

176. Eug. Bamberger und F. Lengfeld: Neue Reducions-
producte des Chinolins.

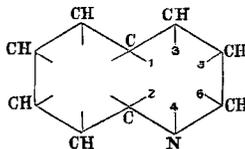
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie der Wissenschaften
zu München.]

(II. Mittheilung über hydrirte Chinoline.)

(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir theilen im Folgenden die Resultate einer Untersuchung mit,
welche zur Prüfung der in Liebig's Annalen vor Kurzem entwickelten
Ansichten unternommen worden ist.

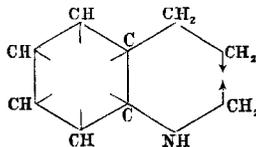
Dort ist das Chinolin als dihexacentrisches Gebilde betrachtet
worden



und die Ansicht ausgesprochen, dass es sich solchen Angriffen gegen-
über, welche die Existenz eines seiner zwei hexacentrischen Valenz-
systeme gefährden, wie Naphtalin, wie überhaupt jedes hexacentrische
Gebilde verhalten wird.

Der Beweis dieser Ansicht ist bereits an dem Beispiel des lange
bekannten Tetrahydrochinolins ¹⁾ und seiner Substitutionsproducte ²⁾
von dem Einen von uns durchgeführt worden.

Führt man nämlich dem sogenannten Pyridinring des Chinolins
— nach jenen Betrachtungen existirt ein solcher gar nicht im Chinolin —
an den Punkten 3, 4, 5, 6 Wasserstoff zu, so geht das Valenzpaar 1, 2
aus dem Zustand potentieller in denjenigen actualer Bindung über,
und das linksgeschriebene System schliesst sich zum Benzolring, neben
welchem der hydrirte »Pyridin«-Complex 3, 4, 5, 6 als alicyclische ³⁾
Seitenkette weiterfunctionirt. Das Py-Tetrahydrochinolin

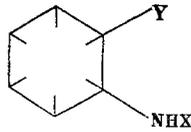


¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 21.

²⁾ Loc. cit. p. 28.

³⁾ Ich nenne jetzt allgemein ringförmige (erschöpfend hydrirte) Gebilde,
welche die Eigenschaften von Fettkörpern besitzen, »alicyclisch«.

ist daher ein zweifach substituiertes Anilin¹⁾ vom Typus

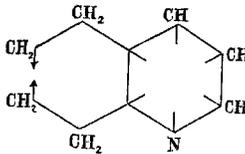


dessen Substituenten die im Allgemeinen nicht in Betracht kommende Eigenschaft ringförmigen Ineinandergreifens besitzen.

In seiner Eigenschaft als substituiertes Anilin ist B-Tetrahydrochinolin weiterer Hydrierung — unter den üblichen Bedingungen — nicht zugänglich²⁾. Die reducirende Wirkung des Natriums (bei der Siedetemperatur des Amylalkohols) geht daher nicht weiter als bis zur Bildung des Tetrahydrochinolins.

Unsere Hypothese giebt auch für den Fall, dass die additionellen Wasserstoffatome an anderen Orten und in anderer Atomzahl in das Molekül des Chinolins eintreten, eine präzise Antwort auf die Frage nach der chemischen Natur der dabei zu erwartenden Hydrochinoline.

Erfolgt beispielsweise die Aufnahme von vier Addenden im sogenannten Benzolkern (auch dieser ist unserer Ansicht nach nicht im Chinolin vorhanden), so resultirt ein B-Tetrahydrochinolin



welches nun — im Gegensatz zum Chinolin und zum Py-Tetrahydrochinolin — einen Pyridinring aufzuweisen hat, neben welchem das die vier additionellen Wasserstoffatome tragende System als zur Seitenkette degradirter »Benzolkern« fortbesteht.

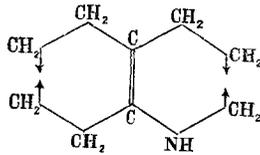
B-Tetrahydrochinolin wird danach die Eigenschaften eines ortho-dialkylirten Pyridins zeigen müssen.

An der Hand unserer Betrachtungsweise lässt sich die verändernde Wirkung additionell eintretender Wasserstoffatome auch weiter bis zu dem Punkt verfolgen, wo sie in der Zahl 8 beiden hexacentrischen Systemen des Chinolins incorporirt werden. Für diesen Fall der

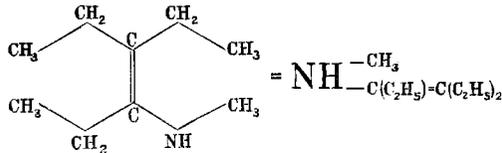
¹⁾ Ich habe inzwischen — nach Abschluss der Annalenarbeit — auch auf anderem Wege als dem dort angegebenen, nämlich durch das Studium der verschiedenen stellungsisomeren Tetrahydrotoluchinoline, bewiesen, dass B-Tetrahydrochinolin ein alkylirtes Anilin ist, und werde die betreffende Untersuchung später in Gemeinschaft mit Hrn. Wulz mittheilen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 15.

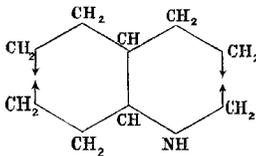
symmetrischen Oktohydrierung ist ein — wie die Figur zeigt — beiderseitig aliphatisches (alicyclisches) Gebilde zu erwarten



dessen Functionen etwa diejenigen eines complex gebauten ungesättigten Dialkylamins

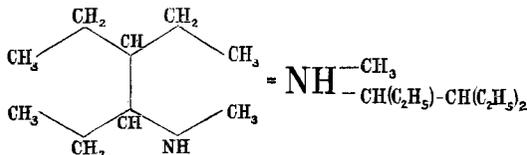


sein sollten. Da aber die Aethylenbindung aliphatischer Substanzen nach zahlreichen Erfahrungen sehr leicht zur einfachen gelöst werden kann, so war die Möglichkeit, sogar die Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass die Hydrierung bei der Bildung des Oktoderivats nicht festzuhalten sei, sondern — unter Auflösung der doppelten Bindung — gleich weiter bis zur Entstehung des zehnfach hydrierten Chinolins



fortschreiten würde — selbst für den Fall, dass die Menge des Reductionsmittels zur Einführung von zehn Wasserstoffatomen nicht ausreichend wäre.

Auch die Eigenschaften eines solchen Dekahydrochinolins sind durch unsere Auffassungsweise im Voraus bestimmt; sie sollten diejenigen eines gesättigten aliphatischen Diamins



sein ¹⁾.

¹⁾ Wir dürfen wohl hinzufügen, dass die ringförmige Anordnung sich in gewissen Eigenschaften, z. B. im Verhalten gegen Oxydationsmittel immer noch geltend machen wird. Das ist bei früheren Gelegenheiten (s. a. die vorgehende Abhandlung) nicht besonders bemerkt, weil es eigentlich selbstverständlich ist.

Das Ergebniss unserer Versuche hat allen diesen Voraussetzungen entsprochen.

Wir erhielten beim Erhitzen von Tetrahydrochinolin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor ein Dekahydrür — selbst unter Umständen, wo die Menge des verfügbaren Wasserstoffs unterhalb derjenigen gewählt wurde, welche für die Bildung eines solchen perhydrirten Chinolins nothwendig ist. In diesem Falle war als Begleiter desselben ein wasserstoffärmeres Product entstanden, — wie sich herausstellte, ein sechsfach hydrirtes Chinolin, dessen Menge sich nicht allein von der Quantität des Reductionsmittels, sondern auch von der Dauer, der Temperatur und dem Tempo des Erhitzens in hohem Maasse abhängig zeigte.

Ein Oktohydrür aber konnte unter keinen Bedingungen erhalten werden.

Die chemische Natur der Dekabase war die, welche man von einem gesättigten secundären Amin der Fettreihe erwarten sollte.

Man kann daher sagen: das Dekahydrochinolin ist das Piperidin der Chinolinreihe.

Die pharmakologische Untersuchung hat diesen chemischen Befund nachträglich bestätigt, wie denn auf dem Gebiet der hydrirten Basen chemische und physiologische Methoden Hand in Hand zu gehen pflegen.

Es ist kein Zweifel, dass auch die Bestimmung des Geschwindigkeitscoefficienten zum gleichen Resultat führen wird.

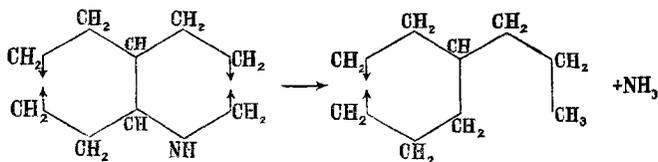
Ueber das Hexahydrochinolin können wir vorerst nur spärliche Mittheilungen machen, weil wir nicht viel mehr davon besaßen, als zur Feststellung seiner Zusammensetzung erforderlich war. Denn da das Dekahydrür zunächst das einzige Ziel unserer Versuche war, so suchten wir die Bildung dieses wasserstoffärmeren Products so viel wie möglich einzuschränken. Wir werden dasselbe aber später zum Gegenstand eingehender Studien machen — nicht allein, weil es als Repräsentant eines »gemischten¹⁾ Systems« theoretisches Interesse beansprucht, sondern vor allem auch wegen eventueller constitutioneller Beziehungen zu den Alkaloiden der Chinarinde.

Neben diesen beiden Basen haben wir bei unseren Reductionsversuchen noch eine dritte erhalten, welche durch ihre Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen von jenen unterschieden und getrennt werden kann. Sie dürfte sich als das Polymere eines hydrirten Chinolins herausstellen. Wir haben sie zunächst, zum Zwecke späterer Untersuchung, zurückgestellt.

Endlich wird bei energischer Reduction des Chinolins als viertes Product ein angenehm aromatisch riechender Kohlenwasserstoff be-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 46 — 48.

obachtet, in welchem vielleicht ein propylirtes Hexamethylen vorliegt; die Annahme, dass sich dasselbe im Sinne der Zeichen:



aus Dekahydrochinolin bildet, hat nichts Unwahrscheinliches und soll künftig durch entsprechende Versuche geprüft werden.

Die Frage, ob ein im Benzolkern vierfach hydrirtes Chinolin die Eigenschaften eines orthodialkylierten Pyridins besitzt, wie es die oben gegebenen Entwicklungen verlangen, hat sich bisher leider nicht entscheiden lassen, weil ein solcher Körper nicht dargestellt werden konnte. Es soll aber später versucht werden, ihn durch behutsame Oxydation des Dekahydrürs zu erhalten.

Reduction des Tetrahydrochinolins.

Ausgangsproduct unserer Operationen war Tetrahydrochinolin. Da wir grössere Mengen desselben benöthigten, so liessen wir der Inangriffnahme unserer eigentlichen Aufgabe ein vergleichendes Studium der verschiedenen Methoden vorausgehen, welche zur Darstellung des Tetrahydrürs empfohlen worden sind. Als geeignetste erwies sich diejenige von Königs — Reduction mit Zinn und Salzsäure — und zwar in derjenigen Form¹⁾, welche ihr von J. Ziegler gegeben worden ist.

Die Einwirkung von Natrium und Aethylalkohol ist für unsere Zwecke ganz ungeeignet; arbeitet man mit dem Dreifachen der berechneten Menge bei Siedetemperatur, so wird zwar das Chinolin vollständig reducirt, was bei Anwendung von Zinn und Salzsäure niemals der Fall ist, allein es bilden sich neben 43 pCt. des gesuchten, flüchtigen Tetrahydrürs 38 pCt. amorphes, Didihydrochinolin; in der Kälte dagegen (10°) entzieht sich das Chinolin der Einwirkung des Reducionsmittels so vollständig, dass das dabei entstehende Tetraproduct eben an seinen empfindlichen Farbreactionen erkannt werden konnte. Das Chinolin wurde fast ohne Gewichtsverlust in reinem Zustande zurückgewonnen. — Tetrahydrochinolin wird durch Natrium und siedenden Amylalkohol nicht verändert²⁾.

Zur Darstellung des Dekahydrochinolins erhitzen wir daher 1 g salzsaures Tetrahydrür mit 5 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.7 und $\frac{1}{3}$ g rothem Phosphor 12 Stunden auf 225°. Das sich unter

¹⁾ »Ueber moleculare Umlagerungen in der Chinolinreihe«. Erlangen 1888.

²⁾ Bamberger, diese Berichte XXII, 353.

nur geringem Druck öffnende Rohr enthielt unangegriffenes Ausgangsmaterial, welches den Schmelzpunkt 179° — statt 181° — und die bekannten Farbreactionen zeigte.

Als wir jedoch eine concentrirtere Säure vom spec. Gew. 1.9 verwendeten und gleichzeitig die Menge der reducirenden Agentien steigerten, war nach achtstündigem Erhitzen auf 250 — 260° keine Spur Tetrahydrochinolin mehr nachweisbar; statt seiner enthielt das sich auch jetzt unter nur geringem Druck öffnende Rohr eine intensiv basisch riechende, ausserordentlich leicht flüchtige Substanz — das gesuchte Dekahydrür.

Da indess unter diesen Umständen die Explosionsgefahr wegen des bei der hohen Temperatur herrschenden Druckes — der allerdings mit fortschreitender Hydrirung immer kleiner wird und zum Schluss nur noch ganz unbedeutend ist — sehr störend wird, so haben wir Temperatur und Mengenverhältniss der Ingredientien so gewählt, dass die Gefahr der Zertrümmerung der Röhren nahezu ausgeschlossen ist. Die Menge des Dekahydrürs sinkt zwar unter solchen Umständen zu Gunsten derjenigen des Hexahydrürs, allein beide lassen sich auf so leichte Weise trennen, dass die Methode gleichwohl den Vorzug verdient.

Nach vielen Vorversuchen blieben wir bei folgender Vorschrift stehen:

3 g salzsaures Tetrahydrochinolin, 16 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.9) und $1\frac{3}{4}$ g rother Phosphor werden auf 230° erhitzt, mit der Vorsicht, dass man sich von 200° ab in Absätzen von erst 10° , später 5° allmählich — unter Verbrauch einer Zeitdauer von etwa 4 Stunden — der bezeichneten Endtemperatur nähert, bei welcher man die Digestion noch 3—4 Stunden fortsetzt. Wenn man sich des böhmischen Einschmelzglas bedient, so gehen unter diesen Umständen sehr wenig Röhren durch Explosion verloren¹⁾.

Bei den angegebenen Mengen- und Temperaturverhältnissen werden, bezogen auf die Menge des Tetrahydrochinolins, 55 pCt. Deka- und 8 pCt. Hexahydrochinolin erhalten, beide in chemisch reinem Zustand abgewogen²⁾. Der Ertrag an Dekabase blieb natürlich weit unter dem erreichbaren, da wir weniger als die zur Einführung von 10 Wasserstoffatomen nöthige Quantität Jodwasserstoff angewendet hatten.

¹⁾ Diese wenigen Röhren sprangen alle zwischen 200 und 208° , so dass man gut thut, die Temperatur zunächst wenigstens 1—2 Stunden auf 200° zu belassen.

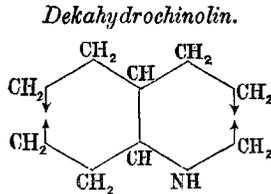
²⁾ Als 4 g Tetrahydrochinolinchlorhydrat, 15 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.9) und 1 g Phosphor auf 230 — 235° erhitzt wurden, entstanden Dekahydrochinolin und Hexahydrochinolin zu etwa gleichen Mengen. Im erkalteten Rohr war fast kein Druck. Wir haben dann die Mischungsverhältnisse in der oben angegebenen Weise zu Gunsten der Dekahydrürbildung verändert.

Der vereinigte Inhalt einer Anzahl von Röhren wird alkalisch gemacht und mit einem Dampfstrom behandelt. Anfangs gehen intensiv basisch und zugleich schwach pfeffermünzartig riechende Oeltropfen über, welche dem Destillat alkalische Reaction ertheilen; später eine klare, eigenthümlich aromatisch, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit von neutraler Reaction. Sobald die übergehenden Tropfen nicht mehr alkalisch reagiren und sich beim Erhitzen mit Kaliumbichromat oder Eisenchlorid in saurer Lösung nicht mehr färben — ein Zeichen, dass nicht nur alles Dekabase, sondern auch alles Hexahydrochinolin entfernt ist —, wird die Dampfdestillation unterbrochen. Das mit Oeltropfen durchsetzte Destillat wird auf Zusatz von Salzsäure klar — bis auf eine geringe Trübung (s. unten), welche man durch Extraction mit Aether beseitigt. Man dampft die wässrige Lösung auf dem Wasserbad bis auf ein geringes Volumen ein, macht sie alkalisch und entzieht ihr die sich als äusserst intensiv riechendes Oel an die Oberfläche hebenden Basen durch wiederholtes Ausäthern. Wegen der grossen Flüchtigkeit der Dekabase destillirten wir den Aetherrückstand unter Benutzung eines Hempel'schen Glasperlenaufsatzes ab und nahmen das hinterbleibende Oel mit essigsäurehaltigem Wasser auf. Die Dekabase geht dabei in Lösung, die Hexabase bleibt zurück. Zur vollständigen Trennung wurde die wässrige, essigsäure Flüssigkeit noch zwei bis drei Mal ausgeäthert. Sie enthielt nun reines Dekahydrochinolin.

Die Aetherauszüge aber enthielten neben dem Hexahydrochinolin noch etwas Dekahydrochinolin und geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffs, dessen grösster Theil bereits beim Zusatz von Salzsäure zum ursprünglichen Dampfdestillat als Trübung zurückgeblieben und durch Aether entfernt war (siehe oben). Jene Auszüge wurden daher einige Male mit essigsäurehaltigem Wasser — zur Beseitigung geringer Mengen Dekabase — durchgeschüttelt, dann vom Lösungsmittel befreit, mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und wiederholt ausgeäthert; diese Aetherauszüge enthalten den genannten Kohlenwasserstoff und werden mit den aus dem ursprünglichen, angesäuerten Dampfdestillat erhaltenen vereinigt, während in der schwefelsauren Lösung jetzt ein Gemenge von Hexahydrochinolin mit etwas unverändertem Tetrahydrochinolin vorliegt.

Alle bisher erwähnten Substanzen, Dekabase, Hexabase, Tetrahydrochinolin und der Kohlenwasserstoff, sind mit Wasserdämpfen flüchtig und sammeln sich daher im Dampfdestillat an; im Rückstand dagegen bleibt eine mit braunschwarzem Harz verunreinigte, in verdünnten Mineralsäuren sehr leicht lösliche Base zurück, welche auf Zusatz von Alkalien in harzigen, braunschwarzen Klumpen ausfällt und ein schwer lösliches Pikrat bildet. Man kann die dunkelbraune saure Lösung zwar vollständig durch Thierkohle von Harz und Farbstoffen befreien,

aber nicht, ohne ihr zugleich den grössten Theil der Base zu entziehen. Wir haben diese — in reinem Zustande, wie es scheint, gut krystallisirende — Substanz vorläufig ununtersucht gelassen. Vielleicht kommen wir später darauf zurück.



Die essigsauren, von den wasserstoffärmeren Basen und dem Kohlenwasserstoff nach obiger Vorschrift befreiten Lösungen werden mit viel Natronlauge versetzt und erschöpfend ausgeäthert. Die Base ist nach dem angegebenen Reinigungsprocess so sehr zur Krystallisation geneigt ¹⁾, dass der Aetherrückstand in kürzester Zeit zu einem Brei glänzender Nadeln erstarrt. Wir reinigten dieselben durch einmalige Destillation unter gewöhnlichem Druck, wobei sie der ganzen Menge nach (23 g) innerhalb eines halben Grades als wasserhelles, leichtflüssiges, schnell erstarrendes Oel übergingen. Sie zeigten übrigens schon vor der Destillation nahezu den richtigen Schmelzpunkt.

Dekahydrochinolin siedet bei einem Barometerstand von 714 mm unzersetzt bei 204° (F. i. D.) und schmilzt bei 48.2—48.5°. Aus dem Schmelzfluss erstarrt es zu prachtvollen, glasglänzenden Nadeln, welche oft in eisblumenartigen, prachtvollen Figuren die ganze Innenwand des Kolbens überziehen und sich in decimeterlangen, dünnen Krystallfäden — ganz wie Phenol — vom Boden des Gefässes bis zum Rande des Halses hinaufziehen. Aus erkaltendem Ligoïn schießt es in dünnen, wasserhellen Prismen an; ähnlich aus Wasser.

Die Base besitzt einen äusserst intensiven, betäubend basischen Geruch, welcher demjenigen des Coniins ausserordentlich ähnlich ist, sich aber durch einen schwachen, pfeffermünzartigen Nachgeruch von ihm unterscheidet. Letzterer konnte allerdings nicht von Jedermann deutlich wahrgenommen werden. Das Ammoniakalische des Piperidins fehlt ihr gänzlich. Sie ertheilt den Lösungsmitteln stark alkalische Reaction, zieht mit Begierde Kohlensäure an und bildet — mit Säuredämpfen in Berührung — dichte, weisse Nebel.

¹⁾ Unreine, mit wenig Hexahydrochinolin verunreinigte Base erstarrte erst nach Abkühlung auf 0° und auch da nur sehr unvollständig.

Bemerkenswerth ist ihre stark ausgesprochene Flüchtigkeit. 10 g Substanz waren im Verlauf einer halben Stunde durch einen Dampfstrom vollständig hinweggeführt. Dass sie auch mit Aetherdämpfen flüchtig ist, wurde bereits angedeutet. — Auch für sich verdampft sie leicht. Einige Kryställchen waren nach eintägigem Verweilen über Schwefelsäure rückstandslos verschwunden. Sie sublimirt schon bei Zimmertemperatur in glänzenden Nadelaggregaten.

Auch die Löslichkeit des Dekahydrochinolins ist sehr bedeutend — nicht nur in den gebräuchlichen organischen Solventien, sondern auch in Wasser, welches zwar erheblich weniger als jene, aber immer noch reichlich — besonders in der Hitze — aufnimmt. In Alkalien dagegen ist die Base schwer löslich; es ist deshalb vortheilhaft, wässrigen Lösungen vor dem Ausäthern viel Natriumhydrat zuzusetzen.

Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Wasser oder besser noch Ligroin, welches bei Siedetemperatur erheblich mehr von der Substanz aufnimmt als in der Kälte.

Angesäuerte Lösungen von Kaliumbichromat oder Eisenchlorid färben Dekahydrochinolin nicht, ebensowenig Diazosalze. Die Anilinnatur des Tetrahydrokörpers ist also durch den Eintritt weiterer sechs Wasserstoffatome gänzlich erloschen.

Ammoniakalisch-alkoholische Silberlösung wird zu Metall, Kaliumpermanganat in sodahaltiger Lösung momentan zu Braunstein reducirt.

Die Analyse der Base muss wegen ihrer grossen Affinität zur Kohlensäure möglichst schnell mit frisch destillirter Substanz ausgeführt werden. Wir schmolzen dieselbe und füllten sie in gewogene Kügelchen. Da sie aber in diesen nur unvollständig verbrennt, indem sich das Innere der Kugel mit einem graphitartigen Ueberzug bekleidet, der auch bei stundenlangem Erhitzen im Sauerstoffstrom nicht verschwindet, so führten wir sie unmittelbar vor der Analyse in ein Platinschiffchen über und schoben die entleerte Kugel schnell hinter das Schiffchen. Nur so erhielt man brauchbare Kohlenstoffzahlen.

I. 0.2854 g gaben 0.8103 g Kohlensäure und 0.3089 g Wasser.

II. 0.1490 g gaben 13.6 ccm Stickstoff. Barom. 721 mm. Temp. 7°.

| | Ber. für $C_9H_{17}N$ | Gefunden | | |
|---|-----------------------|----------|-------|------|
| | | I. | II. | |
| C | 77.69 | 77.44 | — | pCt. |
| H | 12.23 | 12.03 | — | › |
| N | 10.07 | — | 10.49 | › |

Die Salze des Dekahydrochinolins, welche sich unter sehr starker Selbsterwärmung bilden, sind grösstentheils in Wasser leicht löslich und durch hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Diejenigen der Mineralsäuren reagiren neutral und besitzen einen intensiv bitteren Geschmack. Krystallwasser hatte keines der von uns untersuchten.

Das Chlorhydrat $C_9H_{17}N, HCl$ ist in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich, in heissem sehr viel mehr als in kaltem, und ist durch seine Krystallform — wasserhelle, glänzende, kleine rhombische Tafeln von meist prachtvoller Flächenausbildung — das charakteristischste der Salze.

Herr Professor Haushofer, welcher die krystallographische Untersuchung mit gewohnter Liebenswürdigkeit übernahm, berichtete uns darüber:

Krystallsystem: rhombisch.

Beobachtete Form eine Combination der Pyramide mit der basischen Fläche, durch Vorwalten der letzteren tafelförmig. Achsenverhältniss annähernd = 0.76 : 1 : 1, 45.

Gemessene Winkel:

Pyramide, Basiskante . . . = $134^{\circ} 48'$

Brachydiagonale, Polkante = $111^{\circ} 52'$

Makrodiagonale, Polkante = 85° (appr.)

Das Salz schmilzt scharf bei $275.5-276^{\circ}$ und bräunt sich schon um 255° .

0.2108 g gaben 0.1717 g Chlorsilber, entsprechend 0.04247 g Chlor.

| | |
|-------------------------|------------|
| Ber. für $C_9H_{18}NCl$ | Gefunden |
| Cl 20.22 | 20.11 pCt. |

Die verdünnte, wässrige Lösung desselben giebt mit Jodquecksilber-Jodkalium sofort eine weisse, ölige Trübung, welche allmählich die Form glänzender — bei langsamer, nicht durch Schütteln beschleunigter Ausscheidung — netzartig verzweigter Nadeln annimmt. Dieselben sind in heissem Wasser etwas, in kaltem äusserst wenig löslich.

In angesäuerten Lösungen des Chlorhydrats ruft Phosphormolybdänsäure eine Ausscheidung weisser, krystallinischer Flocken hervor, welche sich beim Stehen in kleine, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliche Nadeln verwandeln; Jodquecksilber-Jodkalium erzeugt in derselben Lösung scharlachrothe, jodquecksilberähnliche Krystalle, die sich beim Stehen oder schneller beim Erwärmen in schwarze, jodähnliche, schnell zu Boden sinkende Prismen verwandeln. Die darüber stehende Flüssigkeit ist goldgelb. Diese Reaction ist äusserst empfindlich.

Jod-Jodkalium endlich fällt aus schwach sauren Lösungen des Chlorhydrats ein rothbraunes Oel.

Das Chloraurat, $(C_9H_{17}N, HCl)AuCl_3$, scheidet sich im Verlauf weniger Stunden fast vollständig in Gestalt goldgelber, kleiner Nadeln aus, welche sich in kaltem Wasser nur spärlich, etwas mehr in heissem lösen. Auch von Alkohol und Chloroform werden dieselben aufgenommen, nicht aber von Benzol und Ligroin. Sie schmelzen bei 96°

Eine wässrige Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden; bei längerem Erhitzen des trocknen Salzes dagegen auf 105° war in der geschmolzenen Masse metallisches Gold in Flittern abgeschieden. 0.1558 g hinterliessen 0.06395 g Gold.

| | |
|-----------------------------|------------|
| Ber. für $C_9H_{18}NPtCl_5$ | Gefunden |
| Au 41.12 | 41.06 pCt. |

Das Chloroplatinat, $(C_9H_{17}N, HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung wässriger Lösungen in prachtvoll glänzenden, orangerothern, dicken Prismen ab, welche perlenschnurartig aneinander gereiht sind. Es ist leicht in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol, Chloroform, Benzol etc. und verträgt längeres Erhitzen auf 105° , ohne zersetzt zu werden.

Es schmilzt bei $207-207.5^{\circ}$ unter Gasentwicklung. 0.14175 g hinterliessen 0.04005 g Platin.

| | |
|-----------------------------------|------------|
| Ber. für $(C_9H_{18}NCl)_2PtCl_4$ | Gefunden |
| Pt 28.3 | 28.25 pCt. |

Nach gütiger Mittheilung des Hrn. Prof. Haushofer krystallisirt das Salz in rhomboëdrisch-hemiëdrischen Formen des hexagonalen Systems. Die beobachteten Krystalle zeigten ein Rhomboëder von $101^{\circ}47'$ Scheitelkantenwinkel in Combination mit dem nächst stumpferen Rhomboëder zweiter Stellung $-\frac{1}{2}R$, ferner mit dem Prisma erster und zweiter Stellung.

Das Jodhydrat¹⁾, $C_9H_{17}N, HJ$, zeigt wie das Chlorhydrat grosse Löslichkeitsunterschiede in Bezug auf kaltes und heisses Wasser, löst sich aber in beiden etwas schwieriger als jenes; auch von Alkohol wird es aufgenommen. Es krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 253° schmelzen, und sich vorher bräunen.

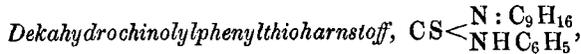
0.189 g gaben 0.16725 g Jodsilber, entsprechend 0.90363 g Jod.

| | |
|------------------------|------------|
| Ber. für $C_9H_{18}NJ$ | Gefunden |
| J 47.57 | 47.77 pCt. |

Neutrales und saures Sulfat sind beide leicht in Wasser und Alkohol löslich und sehr schwer in krystallisirte Form zu bringen. Die Lösung des letzteren hatte nach wochenlangem Stehen einige stark atlasglänzende, flache Nadeln abgeschieden, welche auch durch vorsichtigen Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung erhalten werden konnten.

Das Pikrat scheidet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen vom Chlorhydrat und von pikrinsaurem Ammonium in gelben Nadeln ab, welche sich in Alkohol und heissem Wasser leicht auflösen.

¹⁾ Ueber seine Entstehung neben dem Thiuramsulfür des Dekahydrochinolins siehe unten.



fällt beim Vermischen ätherischer Lösungen von gleichen Molekülen Dekahydrochinolin und Phenylsenföf fast augenblicklich in weissen, glänzenden, bei 134.5° schmelzenden Rosetten aus, welche nach dem Trocknen lebhaften Atlasglanz zeigen und bei langsamer Verdunstung ihrer Chloroformlösung in prachtvoll ausgebildeten, rhombischen Tafeln erhalten werden. Es ist löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether, gar nicht löslich in Wasser und Ligroin.

0.2031 g gaben 18.3 ccm Stickstoff; Barom. = 721 mm; Temp. = 5°.

| | |
|--|------------|
| Ber. für C ₁₆ SN ₂ H ₂₂ | Gefunden |
| N 10.29 | 10.45 pCt. |

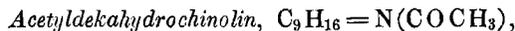


entsteht unter denselben Bedingungen und Erscheinungen wie der vorgenannte Körper aus Dekahydrochinolin und Phenylcyanat, nur unter grösserer Selbsterwärmung der Flüssigkeit. — Er krystallisirt aus Alkohol in lebhaft glänzenden, silberweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 148°, welche ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der geschwefelte Harnstoff aufweisen.

0.1129 g gaben 10.8 ccm Stickstoff; Barom. = 719 mm; Temp. = 7°.

| | |
|--|------------|
| Ber. für C ₁₆ ON ₂ H ₂₂ | Gefunden |
| N 10.86 | 10.97 pCt. |

Zum Nachweis der secundären Natur des Dekahydrochinolins haben wir auch die Einwirkungsproducte von Acetylchlorid, Benzoylchlorid, salpetriger Säure und Schwefelkohlenstoff studirt.



wurde durch vierstündiges Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad bereitet und stellt ein farbloses, zähflüssiges Oel dar, welches nach wochenlangem Stehen bei strenger Winterkälte keine Neigung zum Krystallisiren zeigte und in den üblichen Solventien — Wasser nicht ausgenommen — leicht löslich ist.

I. 0.2262 g lieferten 0.6049 g Kohlensäure und 0.2142 g Wasser.

| | |
|---|------------|
| Ber. für C ₁₁ H ₁₉ NO | Gefunden |
| C 72.92 | 72.93 pCt. |
| H 10.50 | 10.52 » |

In Chloroform gelöst, absorbirt die Substanz kein Brom — ein Zeichen, dass man es mit einem gesättigten Körper zu thun hat.

Benzoyldecahydrochinolin, $C_9H_{16} = N(CO \cdot C_6H_5)$,

bereiteten wir durch dreistündiges Erhitzen eines Gemisches von Dekahydrochinolin und Benzoylchlorid auf 140° im Oelbad.

Beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung hinterbleibt es als zähflüssiges Oel, welches allmählich zu glänzenden, weissen, bei 44° schmelzenden Nadeln erstarrt¹⁾. In den organischen Solventien ist es leicht, in Wasser schwer löslich.

0.1376 g lieferten 6.9 ccm Stickstoff; Barom. = 724 mm; Temp. = 6° .

| | |
|---------------------------|-----------|
| Ber. für $C_{16}H_{21}NO$ | Gefunden |
| N 5.76 | 5.81 pCt. |

Die Baumann'sche Methode zur Darstellung von Benzoylverbindungen hat sich in unserem Falle insofern nicht zweckmässig erwiesen, als sich die Substanz auf diese Weise nur als halbweiche Masse erhalten liess.

Dekahydrochinolinnitrosamin, $C_9H_{16} = N(NO)$.

Beim Zusatz von Natriumnitrit zu sauren Lösungen des Dekahydrochinolins erfolgt in der Kälte keine Ausscheidung.

Wir verfahren zur Darstellung des Nitrosamins ähnlich, wie es von Renouf für Nitrosodimethylamin vorgeschrieben wurde: ein Gemisch von 3.5 g salzsaurer Base, 1.5 g Natriumnitrit, 10 ccm Wasser und etwas Schwefelsäure wurde mit Dampf behandelt. Das gesuchte Nitrosamin ging in süsslich und betäubend riechenden Oeltropfen über, aber in durchaus unzureichender Menge; als man die Dampfdestillation nach Entfernung allen Nitrosamins und nach Zusatz von Natronlauge zum Rückstand fortsetzte, destillirten daher mehr als 2 g unveränderter Base, entsprechend 75 pCt. des angewendeten Chlorhydrats.

Wir überzeugten uns alsbald, dass die Renouf'sche Methode nahezu quantitative Ausbeute liefert, wenn man sie dahin modificirt, dass die Ingredientien etwa 6 Stunden im geschlossenen Rohr nach der²⁾ von Bamberger und Müller für secundäres β -Aethyltetrahydronaphtylamin angegebenen Weise auf $130-135^\circ$ erhitzt werden.

Bei Destillation der sauren Lösung mit Wasserdampf geht alsdann das Nitrosamin in fast farblosen Oeltropfen über, welche sich allmählich im Condensationswasser auflösen. Auf Zusatz von Potasche

¹⁾ Bei dieser Schmelzpunktsangabe bemerken wir ausdrücklich, dass uns zum nochmaligen Umkrystallisiren nicht genug Substanz zur Verfügung stand, so dass der Schmelzpunkt möglicher Weise etwas höher liegt, als oben angegeben. In sämtlichen organischen Solventien ist die Substanz ausserordentlich leicht löslich und beim Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet sie sich meist zunächst ölig aus. Man braucht daher zum Umkrystallisiren grössere Quantitäten.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1295.

färbt sich das Destillat gelb und scheidet den Nitrosokörper als ölige Emulsion ab, welche sammt der in Lösung verbleibenden Menge durch Ausäthern gesammelt wird.

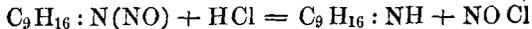
Das Nitrosamin stellt, so bereitet, ein gelbes, zähflüssiges Liquidum dar von süßlichem, betäubendem, zugleich schwach pfeffermünzähnlichem (auch nicht von Jedermann wahrnehmbarem) Geruch, welches noch basisch genug ist, um sich in concentrirten Säuren leicht aufzulösen. Wasser fällt es aus den sauren Lösungen wieder aus. Es scheint ein in leichtlöslichen Prismen krystallisirendes Platinsalz zu bilden. Die organischen Solventien nehmen es leicht, Wasser sehr viel schwieriger auf.

Beim Vermischen mit Phenol und Schwefelsäure und nachherigem Zusatz von Alkalien färbt es sich grasgrün, ganz wie alicyclisches β -Aethyltetrahydronaphtylamin, welches ja auf den nämlichen Typus zu beziehen ist.

0.2363 g¹⁾ — im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet — gaben 33.6 ccm Stickstoff; Barom. = 718 mm, Temp. = 5°.

| | |
|--|------------|
| Ber. für C ₉ H ₁₆ N ₂ O | Gefunden |
| N 16.66 | 16.42 pCt. |

Die Rückbildung der Base aus dem Nitrosamin erfolgt leicht — schon bei 0° — entsprechend der Gleichung:



wenn man durch die ätherische Lösung desselben Salzsäuregas leitet. Das Dekahydrochinolinchlorhydrat (Schmelzpunkt 275.5—276°) scheidet sich dann sofort in weissen Nadeln ab.

Dekahydrochinolyldiäthiocarbaminsaures Dekahydrochinolin,



Die Erscheinungen, welche beim Vermischen ätherischer Lösungen von Dekahydrochinolin und Schwefelkohlenstoff auftreten, und die Eigenschaften des nach wenigen Augenblicken in glänzend weissen, wawellitartig verwachsenen Nadeln sich ausscheidenden, in der Ueberschrift bezeichneten Salzes sind so, als ob man Diäthylamin vor sich hätte.

Das Verhalten dieses Salzes — es schmilzt bei 120°, löst sich in Alkohol, Chloroform und Benzol, spärlich in Aether, fast garnicht in Ligroin, leicht in heissem und schwer in kaltem Wasser — beweist die secundäre Natur der zu Grunde liegenden Base aufs schlagendste.

¹⁾ Als wir die Ingredientien 8 Stunden lang auf 100° erhitzt hatten, war immer noch $\frac{1}{3}$ der Base unverändert. Die oben gegebene Vorschrift dürfte auch für Dimethylaminnitrosamin empfehlenswerther sein als die Renouf'sche.

Man kann es ohne Schwefelwasserstoffentwicklung mit Alkohol kochen und erhält es beim Erkalten unverändert in Form stark glänzender, flacher Nadeln von federbartähnlichem Aussehen zurück; es giebt mit Salzen von Schwermetallen — Silber, Quecksilber, Blei — Fällungen, welche auch beim Erhitzen ihrer Lösungen keine Sulfidbildung zeigen und nicht in Senföl umgewandelt werden können.

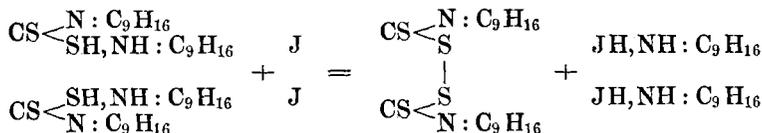
Bei längerem Kochen mit Wasser zersetzte es sich unter Rückbildung der Base, die am Geruch und Wirkung auf Pflanzenpapier leicht zu erkennen war.

0.1100 g gaben 8 ccm Stickstoff; Barom. = 712 mm, Temp. = 8°.

| | |
|-------------------------------|-----------|
| Ber. für $C_{19}S_2N_2H_{34}$ | Gefunden |
| N 7.91 | 8.21 pCt. |

Thiuramsulfür des Dekahydrochinolins, $C_9H_{16}:N:CS.S_2.SC:N:C_9H_{16}$.

Das Verhalten des thiocarbaminsauren Salzes gegen Jod entspricht genau demjenigen des entsprechenden Diäthylaminderivats, welches von Grodzki ¹⁾ untersucht worden ist. Es zersetzt sich damit glatt im Sinne folgender Gleichung:



Zur Realisirung des in dieser Gleichung ausgedrückten Vorganges wird ein Molekül des Dithiocarbamins in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst und mit einer heissen, gesättigten, alkoholischen Lösung von einem Atom Jod versetzt. Letztere wird augenblicklich entfärbt und beim Erkalten bedeckt sich die Gefässwand mit schwach gelben, rosettenartigen Krystallkrusten, welche durch kaltes Wasser leicht in ihre Gemengtheile — jodwasserstoffsäures Dekahydrochinolin und das Thiuramsulfür des letzteren — zerlegt werden können. Jenes krystallisirt nach dem Eindampfen des wässrigen Extracts in glänzenden Nadeln (s. o.), dieses bleibt nach dem Auslaugen in analysenreinem Zustand — in Form schwach strohgelber, nahezu farbloser Nadeln — zurück. Durch längeres Erhitzen mit Alkohol oder Wasser scheinen sich dieselben zu zersetzen, wenigstens waren sie nach dieser Behandlungsweise nicht wieder in krystallisirter Form zurückzuerhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 80—81°, doch beginnt die allmählich fortschreitende Erweichung der Substanz bereits bei 56°. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn ist sie löslich, in Wasser unlöslich.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2756.

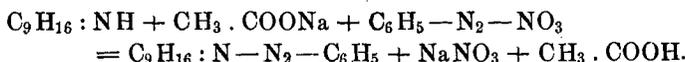
- I. 0.0518 g gaben 0.1077 g Kohlensäure und 0.0367 g Wasser.
 II. 0.1813 g gaben 0.39165 g Baryumsulfat, entsprechend 0.053795 g Schwefel.
 III. 0.1107 g gaben 6.4 ccm Stickstoff; Barom. = 713 mm, Temp. = 13°.

| | Ber. für C ₁₀ H ₁₆ S ₂ N | Gefunden | | | pCt. |
|---|---|----------|-------|------|------|
| | | I. | II. | III. | |
| C | 56.08 | 56.7 | — | — | |
| H | 7.48 | 7.87 | — | — | » |
| S | 29.90 | — | 29.66 | — | » |
| N | 6.54 | — | — | 6.68 | » |

Diazoamidodekahydrochinolin C₉H₁₆: N—N₂—C₆H₅.

Die rein aliphatische Natur des Dekahydrochinolins documentirt sich auch in seinem Verhalten gegen Diazosalze. Unter keinen Umständen lässt sich — ebenso wenig wie mit seinem Verwandten, dem Diäthylamin — eine Combination unter Farbstoffbildung bewerkstelligen. Man erhält vielmehr »gemischte« Diazoamidverbindungen, die in Bildungsweise und Verhalten den von Baeyer und Jäger beschriebenen genau entsprechen.

1 g der zehnfach hydrirten Base wurde zusammen mit 0.6 g entwässertem Natriumacetat in Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 1.2 g krystallisirtem Diazobenzolnitrat versetzt — entsprechend der Gleichung:



Die Flüssigkeit trübt sich momentan und nach mehrstündigem Stehen in der Kälte ist der Boden des Gefäßes mit ockergelben krystallinischen Flocken der Diazoamidverbindung bedeckt. Man sammelt dieselben durch Ausäthern und erhält sie bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in flachen, langgestreckten, prachtvoll glänzenden Tafeln vom Aussehen der Alloxankrystalle; häufig in Form gut ausgebildeter Durchwachsungszwillinge. Aus erkaltendem Alkohol schießt sie in silberweissen, atlasglänzenden Nadeln von rosettenförmiger Gruppierung an. Sie löst sich leicht in den üblichen organischen Solventien und schmilzt bei 78.6°.

0.1704 g gaben 26.2 ccm Stickstoff; Barom. = 724 mm, Temp. = 10°.

| | Ber. für C ₁₅ N ₃ H ₂₂ | Gefunden |
|---|---|------------|
| N | 17.21 | 17.39 pCt. |

Die Krystalle charakterisiren sich durch ihr gesamtes Verhalten als Diazoamidverbindung.

Bei gelindem Erwärmen mit Mineralsäuren zerfallen sie unter lebhafter Stickstoffentwicklung in Phenol und Dekahydrochinolin, wie es die Gleichung:



ausdrückt.

Schmelzendes Resorcin färben sie tiefroth — unter Bildung des zweifach hydroxylierten Azobenzols.

Wie alle derartigen Substanzen bilden sie ein in Aether äusserst schwerlösliches Pikrat, welches sofort in glänzenden, gelben Nadeln ausfällt.

Die Constitution des Dekahydrochinolins

ist in seinem gesammten Verhalten gegeben und bedarf daher wohl keiner besonderen Beweisführung. Wir suchten sie immerhin auch durch Aufsuchung seiner Oxydationsproducte zu ergründen; allein die wenigen Orientierungsversuche — mehr konnten wir vorläufig wegen Substanzmangel nicht vornehmen — waren zur Entwirrung der offenbar complicirt verlaufenden Oxydationsvorgänge nicht ausreichend.

Diese Versuche, wie auch andere, sollen später — wenn grössere Materialmengen angehäuft sein werden — wieder aufgenommen werden.

Die physiologische Wirkung des Dekahydrochinolins,

welche Hr. Dr. Heinz im pharmakologischen Institut des Hrn. Prof. Filehne zu Breslau gütigst ausgeführt hat, ist im Grossen und Ganzen diejenige des Piperidins. Die Base zeigt — als secundäres Amin — die für solche charakteristischen Eigenschaften. Sie erweist sich schon in kleinen Dosen als Blutgift.

Einem (mir erst nach Abschluss dieser Arbeit zugegangenen) ausführlichen Bericht des Hrn. Dr. Heinz entnehme ich Folgendes:

»Dekahydrochinolin steht in Bezug auf physiologische Wirkung in derselben Beziehung zu Chinolin, wie Piperidin zu Pyridin.

Die genannten vier Körper haben alle gleichartige — wenn auch graduell verschiedene — Wirkung: Sie führen einmal zu centraler Lähmung, und setzen zweitens die Leistungsfähigkeit der motorischen Nerven in eigenthümlicher Weise herab, indem bei öfter wiederholter Reizung der Nervenstämmen die anfangs kräftige Muskelzuckung immer schwächer und schwächer wird, um schliesslich ganz auszubleiben. In dieser Beziehung wirken die obigen vier Körper qualitativ gleich; nur sind die für eine gleich starke Wirkung erforderlichen Dosen von Piperidin wie von Dekahydrochinolin doppelt so gross wie die von Pyridin bzw. Chinolin, die hydrirten Körper sind also in Bezug auf allgemeine Nervenwirkungen weniger wirksam als die nicht hydrirten Körper. Eine besondere Nervenwirkung wollte Fliess für Piperidin

gefunden haben, nämlich (resorptive) Lähmung der sensiblen Nervenendigungen; nach meinen Versuchen werden dieselben weder resorptiv noch local durch Piperidin in ihrer Leistungsfähigkeit beeinflusst. — Weiterhin führen die genannten vier Körper in grossen Dosen zu Herzlähmung, bei Pyridin und Chinolin tritt diese Wirkung schon frühzeitig ein, während die hydrirten Körper das Herz lange intact lassen. — Schliesslich wirken jene vier Körper zerstörend auf die rothen Blutkörperchen, und zwar rufen sie namentlich an den rothen Blutkörperchen des Frosches charakteristische Veränderungen hervor, die ich übrigens in gleicher Form bei den verschiedensten Aminen der Fettreihe wie aromatischen Reihe gefunden habe; hier wirken jedoch die hydrirten Körper weit rascher und intensiver als die nicht hydrirten«.

Hexahydrochinolin, $C_9H_{13}N$.

Oben ist angegeben worden, in welchem Theil der Reductionsproducte des Tetrahydrochinolins man die Hexabase zu suchen hat. Die nach Vorschrift erhaltene ätherische Lösung derselben ist noch von geringen Mengen Tetrahydrochinolins zu befreien, das sich der Einwirkung des Wasserstoffs entzogen hat. Dieses geschieht am besten auf dem Wege fractionirter Destillation, welcher — als letzte Reinigung — Umkrystallisation des Chlorhydrats aus Salzsäure folgt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers — die Lösung war zuvor mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet worden — steigt der Quecksilberfaden rapid auf $226-227^{\circ}$; bei dieser Temperatur destillirt das Hexahydrochinolin als zähflüssiges Oel, welches zweckmässig sofort eingeschmolzen wird, da es sich an der Luft bräunt. Der geringe Nachlauf besteht aus Tetrahydrochinolin.

Um dies vollständig aus der fast reinen Hauptfraction zu beseitigen, wird dieselbe in das Chlorhydrat verwandelt und letzteres durch Zusatz von etwas starker Salzsäure zur wässerigen Lösung wieder abgeschieden. Sobald dasselbe den scharfen Schmelzpunkt 170° zeigt, ist es rein. Die geringsten Mengen Tetrahydrochinolin verathen sich überdies an der intensiven Gelbfärbung, welche die heisse wässerige Lösung des Salzes auf Zusatz von Salpetersäure annimmt¹⁾ — denn salzsaures Hexahydrochinolin bleibt unter diesen Umständen farblos.

Wir haben diese partiell hydrirte Base bisher nur als unwillkommenes Nebenproduct der Dekahydrochinolindarstellung erhalten (weswegen auch die Zusammensetzung durch nochmalige Analyse kontrollirt werden soll) und müssen uns daher mit folgenden Angaben begnügen:

¹⁾ Uebrigens eine sehr empfehlenswerthe Reaction für Tetrahydrochinolin.

Hexahydrochinolin ist ein wasserhelles, farbloses, viscoses Liquidum, welches unzersetzt bei 226° (720 mm) siedet und auch bei längerer Abkühlung auf -10° nicht erstarrt. Es reagirt neutral, besitzt ziemlich schwachen, an Chinolin erinnernden Geruch, löst sich in den organischen Solventien leicht, schwer in Wasser — in heissem aber wesentlich mehr als in kaltem.

Kaliumbichromat und Schwefelsäure verändern die Base zunächst garnicht, nach einigem Stehen aber oder schneller beim Erwärmen färben sie dieselbe braun und sondern schwarzbraune Flocken ab. Eisenchlorid wirkt auf angesäuerte Lösungen ähnlich, nur mit dem Unterschied, dass dieselben in der Wärme sich trüben und rothbraun werden.

Diazobenzolsulfosäure erzeugt einen hellrothen Azofarbstoff.

Alle diese Reactionen beweisen, dass das sechsfach hydrirte Chinolin — wie es auch die Theorie verlangt — dem vierfach hydrirten noch nahe steht — viel näher als das (alicyclische) Dekahydrochinolin.

Die Analyse der freien Base führte zu folgenden Werthen:

I. 0.2523 g gaben 0.2108 g Wasser und 0.73935 g Kohlensäure.

II. 0.3248 g gaben 30.1 cem Stickstoff. Barometerstand = 718 mm. Temperatur = 8°.

| | Ber. für C ₉ H ₁₃ N | Gefunden |
|---|---|----------------------|
| C | 79.99 | 79.92 pCt. |
| H | 9.62 | 9.28 » ¹⁾ |
| N | 10.38 | 10.56 » |

Das Chlorhydrat, C₉H₁₃N, HCl bildet seideglänzende, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 170°, welche in Alkohol und Wasser leicht, schwierig dagegen in Salzsäure löslich sind. Es sublimirt bereits bei 100° in glitzernden Nadeln.

I. 0.1710 g gaben 0.14922 g Chlorsilber, entsprechend 0.3691 g Chlor.

II. 0.2422 g gaben 0.1763 g Wasser ²⁾.

| | Ber. für C ₉ H ₁₄ NCl | Gefunden | |
|----|---|----------|--------|
| | | I. | II. |
| Cl | 20.70 | 21.58 | — pCt. |
| H | 8.16 | — | 8.08 » |

¹⁾ Wir haben die Kohlenstoff-Bestimmung der Base mit einem nicht durch das Chlorhydrat gereinigten, sondern einfach destillirtem und daher noch mit geringen Mengen Tetrabase verunreinigtem Material ausgeführt — daher das kleine Manco im Wasserstoff. Um die Hydrirungsstufe sicher festzustellen, haben wir dann noch (s. unten) eine möglichst genaue Wasserstoff-Bestimmung mit dem Chlorhydrat ausgeführt, und zwar durch Verbrennen im Schiffchen. Dabei verbrennt allerdings der Kohlenstoff nicht vollständig, wir haben aber zu Gunsten des Wasserstoffs lieber auf diesen verzichtet, da er doch für die vorliegende Frage bedeutungsloser ist.

²⁾ bez. dieser Analyse s. die obige Anmerkung.

Das Bromhydrat bildet seideglänzende, lange Nadeln.

Sehr verdünnte Lösungen der Hexahydrochinolinsalze geben mit Jodquecksilber-Jodkalium keine Fällung. In schwach angesäuerten Lösungen erzeugt Phosphormolybdänsäure einen weissen, Jodwismuth-Jodkalium einen rothen Niederschlag, welcher sich beim Stehen oder schneller beim Erwärmen in schwarze, jodähnliche, schnell zu Boden sinkende Prismen verwandelt.

Beim Erwärmen angesäuelter Lösungen von Hexahydrochinolin und Natriumnitrit scheidet sich das Nitrosamin in öligler Form aus. Es zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Das Verhalten der Base gegen Brom und Bromwasserstoff muss sorgfältiger studirt werden, als wir es bisher vermochten. Ersteres wird sofort absorbirt und erzeugt in Chloroformlösung einen in seideglänzenden Nadeln krystallisirenden Körper, welcher das Bromhydrat einer Base ist oder doch enthält.

Ueber die

Physiologische Wirkung des Hexahydrochinolins

entnehme ich einem Brief des Hrn. Dr. Heinz Folgendes:

»Das Hexahydrochinolin nähert sich in seinen Wirkungen mehr dem Chinolin als dem Dekahydrochinolin: Nervenwirkung wie Herz-
wirkung sind intensiver, die blutschädigende Wirkung schwächer als bei letzterem, und mehr den Wirkungen des Chinolins sich nähernd«.

Wir wollen den Abschnitt über die basischen Reductionsproducte des Chinolins nicht schliessen, ohne auf die Siedepunktanomalien aufmerksam gemacht zu haben, welche diese Körper darbieten:

| | Siedepunkt |
|------------------------------|------------------|
| Chinolin | 234 ⁰ |
| Tetrahydrochinolin | 244 ⁰ |
| Hexahydrochinolin | 226 ⁰ |
| Dekahydrochinolin | 204 ⁰ |

Diese Erscheinungen werden vielleicht ebenso wie die Reactionen in der besonderen chemischen Natur jeder einzelnen Substanz ihre Erklärung finden. Möglich, dass Tetrahydrochinolin deshalb höher siedet wie Chinolin, weil es ein substituirtes Anilin ist, und dass Dekahydrochinolin in seiner Eigenschaft als gesättigtes Amin der Fettreihe höheren Schmelzpunkt als die übrigen Wasserstoffabkömmlinge zeigt.

Letztere Thatsache stimmt übrigens mit analogen Beobachtungen überein, welche Liebermann¹⁾ und seine Schüler auf dem Gebiet hochmolecularer aromatischer Kohlenwasserstoffe gemacht haben.

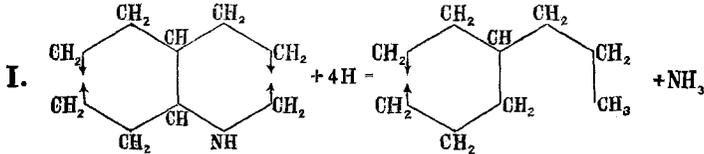
¹⁾ Diese Berichte XXI u. XXII.

Propylhexamethylen, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)$ (?).

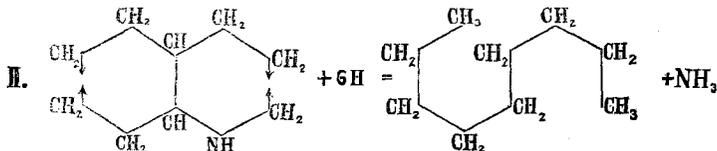
Auf welche Weise der bei der Reduktion von Tetrahydrochinolin entstehende, nichtbasische Körper isolirt wird, ist oben auseinandergesetzt worden.

Derselbe destillirt nach Entfernung des Aethers als wasserhelles, farbloses, leicht bewegliches Liquidum von angenehm erfrischendem, aromatischem Geruch, der zugleich an Petroleum und Benzol erinnert. Er siedet unzersetzt bei $146 - 148^\circ$ (720 mm, F. i. D.) und entsteht in so geringer Menge, dass seine Isolirung nur bei Versuchen grösseren Maassstabes möglich ist. Aus 130 g salzsaurem Tetrahydrochinolin waren 0.3 g, d. h. weniger als 0.25 pCt., entstanden. Dass wir das Ammoniak, welches sich als correlatives Spaltungsproduct neben ihm gebildet haben muss, nicht nachweisen konnten neben dem flüchtigen, alkalisch reagirenden Dekahydrochinolin, ist selbstverständlich, wenn man bedenkt, dass in dem Product von vier Reductionsröhren — so viel wurden immer auf einmal verarbeitet — nicht mehr als 3 Milligramm Ammoniak neben etwa 6 g der Dekabase enthalten waren.

Ob die Bildung des Kohlenwasserstoffs der Gleichung:



oder aber der folgenden:



entspricht, mit anderen Worten, ob der Kohlenwasserstoff propylirtes Hexamethylen oder aber normales Nonan ist, konnten wir bisher nicht entscheiden¹⁾. Wenn auch der von uns beobachtete Siedepunkt mit dem für Nonan angegebenen (148°) zusammenfällt, so scheint uns derartige Sprengung eines Kohlenstoffringes — auf Grund der Erfahrungen von Wreden und v. Baeyer — doch weniger wahrscheinlich zu sein als der in Gleichung I ausgedrückte Vorgang.

¹⁾ Wir hatten gerade genug Substanz, um eine Analyse auszuführen, und diese verunglückte in Folge des Springens der Röhre.