

Xylosecarbonsäure.

Nach den neueren Untersuchungen von Tollens und Wheeler¹⁾ gehört die Xylose zu den Pentosen. Man durfte deshalb erwarten, durch Anlagerung von Blausäure und Reduction der Carbonsäure entweder eine der bekannten Hexosen oder ein Isomeres derselben zu gewinnen.

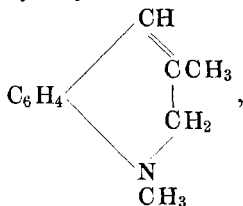
Im Einverständniss mit Hrn. Tollens habe ich Hrn. Rudolf Stahel veranlasst, diesen Versuch auszuführen. Die Vereinigung des Zuckers mit der Blausäure gelingt unter den gleichen Bedingungen, wie bei den gewöhnlichen Zuckerarten und die Xylosecarbonsäure ist durch das basische Barytsalz gekennzeichnet. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, lässt sich aber aus heissem Wasser umkrystallisiren und hat die Zusammensetzung $C_6H_{11}O_7 \cdot Ba \cdot OH$. Wird dasselbe genau mit Schwefelsäure zersetzt und die Lösung verdampft, so bleibt ein farbloser Syrup, welcher ein Gemisch von Säure und Lacton ist. Aus diesem Producte entsteht durch Reduction mit Natriumamalgam ein Zucker, dessen Osazon in heissem Wasser verhältnissmässig leicht löslich und von den bisher bekannten Hexosazonen verschieden ist.

421. Emil Fischer und Jacob Meyer: Methylierung der Indole.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 4. August.)

Wie früher gezeigt wurde, werden die verschiedenen Indole durch Einwirkung von Jodalkylen in Basen verwandelt, welche nach ihrem ganzen Charakter der Chinolinreihe anzugehören scheinen²⁾. Am ausführlichsten wurde die Wechselwirkung von Methylketol und Jodmethyl untersucht. Die dabei resultirende Base erhielt die Formel $C_{11}H_{13}N$, welche mit den Analysen gut übereinstimmte, und wurde dementsprechend als ein Dimethyldihydrochinolin,



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 254, 304.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 348.

betrachtet. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure nimmt sie leicht zwei Wasserstoffe auf und verwandelt sich in eine tertiäre Base, welche ein Dimethyltetrahydrochinolin zu sein schien.

Auffallenderweise entstand aus dem Pr 2. 3-Dimethylindol durch die gleiche Reaction eine Base, welche als Trimethylidihydrochinolin betrachtet wurde, aber der vorübergehenden täuschend ähnlich war, z. B. den gleichen Siedepunkt besass. Man hätte daraus den Schluss ziehen können, dass die beiden Verbindungen identisch seien, zumal die Analysen solcher complicirten Substanzen über den Mehr- oder Mindergehalt von einem Methyl nicht sicher entscheiden. Dem stand jedoch die Beobachtung gegenüber, dass durch Einwirkung von Jodäthyl auf Methylketol eine ebenfalls tertiäre Base entstand, welche nach der Analyse ihres Jodmethylates nur zwei Aethyl mehr enthielt als das angewandte Indol.

In derselben Abhandlung ist ferner erwähnt, dass auch Skatol und Pr 1^a-Methylindol durch Jodmethyl in ähnliche Basen verwandelt werden. Diese Beobachtung wurde vor einiger Zeit im hiesigen Laboratorium von Hrn. Haberland¹⁾ weiter verfolgt. Er fand, dass die Wechselwirkung zwischen den beiden letzteren Indolen und Jodmethyl erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 128^o von statten geht und dass dann allerdings eine Base erhalten wird, welche die grösste Aehnlichkeit mit dem Product aus Methylketol zeigt. Jetzt schien eine Revision der früher aufgestellten Formeln unbedingt nothwendig, und da Hr. Haberland durch seine veränderte Lebensstellung daran verhindert wurde, so haben wir diese Versuche ausgeführt. Durch die nachfolgenden Analysen der jodwasserstoffsäuren Salze und der Jodmethylate wird in der That der Beweis geliefert werden, dass die Base aus Methylketol ebenso wie diejenige aus Skatol und Pr 2. 3-Dimethylindol die empirische Formel C₁₂H₁₅N besitzt und daher aus dem Methylketol nach folgender Gleichung entsteht:



Ein Methyl tritt unzweifelhaft an den Stickstoff. Nimmt man an, dass das zweite als Methylen in den Indolring eintritt, so muss das dritte den Wasserstoff der Methingruppe, welche im Methylketol noch enthalten ist, ersetzen. Dass eine derartige Methylierung an den Kohlenstoffatomen des Indolringes stattfinden kann, beweisen auch die neueren Versuche von Ciamician²⁾ über die Methylierung des Indols selber, wobei die gleiche Base wie aus Methylketol entsteht.

Trotz der veränderten Formel halten wir an der Ansicht fest, dass die vorliegenden Basen Derivate des Dihydrochinolins sind. Nur ist das Product aus Methylketol als Trimethylidihydrochinolin zu betrachten.

¹⁾ Inaugural-Dissertation Würzburg 1888.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2863; XXII, 656 u. 1976.

Trimethyldihydrochinolin, $C_{12}H_{15}N$, aus Methylketol.

Bezüglich der Darstellung und der Eigenschaften haben wir den früheren Angaben Nichts zuzufügen. Die Analyse der freien Base wurde nicht wiederholt, da dieselbe bei den geringen Differenzen in der procentischen Zusammensetzung einer Di- und Trimethylverbindung für die vorliegende Frage nicht entscheidend sein kann. Wichtiger ist die analytische Untersuchung des jodwasserstoffsäuren Salzes. Dasselbe ist früher erwähnt, aber nicht analysirt worden. Zu seiner Bereitung diente die reine, im Vacuum destillirte Base. Leitet man über die ätherische Lösung derselben farblosen, gasförmigen Jodwasserstoff, so fällt das Salz sofort als wenig gefärbter krystallinischer Niederschlag aus. Dasselbe wurde nach dem Abfiltriren zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und für die Analyse bei 90° getrocknet.

0.4395 g gaben 0.3449 g AgJ.

	Berechnet		Gefunden
	für $C_{12}H_{15}N \cdot JH$	für $C_{11}H_{13}N \cdot JH$	
J	42.10	44.16	42.38 pCt.

Das Salz schmolz, wie früher angegeben, unter Zersetzung bei 253° . Man kann dasselbe auch aus Wasser umkrystallisiren oder mit wässriger Jodwasserstoffsäure darstellen; aber dieses Präparat ist in der Regel schwach gefärbt. Wir haben deshalb die oben erwähnte Bereitungsweise für die analysirten Präparate vorgezogen.

Trimethyltetrahydrochinolin, $C_{12}H_{17}N$, aus Methylketol.

Die Base ist früher ausführlich unter dem Namen Dimethyltetrahydrochinolin beschrieben. Die dort angegebene Analyse stimmt jedoch auf die neue Formel wenigstens ebenso gut, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_{11}H_{15}N$	für $C_{12}H_{17}N$
C	82.02	81.99	82.29 pCt.
H	9.71	9.32	9.71 »

Dieselbe liefert ein schön krystallisirendes Jodmethylat, dessen Jodgehalt nach der früheren Bestimmung mit der alten Formel $C_{11}H_{15}N \cdot CH_3J$ gut übereinstimmte.

	Gefunden	Berechnet
J	41.8	41.65 pCt.

Aber diese Analyse ist titrimetrisch, auch mit zu kleinen Mengen ausgeführt, und in Folge dessen ist das Resultat ungenau. Eine neuere Analyse, welche mit grösseren Quantitäten und mit sorgfältig gereinigtem Material ausgeführt wurde, stimmt auf die neue Formel $C_{12}H_{17}N \cdot CH_3J$.

0.4559 g gaben 0.3393 g AgJ.

	Gefunden	Berechnet
J	40.19	39.97 pCt.

Die Verbindung ist unzweifelhaft ein quaternäres Ammoniumjodid, denn sie wird aus der wässrigen Lösung durch Natronlauge unzersetzt gefällt. Die frühere Angabe, dass der Körper bei 250—251° unter Zersetzung schmelze, ist dahin zu berichtigen, dass derselbe nicht eigentlich schmilzt, sondern sich bei dieser Temperatur unter Zersetzung direct verflüchtigt.

Trimethyldihydrochinolin, aus Pr 2. 3-Dimethylindol.

Die Base ist bereits unter dem gleichen Namen beschrieben und auf ihre grosse Aehnlichkeit mit der aus Methylketol erhaltenen Verbindung aufmerksam gemacht worden. Wir haben das jodwasserstoffsäure Salz analysirt.

0.4551 g gaben 0.3570 g AgJ.

	Gefunden	Berechnet
J	42.37	42.10 pCt.

Das Salz zeigt die gleichen Eigenschaften, besonders auch den gleichen Schmelzpunkt wie das zuvor beschriebene.

Trimethyltetrahydrochinolin, aus Pr 2. 3-Dimethylindol.

Die Base wurde in bekannter Weise dargestellt und zeigte wiederum die gleichen Eigenschaften, wie das Product aus Methylketol. Dasselbe gilt von ihrem Jodmethylat. Seine Analyse ergab folgende Zahlen.

0.5247 g gaben 0.3890 g AgJ.

	Gefunden	Berechnet
J	40.04	39.97 pCt.

Trimethyldihydrochinolin aus Skatol.

Bei 100° wirkt das Jodmethyl ausserordentlich langsam auf Skatol ein. Erhitzt man dagegen 1 Theil Skatol, 2½ Theile Jodmethyl und 1 Theil Methylalkohol 12 Stunden im geschlossenen Rohr im Dampf von Amylalkohol (Siedepunkt 128—130°), so ist die Umwandlung eine vollständige. Im Rohr ist starker Druck vorhanden.

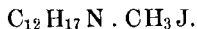
Das jodwasserstoffsäure Salz der entstandenen Base bildet eine dunkle Krystallmasse. Dieselbe wurde filtrirt, mit Alkohol gewaschen, und das Salz in die freie Base verwandelt. Dieselbe wurde in bekannter Weise gereinigt und schliesslich im Vacuum destillirt. Sie zeigte wiederum die gleichen Eigenschaften wie die Producte aus Methylketol und Pr 2. 3-Dimethylindol. Das sorgfältig gereinigte jodwasserstoffsäure Salz gab folgende Zahlen:

I. 0.4812 g gaben 0.3720 g Jodsilber.

II. 0.302 g gaben 0.2338 g Jodsilber.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
J	41.76	41.77	42.10 pCt.

Die Base wurde durch Reduction wiederum in die Tetrahydroverbindung verwandelt, und aus letzterer das Jodmethylat dargestellt. Die Analyse des Productes führt ebenfalls zu der Formel

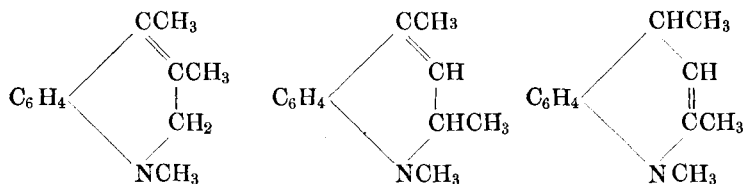


	Gefunden	Berechnet
J	39.89	39.97 pCt.

Zum Schluss wollen wir noch bemerken, dass nach den Versuchen des Hrn. Haberland das Pr 1ⁿ-Methylindol unter den gleichen Bedingungen, wie Skatol durch Jodmethyl in dieselbe jetzt als Trimethyldihydrochinolin zu bezeichnende Base verwandelt wird.

Versuche, die Constitution des Trimethyldihydrochinolins festzustellen.

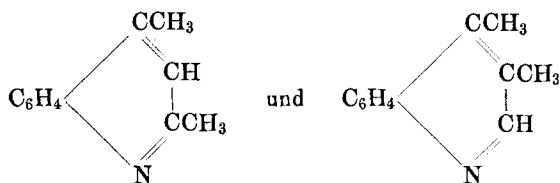
Die früher für die Base aufgestellte Constitutionsformel, welche auf einer unrichtigen empirischen Formel basirte, ist selbstverständlich abzuändern. Dabei sind zunächst wieder folgende Thatsachen zu berücksichtigen. Die Base ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Derivat des Dihydrochinolins. Sie enthält ferner ein Methyl am Stickstoff, denn die durch Reduction daraus entstehende Tetrahydroverbindung liefert mit Jodmethyl direct ein quaternäres Ammoniumjodid. Ferner enthält die Base unzweifelhaft zwei Methyle am Kohlenstoff des Pyridinringes, denn sie entsteht aus dem Pr 2.3-Dimethylindol, und eine Ablösung von Methyl während der Reaction ist kaum anzunehmen. Aber die Stellung dieser beiden Methyle bleibt vorläufig unbestimmt. Findet die Umwandlung des Indolringes in den Hydrochinolinring, wie man wohl annehmen darf, durch den Eintritt von Methylen statt, so resultiren, je nachdem das Methylen zwischen Stickstoff und den zunächst liegenden Kohlenstoff oder zwischen die beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome des Indolringes sich einschleibt, folgende drei Formeln:



Der 4. und letzte Fall, dass das Methylen in die Parastellung zum Stickstoff tritt, ist so unwahrscheinlich, dass wir ihn nicht weiter diskutieren wollen.

Um die Stellung der beiden Methyle experimentell zu bestimmen, konnte man zwei Wege einschlagen. Entweder wird die Base in ein Dimethylchinolin, beziehungsweise eine Chinolindicarbonsäure verwandelt oder man stellt synthetisch aus den bekannten Dimethyl-

chinolinen die Trimethyltetrahydrochinoline dar und vergleicht sie mit der oben beschriebenen Verbindung. Aus praktischen Gründen haben wir die letztere Methode gewählt und die beiden bekannten Dimethylchinoline



als Ausgangsmaterial benutzt. Dieselben wurden zunächst in Tetrahydroverbindungen verwandelt und die letzteren durch erschöpfende Methylierung in das Jodmethylat des Trimethyltetrahydrochinolins übergeführt. Diese konnten nun durch den Schmelzpunkt mit der vorher beschriebenen Verbindung, welche aus den Indolen entsteht, verglichen werden. Dabei hat sich herausgestellt, dass alle drei Verbindungen verschieden sind. Der Versuch, das Trimethyldihydrochinolin mit Chinolinderivaten von bekannter Constitution in Verbindung zu setzen, ist also misslungen.

Reduction des $\alpha\gamma$ -Dimethylchinolins.

Das Dimethylchinolin wurde nach der Vorschrift von Beyer¹⁾ dargestellt und durch das Pikrat gereinigt. Die Reduction der Base selbst oder ihres Jodmethylates mit Zinn und Salzsäure gab recht schlechte Resultate. Besser gelingt die Operation bei Anwendung von Natrium. Das Chinolin wurde in absolutem Alkohol gelöst und in bekannter Weise mit einem Ueberschuss von Natrium behandelt. Die reducirte Base wurde mit Wasserdampf abgetrieben, mit Aether extrahirt und mit einem Ueberschuss von Jodmethyl und Methylalkohol mehrere Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct bleibt beim Verdampfen als krystallinische Masse zurück, welche sich in Wasser leicht löst. Auf Zusatz von concentrirter Natronlauge fällt das quaternäre Ammoniumjodid krystallinisch aus. Dasselbe wurde mehrmals mit Aether behandelt, dann filtrirt und aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Die Analyse führt zu der Formel



	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NCH}_3\text{J}$
J	40.23	39.97 pCt.
N	4.63	4.42 »
H	6.40	6.31 »
C	49.37	49.21 »

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 33, 393.

Die Verbindung schmilzt bei 215⁰ unter Zersetzung, mithin etwa 40⁰ niedriger, als das Product aus Trimethylhydrochinolin.

Reduction des $\beta\gamma$ -Dimethylchinolins.

Die von Knorr¹⁾ beschriebene Base wird ebenfalls am besten mit Natrium reducirt. Desgleichen kann man die Tetrahydrobase, wie schon Knorr beobachtet hat, direct aus dem $\beta\gamma$ -Dimethylcarbo-
styryl darstellen. Wir haben die reducirt Base ebenfalls durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol in quaternäres Ammoniumjodid verwandelt. Das letztere wurde aus der wässerigen Lösung mit Natronlauge gefällt und gleichfalls aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das Salz schmolz bei 205⁰ unter Zersetzung und gab bei der Jodbestimmung folgende Zahlen:

0.4312 g Substanz gaben 0.3190 g Jodsilber.

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₇ NCH ₃ J
J	39.96	39.97 pCt.

Diese Verbindung ist also ebenfalls verschieden von dem Producte aus Trimethylhydrochinolin.

Die letzteren Versuche haben wir ausgeführt mit einem Material, welches Hr. L. Knorr uns in freundlichster Weise zur Verfügung stellte.

Diese Abhandlung war für den Druck abgeschlossen, als wir in dem letzten Hefte dieser »Berichte« die Arbeit von Zatti und Ferratini »über die Methylierung des Indols« fanden. Diese Herren kommen ebenfalls zu dem Resultate, dass die Base aus Methylketol eine Trimethylverbindung sei.

422. C. Paal und Fr. Krecke: Zur Kenntniss der Dihydrochinazoline.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor ungefähr einem Jahre berichtete der Eine von uns in Gemeinschaft mit M. Busch²⁾ über die Synthese von Chinazolin-derivaten aus den Formylverbindungen des *o*-Nitrobenzylanilins und *o*-Nitrobenzyl-*o*- und *p*-toluidins. Jene Körper entstehen durch Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf die Natriumverbindungen des Formanilids und Formo-*o*- und *p*-toluidins und nach-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 362.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2683.