromfrei und um daraus das reine Chinaldin abzuscheiden, habe ich das Reductionsproduct mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung fractionirt gefällt. Im Anfang scheiden sich die fadenförmigen, gelben, bei  $192^{\circ}$  schmelzenden Nadeln des Chinaldinpikrats aus und nur aus den letzten Laugen erhält man die kurzen Nadelchen der Pikrinsäureverbindung des unveränderten Bromchinaldins.

Das bei  $192^{\circ}$  schmelzende Pikrat gab bei der Analyse die folgenden Zahlenwerthe:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9N \cdot C_6H_3O(NO_2)_3$
C	52.07	51.61 pCt.
H	3.48	3.23 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2608.

Das aus der richtig schmelzenden, analysirten Pikrinsäureverbindung zurückgewonnene Chinaldin wurde in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Aus siedender verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, stellte das Chloroplatinat orangerothe Prismen dar, die bei 228—230° schmolzen und bei der Analyse sich als reines Chinaldinplatinodoppelchlorid erwiesen:

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_9NHCl)_2 \cdot PtCl_4$
Pt <sup>1)</sup>	27.95	27.95 pCt.

Zur weiteren Identificirung der von mir erhaltenen Base mit dem Chinaldin wurde dieselbe in das von Döbner und Miller<sup>2)</sup> beschriebene Chinaldinjodmethylat verwandelt. Dabei erhielt ich citronengelbe, bei 195° schmelzende Nadeln, welche von den aus synthetischem Chinaldin bereiteten nicht zu unterscheiden waren und dieselbe für die Chinaldinjodmethylverbindung charakteristische, carminrothe, in Alkohol lösliche Färbung gaben, die beim Erwärmen des Chinaldinjodmethyls mit concentrirtem Kali an der Luft auf dem Wasserbade entsteht.

Die folgende Zusammenstellung lässt die Identität der von mir erhaltenen Base mit dem Chinaldin deutlich hervorgehn:

	Base aus dem Methylketol erhalten	Chinaldin	$\beta$ -Methylchinolin	$\gamma$ -Lepidin
Siedepunkt	gegen 238–240°	240°	250°	256°
Schmelzpunkt des Pikrats	192°	192° (inconstant) Knorr	187° Döbner und Miller	207–208° Döbner und Miller
Schmelzpunkt des Chloroplatinats	228–230°	226–230° Fischer und Kuzel; 226° Friedländer und Göhring		226–230° Knorr
Schmelzpunkt der Jodmethylverbindung	195°	195° Döbner und Miller	221° Döbner und Miller	173–174° Döbner und Miller

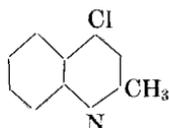
Die Bildung von Chinaldin aus dem Methylketol beweist, dass die aus dem Methylketol durch Chloroform und Bromoform erhaltenen Basen wirklich als Monochlorchinaldin respective Monobromchinaldin aufzufassen sind, und lässt ausserdem die Stellung des Chlors beziehungsweise des Bromatoms darin sicher ableiten, wenn man die

<sup>1)</sup> Pt = 194.34.

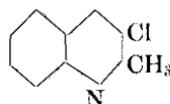
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1643.

wohlberechtigte Annahme macht, dass beide Reactionen auf gleiche Weise erfolgen:

Setzt man somit gleiche Stellung für das Chlor und das Brom voraus, so kann das aus dem Methylketol erhaltene Monochlorchinaldin, welches bei 71—72° schmilzt, nur das  $\beta$ -Chlorchinaldin sein, da die einzige noch mögliche Chlorverbindung, welche das Chlor in der  $\gamma$ -Stellung enthält, das von M. Conrad und L. Limpach<sup>1)</sup> entdeckte  $\gamma$ -Chlorchinaldin, bei 42—43° schmilzt, und daher sicher von dem aus dem Methylketol erhaltenen verschieden ist:



Chlorchinaldin von Conrad und Limpach.



Chlorchinaldin aus Methylketol.

Hiernach ist schliesslich endgültig bewiesen, dass bei der Verwandlung der Indole in Chinolinderivate durch die Chloroform- oder Bromoformreaction, wie bei den entsprechenden Umwandlungen des Pyrrols, das in den Pyrrolkern eintretende Kohlenstoffatom in dem dadurch entstehenden Pyridinring die  $\beta$ -Stellung einnimmt. Bei der Einwirkung des Jodmethyls auf die Indole tritt die Methylengruppe hingegen in die  $\alpha$ -Stellung ein, wahrscheinlich weil die dabei gebildeten Hydrochinoline secundäre Basen sind.

Padua, 30. Mai 1888. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

**357. Arnold Reissert: Zur Constitution der Pyranilpyroönsäure, des Pyranilpyroönlactons und der Anilbernstensäure; Antwort an Hrn Anschütz.**

(Eingegangen am 14. Juni.)

In einer kürzlich in den »Annalen der Chemie« veröffentlichten Abhandlung<sup>2)</sup> bespricht Hr. Anschütz die Constitution der von mir als Pyranilpyroönsäure bezeichneten Substanz. Hr. Anschütz führt eine Reihe von Gründen an, welche ihn zu einer von der meinigen<sup>3)</sup> abweichenden Ansicht über die Constitution der Pyranilpyroönsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 952.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 246, 115.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 1364.