

sie sei kein eigentliches Nitrosamin. Möglicher Weise verdankt sie ihre Entstehung einer partiellen Zersetzung des früher beschriebenen gelben Nitrosoindols.

Wir haben auch das Nencki'sche ¹⁾ Nitroso-product nach seinen Angaben, d. h. durch Versetzen einer gesättigten, wässerigen Indol-lösung mit rauchender, gelber Salpetersäure, bereitet und fanden, dass der entstehende dunkelrothe Niederschlag die von Nencki angegebenen Eigenschaften besitzt. Die Verbindung löst sich vollständig in Essigäther und enthält somit nicht das von uns entdeckte Nitrosoindol. Sie giebt nach unseren Erfahrungen nicht die Liebermann'sche Reaction und kann daher keine den Nitrosaminen entsprechende Constitution besitzen.

Bologna. Laboratorium des Prof. G. Ciamician, 6. Juli 1890.

357. C. Zatti und A. Ferratini: Ueber die Methylierung des Indols.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Bekanntlich lässt sich das Pyrrol, nach den Versuchen von Ciamician ²⁾ und Anderlini ³⁾, durch fortgesetzte Methylierung in eine Base verwandeln, welche die Formel eines Heptamethyldihydropyridins besitzt und die jedenfalls, wenn man auch von ihrer vorläufig noch wenig sicheren Constitution absieht, sich von dem Pentamethyldihydropyridin durch den Mehrgehalt von zwei Methylgruppen unterscheidet.

Diese sehr auffallende Eigenschaft des Pyrrols liess es wünschenswerth erscheinen, auch das Verhalten des Indols bei fortgesetzter Methylierung zu untersuchen, da man hoffen durfte, dass die grössere Beständigkeit der Indolderivate das Studium dieser verwickelten Reaction erleichtern würde. Wir wollen gleich bekennen, dass unsere Erwartungen nicht in Erfüllung gegangen sind. Die vorliegende Arbeit, die wir, der herannahenden Sommerferien halber, zu unterbrechen gezwungen sind, beweist nur, dass das Indol, bei entsprechender Behandlung, sich genau so wie das Pyrrol verhält.

Im vorigen Jahre haben Ciamician und der Eine von uns ⁴⁾ gezeigt, dass man bei der Behandlung des Indols mit Jodmethyl dieselbe

¹⁾ Diese Berichte VIII, 722.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2855.

³⁾ Diese Berichte XXII, 2506.

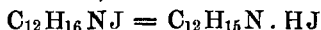
⁴⁾ Diese Berichte XXII, 1979.

Base erhält, welche E. Fischer und A. Steche¹⁾ aus dem α -Methylindol dargestellt hatten. Die letztgenannten Forscher haben dieselbe als Dihydrodimethylchinolin aufgefasst, unsere Versuche beweisen jedoch, dass hier bereits ein Dihydrotrimethylchinolin vorliegt.

Als wir nämlich die aus dem Indol oder aus dem α -Methylindol stammende Base, deren Jodhydrat bei 253° schmilzt, mit Jodmethyl weiter behandelten, erhielten wir in der That das erwartete Trimethyldihydrochinolin. Das Jodhydrat desselben hat sich jedoch mit dem Jodhydrate der ursprünglichen Base als durchaus identisch erwiesen.

Die Methylierung wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade, am Rückflusskühler, in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt. Die ausgeschiedene Krystallmasse lässt sich durch Krystallisation aus siedendem Alkohol, worin sie schwer löslich ist, leicht reinigen. Man erhält so farblose Prismen, die bei 253° schmelzen.

Die Analyse gab Zahlen, welche mit den für die Formel



berechneten übereinstimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{16}NJ$
C	47.90	47.84 pCt.
H	5.82	5.31 »

Die Verbindung muss als jodwasserstoffsäures Salz des Trimethyldihydrochinolins betrachtet werden, da die daraus durch Destillation mit Aetzkali bereitete freie Base beim Sättigen mit Jodwasserstoffsäure dasselbe Salz lieferte. Die Identität der beiden Salze, welche selbstverständlich dieselbe Zusammensetzung besitzen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{16}NJ$
C	47.95	47.84 pCt.
H	5.53	5.31 »

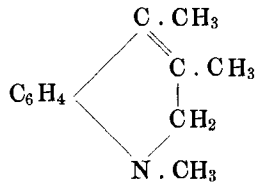
wurde durch die krystallographische Vergleichung, die Hr. Dr. G. B. Negri auszuführen die Güte gehabt hat, auf das Sicherste festgestellt.

Dieses in mehrfacher Hinsicht überraschende Resultat hat uns zunächst veranlasst, die bei der ersten Methylierung des Indols oder des α -Methylindols entstehende Base noch einmal zu untersuchen, und dabei hat es sich herausgestellt, dass schon bei dieser Reaction das Trimethyldihydrochinolin gebildet wird. Die Methylierung wurde in bekannter Weise bei 100° im Rohr ausgeführt, und das erhaltene schön krystallisirte Jodhydrat, welches in allen seinen Eigenschaften mit dem oben erwähnten übereinstimmt, gab bei der Analyse Zahlen, die ebenfalls mit den obigen zusammenfallen, aber von den Werthen, welche das jodwasserstoffsäure Dihydrodimethylchinolin verlangt, erheblich abweichen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 353.

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_{12}H_{16}NJ$	für $C_{11}H_{14}NJ$
C	48.02	47.84	45.99 pCt.
H	5.65	5.31	4.87 »
J	42.00	42.19	44.25 »

Bei der directen Methylierung des Indols oder des α -Methylindols werden somit beziehungsweise vier oder drei Methylgruppen aufgenommen, und die hervorgehende Base kann, im Hinblick auf die von E. Fischer gegebene Deutung dieser Reaction und auf das analoge Verhalten des Pyrrols, als Trimethyldihydrochinolin aufgefasst werden:



Diese Base dürfte ferner mit der aus dem $\alpha\beta$ -Dimethylindol erhaltenen, die nach der Untersuchung von E. Fischer und A. Steche auch denselben Siedepunkt besitzt, identisch sein.¹⁾

Die Ursache, welche E. Fischer bestimmt hat, die aus dem α -Methylindol erhaltene Base als Dihydropdimethylchinolin aufzufassen, liegt offenbar in dem Umstand, dass er die freie Base²⁾ analysirt hat. Die Zusammensetzung des Dimethyldihydrochinolins ist nämlich von jener des Trimethyldihydrochinolins so wenig verschieden, dass die Unterschiede innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen liegen:

	Ber. für $C_{11}H_{13}N$	Ber. für $C_{12}H_{15}N$
C	83.02	83.23 pCt.
H	8.17	8.67 »

Es ist ferner zu berücksichtigen, dass die von E. Fischer angenommene Formel von vornherein als die naheliegendste und wahrscheinlichste erscheinen musste.

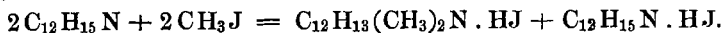
Es blieb nun zu erklären übrig, weshalb man bei Einwirkung von Jodmethyl auf das Trimethyldihydrochinolin immer wieder auf das Jodhydrat der ursprünglichen Base zurückgelangt. Wir haben nämlich gefunden, dass, wenn man auch bei 100° im Rohr arbeitet, das Resultat nicht wesentlich geändert wird, insofern als man stets einen Theil der ursprünglichen Base als Jodhydrat wieder zurückerhält, wie dies durch die folgende Analyse noch besonders gezeigt wird.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{16}NJ$
C	48.01	47.84 pCt.
H	5.50	5.31 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 364.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 354 und diese Berichte XX, 818.

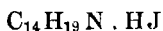
Im Hinblick auf das Verhalten des Pyrrols bei fortgesetzter Methylierung erschien es wahrscheinlich, dass zwei Molekeln des Trimethyldihydrochinolins, bei der weiteren Einwirkung des Jodmethyls, mit zwei Molekeln dieses letzteren in Reaction treten könnten. In diesem Falle wäre dann der Vorgang durch die folgende Gleichung auszudrücken:



In der That sprechen unsere Versuche für diese Annahme.

Wenn man die Methylierung des Trimethyldihydrochinolins am Rückflusskühler auf dem Wasserbade vornimmt, enthalten die alkoholischen Filtrate, welche bei der Abscheidung des Jodhydrats der ursprünglichen Base gewonnen werden, ein anderes, in Alkohol weit löslicheres Salz. Seine Darstellung ist aber in diesem Falle dadurch erschwert, dass sich daneben erhebliche Mengen der freien Base in Lösung befinden, weil die Reaction nur in sehr unvollständiger Weise erfolgt. — Wir haben daher die Methylierung bei 100° im Rohr ausgeführt und sind dadurch zu besseren Resultaten gelangt. Es wurden 13 g Trimethyldihydrochinolin verwendet und dieselben mit einem Ueberschuss von Jodmethyl während 3 Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt besteht aus einer rothgefärbten, festen Krystallmasse, die, nach Verjagen des Jodmethyls, mit Aether aufs Filter gebracht wird. Die Menge des erhaltenen Salzes beträgt 22 g, was auf eine fast vollständige Bindung der Base hindeutet. Die Trennung der beiden darin enthaltenen Jodhydrate gelingt ziemlich vollständig in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Eitelalkohol. Durch Behandlung mit diesem Lösungsmittel bleibt das Jodhydrat des Trimethyldihydrochinolins grösstentheils zurück, während das andere Salz in Lösung geht. Die stark rothgefärbte Flüssigkeit, welche beim Einengen neue Mengen des schwer löslichen Salzes liefert, wird schliesslich mit wasserfreiem Aether gefällt. Der dabei entstehende, noch stark gefärbte Niederschlag enthält die zweite bei der Reaction gebildete Verbindung. — Die vollständige Trennung dieser beiden Körper kann aber nur durch Wiederholung des beschriebenen Vorganges erreicht werden. Auf diese Weise erhielten wir circa 9.7 g des Jodhydrats des Trimethyldihydrochinolins und circa 10 g der anderen Verbindung.

Zur Analyse wurde ein Theil der letzteren mit Essigäther, worin sie schwer löslich ist, gewaschen und schliesslich durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether weiter gereinigt. Das neue Salz bildet ein schwach rosenrothes, krystallinisches, bei 169° schmelzendes Pulver, das die Zusammensetzung des jodwasserstoffsäuren Pentamethyldihydrochinolins



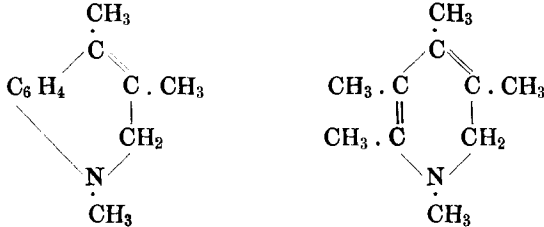
besitzt.

	Gefunden ¹⁾		Berechnet für C ₁₄ H ₂₀ NJ
	I.	II.	
C	50.81	50.81	51.06 pCt.,
H	6.44	6.33	6.07 »

Die neue Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Essigäther fast unlöslich.

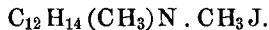
Beim Behandeln mit Kali wird das Salz sofort zersetzt. Es entsteht eine farblose, ölige, in Aether leicht lösliche Flüssigkeit, die sich an der Luft röthet. Sie hat mit der ursprünglichen Base viele Eigenschaften gemein, so den ziemlich ähnlichen Geruch und die Fähigkeit, in stark salzsaurer Lösung durch Eisenchlorid gefällt zu werden. Der Niederschlag ist anfangs ölig und erstarrt nach einiger Zeit zu lichtgelben Nadelchen. — Die freie Base löst sich leicht auch in verdünnten Säuren auf; die salzsaure Lösung giebt beim Eindampfen mit Platinchlorid lichtgelbe Nadeln des in Wasser leicht löslichen Platindoppelsalzes.

Das Verhalten des Indols gegen Jodmethyl entspricht somit vollkommen jenem des Pyrrols. In beiden Fällen bildet sich zunächst die vollständig methyilirte Dihydrochinolin- bzw. Dihydropyridin-Base:



welche beide im Stande sind, bei fernerer Methylierung zwei weitere Methylgruppen aufzunehmen. Es entstehen so, wenn diese Auffassung weiter beibehalten werden kann, die jodwasserstoffsäuren Salze des fünffach methyilirten Dihydrochinolins und des siebenfach methyilirten Dihydropyridins, über deren Constitution wir uns vor der Hand nicht endgiltig aussprechen möchten.

Der fünffach methyilirte Dihydrochinolinabkömmling erinnert in seinem Verhalten an das Jodmethylat des Chinolins und könnte vielleicht durch die folgende nähere Formel dargestellt werden:



Es wird gewiss von Interesse sein, die daraus entstehende freie Base näher zu untersuchen und sie namentlich auf ihr Verhalten bei der weiteren Einwirkung von Jodmethyl zu prüfen.

¹⁾ Die Analysen sind an zwei verschiedenen Präparaten ausgeführt worden.

Wir möchten diese Versuche, welche zum Vergleiche auch auf die aus dem Pyrrol stammende, siebenfach methylyrte Base auszu-dehnen wären, im nächsten Studienjahre fortsetzen.

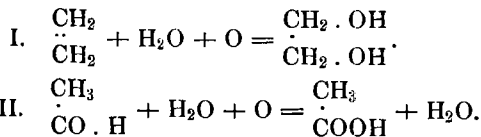
Bologna, 12. Juli 1890.

Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

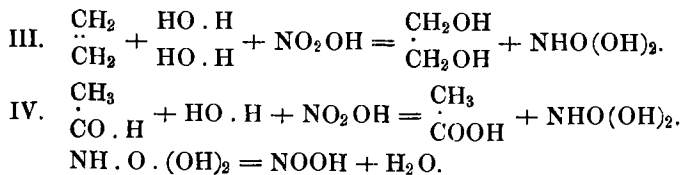
358. Georg Wagner: Ueber Camphenglycol und den vieratomigen Alkohol aus Limonen.

(Eingegangen am 16. Juli.)

R. Meyer hat durch seine allbekanntesten Untersuchungen die Thatsache festgestellt, dass die gesättigten organischen Verbindungen durch Oxydationsmittel hydroxylyrt werden, indem an die Stelle ihrer Wasserstoffatome Hydroxyle treten. Das Studium der Oxydation der Olefine und des Diallyls, wie auch der mit diesen Kohlenwasserstoffen correspondirenden Alkohole u. s. w. vermittelst Kaliumpermanganat hat mich zu dem Schlusse geführt, dass auch die ungesättigten Verbindungen, welche Aethylenbindungen enthalten, durch Oxydationsmittel hydroxylyrt werden mit dem Unterschiede, dass bei ihnen die Hydroxylyrung hauptsächlich nicht durch Substitution, sondern durch Addition erfolgt¹⁾. Hiernach darf die Oxydation aller organischen Verbindungen überhaupt als eine Hydroxylyrung angesprochen werden, welche durch folgende empirische Gleichungen sich ausdrücken lässt:



Der Mechanismus dieses Processes ist unbekannt. Es ist möglich, dass er, wenigstens in einigen Fällen, gemäss der Voraussetzung von Traube verläuft, nach welcher die Oxydation durch die Hydroxyle des Wassers bewirkt wird, während die Rolle des Oxydationsmittels in der Bindung von Wasserstoff besteht.



¹⁾ Diese Berichte XXI, 1230 und 3343—3360.