

In heisser, wässriger Lösung mit Silbernitrat versetzt, giebt die beschriebene Säure ein beim Erkalten als weisse, krystallinische Warzen ausfallendes Silbersalz, welches in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist. Mit Baryum-, Calcium- und Kupferlösungen dagegen giebt die Säure keine Niederschläge.

150. Arnold Reissert: Ueber Julole, eine neue Klasse stickstoffhaltiger condensirter Verbindungen.

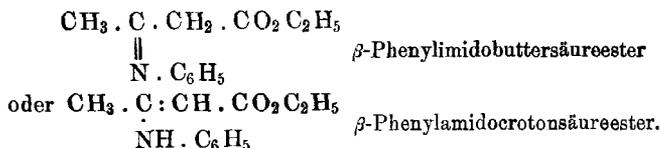
(Erste Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCXXI.]

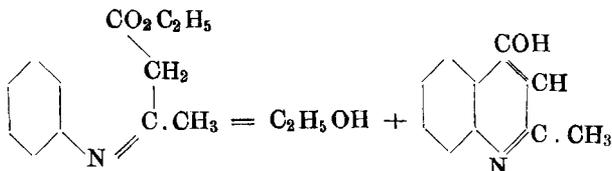
(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. März vom Verfasser.)

Die Einwirkung des Anilins auf Acetessigester ist zuerst von Knorr ¹⁾ eingehender studirt worden. Spätere Versuche von Conrad und Limpach ²⁾, sowie von Knorr ³⁾ zeigten, dass die Reaction zwischen den beiden genannten Körpern je nach den Versuchsbedingungen in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen kann:

Ueberlässt man ein äquimoleculares Gemenge von Anilin und Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst oder erwärmt man dasselbe auf dem Wasserbade, so bildet sich unter Wasserabspaltung ein Product, welchem eine der beiden folgenden Formeln zukommt:



Wird diese Substanz rasch auf 240° erhitzt, so entsteht unter Alkoholabspaltung γ -Oxychinaldin nach folgender Gleichung



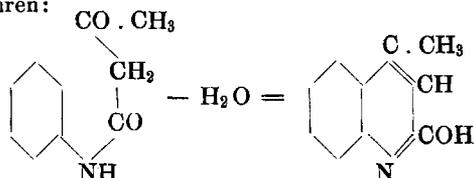
¹⁾ Knorr, diese Berichte XVI, 2593; XVII, 540; vgl. auch Knorr und Antrick, diese Berichte XVII, 2870.

²⁾ Diese Berichte XX, 944, 948; XXI, 1965; vgl. auch Conrad und Eckhardt, diese Berichte XXII, 73.

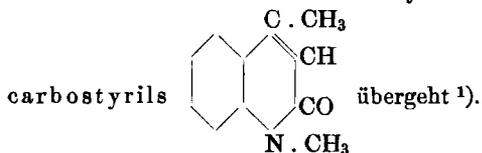
³⁾ Knorr, Ann. Chem. Pharm. 236, 69; diese Berichte XX, 1397.

Erhitzt man dagegen gleiche Moleküle Anilin und Acetessigester in geschlossenem Rohr auf höhere Temperaturen, so greift der Anilinrest nicht in die Keton-, sondern in die Carboxäthylgruppe des Acetessigesters ein unter Alkoholabspaltung und Bildung des Acetessigsäureanilids, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$.

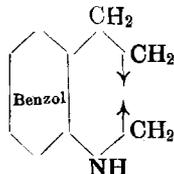
Diese letztere Verbindung aber lässt sich durch Wasserentziehung mittelst concentrirter Schwefelsäure in α -Oxylepidin (γ -Methylcarbo-styryl) überführen:



Methylanilin verhält sich insofern verschieden von Anilin, als es mit Acetessigester nur in dem zuletzt erwähnten Sinne reagirt, d. h. unter Bildung des Acetessigsäuremethylanilids, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, eine Verbindung, welche unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel in den n -Methyläther des γ -Methylpseudo-



Die angeführten Versuche legten den Gedanken nahe, auch andere secundäre aromatische Basen mit dem Acetessigester zur Reaction zu bringen. Ich wählte als eine solche secundäre Base das Tetrahydrochinolin. Dass diese Verbindung mit dem Acetessigester ganz in demselben Sinne reagiren werde wie das Methylanilin, erschien um so wahrscheinlicher, als Bamberger in seinen schönen Untersuchungen über theilweise hydrirte di- und tricyclische Systeme gezeigt hat, dass die tetrahydrirten Chinoline in ihrem gesammten Verhalten den secundären Anilinen weit näher stehen, als den nicht hydrirten Chinolinen, eine Thatsache, welcher Bamberger in der folgenden Formel des Tetrahydrochinolins Ausdruck giebt ²⁾:

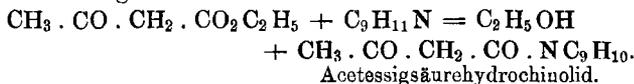


¹⁾ Knorr und Antrick, diese Berichte XVII, 2876; Knorr, Ann. Chem. Pharm. 236, 106; Conrad und Limpach, diese Berichte XXI, 1965.

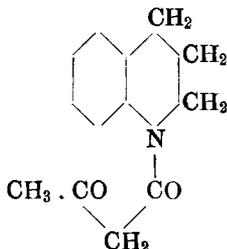
²⁾ Bamberger, Ann. Chem. Pharm. 257, 21; diese Berichte XXII, 353.

Diese Formel soll der Auffassung des Tetrahydrochinolins als eines orthosubstituirten Alkylanilins Rechnung tragen und zugleich zeigen, dass die ringförmige Structur des tetrahydrirten Pyridinringes eine für das chemische Verhalten des Tetrahydrochinolins ganz irrelevante Eigenschaft ist.

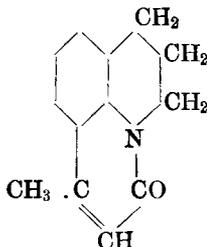
Die Condensation des Acetessigesters mit Tetrahydrochinolin sollte also nach folgendem Schema verlaufen:



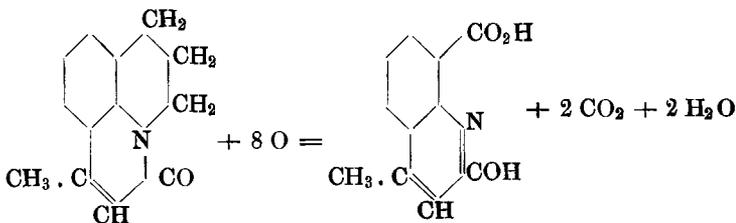
Dieses erste Reactionsproduct, dem die Constitutionsformel



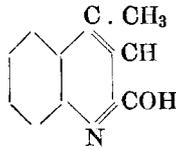
entspreche, müsste beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln übergehen in einen Körper von der Formel



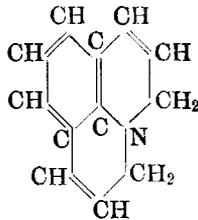
Der Versuch hat gezeigt, dass die gemachte Voraussetzung richtig ist; es lässt sich unter geeigneten Bedingungen aus Acetessigester und Tetrahydrochinolin ein Körper von der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$ erhalten, dessen Constitution dem obigen Schema entspricht, denn wenn man diese Substanz in geeigneter Weise oxydirt, so wird nur der Tetrahydropyridinring derselben aufgespalten unter Bildung der α -Oxylepidin-*o*-carbonsäure:



Letztere Säure aber liefert beim Erhitzen ihres Silbersalzes unter Kohlensäureabspaltung das von Knorr aus Anilin und Acetessigester gewonnene α -Oxylepidin,

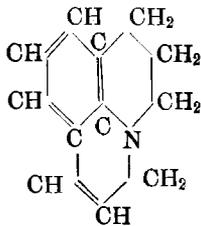


Ehe ich zur Beschreibung der von mir angestellten Versuche übergehe, sei hier in Kürze die Nomenklatur der erhaltenen Körper besprochen. Da es sich, wie aus obigen Formeln ersichtlich ist, um ganz neue ringförmige Atomcomplexe handelt, so halte ich es für zweckmässig, einen neuen Namen für die denselben zu Grunde liegende, noch unbekannte Muttersubstanz zu wählen. Ich nenne die hypothetische Verbindung von der Formel

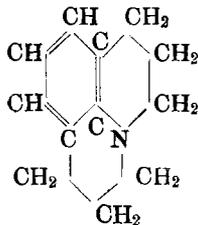


Julol.

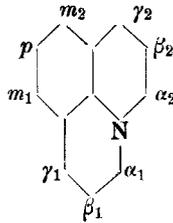
Durch Addition zweier Wasserstoffatome an das Julol entsteht das Julolin:



durch nochmaligen Eintritt zweier Wasserstoffatome das Julolidin:



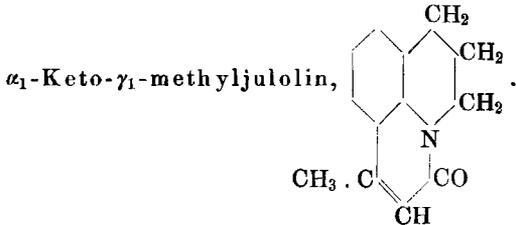
Die Bezeichnung der chemischen Orte in diesen Verbindungen wird aus folgendem Schema ohne Weiteres ersichtlich:



Es ist dabei nur noch zu bemerken, dass in den Julolinen die im unvollständig hydrierten Pyridinring enthaltenen Orte die Bezeichnungen α_1 , β_1 , γ_1 erhalten. Das aus Acetessigester und Tetrahydrochinolin entstehende Product ist also ein α_1 -Keto- γ_1 -methyljulolin.

Derartige Verbindungen, in denen ein Stickstoffatom zwei sechsgliedrigen Ringen gemeinsam ist, sind meines Wissens bisher nicht synthetisch erhalten worden. Nach W. H. Perkin jun.¹⁾ hat man eine ähnliche Atomgruppierung im Berberin anzunehmen.

Einwirkung von Tetrahydrochinolin auf Acetessigester.

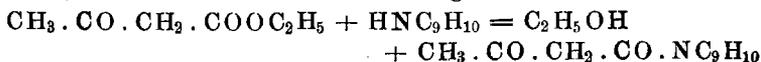


Das für meine Versuche nöthige Tetrahydrochinolin stellte ich dar durch Reduction von Chinolin in 10procentiger, absolut alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Natrium, Abdampfen des Alkohols und Uebertreiben des Hydroproducts mit Wasserdampf. Man erhält so das Tetrahydrochinolin sehr rasch und in fast quantitativer Ausbeute.

Je 10 g Acetessigester wurden mit der äquimolecularen Menge (10.2 g) Tetrahydrochinolin in einem Kölbchen am Rückflusskühler etwa $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden bis zum schwachen Sieden erhitzt. Die Reaction bleibt hierbei stets eine unvollständige, doch konnte dieselbe weder durch Anwendung höherer Temperaturen, noch durch längeres Erhitzen in Druckflaschen mit oder ohne Lösungsmittel weiter geführt werden. Man erhält auf die beschriebene Weise ein hellrothes Oel, welches

¹⁾ Vergl. Journ. of the chem. Society 1890, I, 991 ff.

neben dem Reactionsproduct noch beträchtliche Mengen der Ausgangsmaterialien enthält. Da sich dieses Gemenge in keiner Weise trennen liess, so verzichtete ich auf die Abscheidung des ersten Einwirkungsproductes des Acetessigesters auf das Tetrahydrochinolin; doch lässt der weitere Verlauf meiner Untersuchungen keinen Zweifel darüber, dass hier das nach der Gleichung:



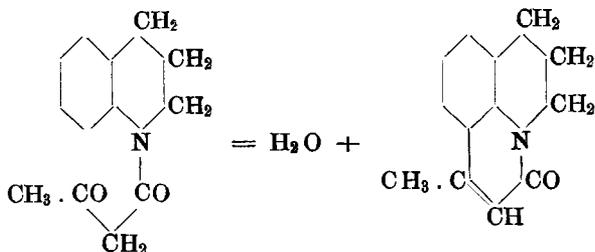
gebildete Acetessigsäuretetrahydrochinolid vorliegt.

Behufs weiterer Condensation wurde das erhaltene Oel unter guter Kühlung vorsichtig in etwa das doppelte Volum concentrirter Schwefelsäure eingetragen, die Masse in Wasser gegossen und unter steter Eiskühlung die Hauptmenge der Schwefelsäure mit Natronlauge abgestumpft. Schon während des Zusatzes der Natronlauge entsteht ein fast weisser, undeutlich krystallinischer Niederschlag, der abgesaugt und wiederholt aus Wasser, worin er auch in der Hitze schwer löslich ist, umkrystallisirt wurde.

Das noch schwach saure Filtrat wird darauf mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf behandelt, wodurch sich alles nicht in Reaction getretene Tetrahydrochinolin leicht wiedergewinnen lässt. Aus der mit Wasserdampf behandelten Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten noch ein kleiner Theil des Reactionsproductes aus.

Die Ausbeute an reiner Substanz betrug hierbei stets nur $\frac{1}{5}$ vom angewandten Acetessigester, doch lässt sich, wie gesagt, das unveränderte Tetrahydrochinolin fast quantitativ wieder erhalten und von neuem verwenden.

Die Condensation des Acetessigsäuretetrahydrochinolids ist in folgender Weise verlaufen:



Das so erhaltene α_1 -Keto- γ_1 -methyljulolin löst sich spielend leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Aether, schwer in Wasser und Ligroïn. Aus einem der beiden letztgenannten Lösungsmittel umkrystallisirt, erhält man es in rein weissen Nadeln von schwachem Glanz, welche bei 129.8° corr. schmelzen. Der Körper wird von concentrirten Mineralsäuren leicht aufgenommen, jedoch schon durch Wasser aus seinen Lösungen unverändert abgeschieden.

In Alkalien ist er ganz unlöslich. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck geht das Ketomethyljulolin oberhalb der Thermometergrenze unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes grösstentheils unzersetzt über und erstarrt schon im Kühlrohr zu einer harten, schwach gelblich gefärbten Krystallmasse, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt des reinen Ketomethyljulolins zeigt.

Die Analyse der Verbindung ergab folgende auf die Formel $C_{13}H_{13}NO$ berechnete Werthe:

	Theorie		Versuch			pCt.
	I.	II.	I.	II.	III.	
C_{13}	156	78.39	77.80	78.06	—	»
H_{13}	13	6.53	6.88	6.72	—	»
N	14	7.04	—	—	7.42	»
O	16	8.04	—	—	—	»
	199	100.00				

Die Moleculargewichtsbestimmung, im Beckmann'schen Apparat in Eisessiglösung ausgeführt, ergab:

Ber. für $C_{13}H_{13}NO$		Gefunden		
Mol. Gew.	199	193	224	234

Dass die Ketogruppe im Ketomethyljulolin sich thatsächlich in Nachbarstellung zum Stickstoffatom und nicht etwa, wie das a priori nicht unmöglich erscheint, in γ -Stellung befindet, ist durch das weiter unten beschriebene Ergebniss der Oxydation mit Sicherheit erwiesen. Im Einklang mit dieser Thatsache steht das indifferente Verhalten der Verbindung gegen Phenylhydrazin. Kocht man gleiche Moleküle Ketomethyljulolin und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung mit einander, verdünnt mit Wasser und krystallisirt die ausfallende Masse aus Wasser um, so erhält man nur unverändertes Ketomethyljulolin zurück.

Ein mit Ketomethyljulolin vorgenommener Fütterungsversuch zeigte, dass die Substanz eine spezifische physiologische Wirkung nicht ausübt.

α_1 -Keto- γ_1 -methyljulolinhydrochlorat, $C_{13}H_{13}NO.HCl$ $1\frac{1}{2}$ aq, wird erhalten, wenn man die Lösung des Ketomethyljulolins in concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade einengt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt dann das Salz in harten compacten Drusen aus. Es zeigt keinen constanten Schmelzpunkt. Durch Wasser wird es schon in der Kälte in seine Componenten gespalten, ebenso beim Erhitzen auf 100° . Eine directe Bestimmung des Krystallwassergehaltes war daher nicht möglich, doch liess sich derselbe aus der Differenz des Gewichtsverlustes bei 100° und des direct bestimmten Chlorgehaltes ermitteln.

Die Analysen ergaben:

1. Trockenverlust bei 100° (entsprechend Chlorwasserstoff + Krystallwasser).

Ber. für $C_{13}H_{14}NOCl + 1\frac{1}{2} aq$	Gefunden
HCl + $1\frac{1}{2} aq$ 24.19	23.28 pCt.

2. Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz mit verdünnter Kalilauge digerirt, filtrirt, im Filtrat das Chlor bestimmt und die abfiltrirte freie Base gewogen; diese Bestimmungen ergaben:

Ber. für $C_{13}H_{14}NOCl + 1\frac{1}{2} aq$	Gefunden	
HCl 13.91	I.	II.
$C_{13}H_{13}NO$ 75.81	13.65	14.06 pCt.
	75.82 ¹⁾	—

3. Aus der Differenz des Gewichtsverlustes bei 100° und des gefundenen Chlorwasserstoffgehaltes berechnet sich.

Ber. für $C_{13}H_{13}NOCl + 1\frac{1}{2} aq$	Gefunden	
$1\frac{1}{2} aq$ 10.28	I.	II.
	9.63	9.22 pCt.

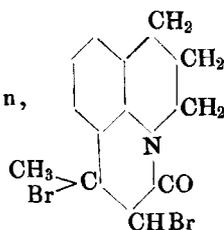
Das Platinchloriddoppelsalz, $(C_{13}H_{14}NO)_2PtCl_6$, entsteht, wenn man die Lösung des Ketomethyljulolins in concentrirter Salzsäure mit starker Platinchloridlösung versetzt. Durch Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure erhält man das Doppelsalz in hellorange gelben Nadeln, die sich gegen 200° schwärzen, ohne zu schmelzen. In Alkohol löst sich die Verbindung leicht auf und wird von Aether in Flocken gefällt. Durch Erhitzen mit Wasser wird sie zersetzt.

Die Analyse ergab:

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
Pt	24.08	24.00	24.28 pCt.

Bromirung des α_1 -Keto- γ_1 -methyljulolins.

α_1 -Keto- γ_1 -methyl- β_1 - γ_1 -dibromjulolidin,



Wird das Ketomethyljulolin in einer 10procentigen Lösung in Benzol mit einer Lösung von Brom in Benzol versetzt, so entsteht sofort ein eigelber Niederschlag, ohne dass sich Bromwasserstoff entwickelt. Führt man diese Reaction unter sorgfältiger Kühlung und langsamem Zusatz der Bromlösung aus, so werden auf 1 Mol. Keto-

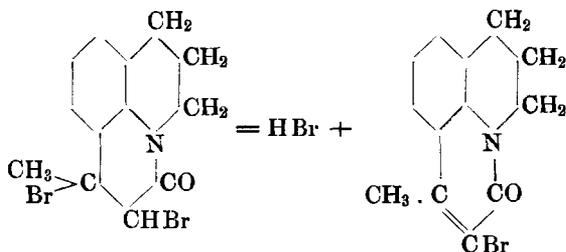
¹⁾ Mittel von 2 Bestimmungen.

methyljulolin fast 2 Atome Brom verbraucht. Die Addition des Broms an das Ketomethyljulolin verläuft offenbar in der Weise, dass die in diesem enthaltene Doppelbindung durch Aufnahme zweier Bromatome gesprengt wird unter Bildung der obengenannten Verbindung. Dieses Bromadditionsproduct ist jedoch ein äusserst zersetzlicher Körper; es spaltet mit grosser Leichtigkeit 1 Molekül Bromwasserstoff ab und geht in das weiter unten beschriebene Bromketomethyljulolin über. Diese Bromwasserstoffabspaltung findet stets schon theilweise bei der Darstellung des Dibromides statt, weshalb es mir nicht gelungen ist, dasselbe in reinem Zustande zu erhalten. Der freiwerdende Bromwasserstoff vereinigt sich sogleich mit unangegriffenem Ketomethyljulolin zum bromwasserstoffsäuren Salz, welches alsdann dem Reactionsproduct beigemischt ist. Dies ist auch der Grund, warum stets etwas weniger als 2 Atome Brom bei der Bromirung verbraucht werden.

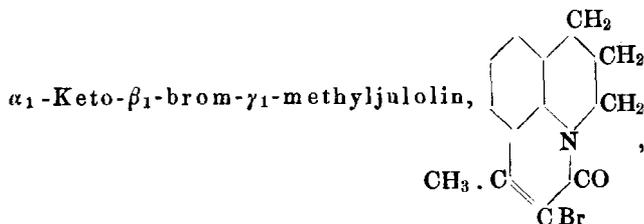
Den beschriebenen Verhältnissen entsprechend ergab die Analyse des Bromadditionsproductes einen Werth, welcher bedeutend niedriger war als der für die Formel $C_{13}H_{13}NOBr_2$ berechnete

	Theorie	Versuch
Br	44.57	38.61 pCt.

Wird das Dibromid mit Wasser gekocht, so geht die gelbe Farbe desselben rasch in eine rein weisse über und die Lösung enthält reichliche Mengen Bromwasserstoffsäure. Diese Bromwasserstoffabspaltung kann nur in einem Sinne und zwar nach folgender Gleichung verlaufen:



d. h. das entstehende Product kann nur das



sein. Das so dargestellte Ketobrommethyljulolin enthält noch etwas Ketomethyljulolin beigemischt, welches aus dem im Dibromid enthaltenen Bromhydrat beim Kochen mit Wasser entstanden ist. Hiervon

lässt es sich durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure in der Kälte trennen, da die Säure nur das bromfreie Product auflöst.

Bequemer als auf dem angegebenen Wege und in sehr guter Ausbeute wird das Monobromketomethyljulolin auf folgende Weise erhalten. Eine Lösung von Ketomethyljulolin (1 Mol.) in Salzsäure wird mit der 2 Atomen Brom entsprechenden Menge Bromwasser versetzt und die Flüssigkeit sammt dem entstandenen gelben Niederschlag bis zum vollständigen Verschwinden der gelben Farbe gekocht. Der rein weiss gewordene Niederschlag wird abfiltrirt und wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Enthält das Product ausser dem Monobromderivat noch höhere Bromide, so trennt man letztere am besten in der Weise ab, dass man die Masse mit kaltem absolutem Alkohol behandelt, welcher nur das Monobromproduct aufnimmt, und dieses dann mit Wasser ausfällt.

Das Bromketomethyljulolin stellt schneeweisse, weiche, voluminöse, wollige Nadelchen dar, die bei 178.5° (corr.) schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Aether, schwer in Ligroin und ist fast unlöslich in Wasser. In concentrirter Salzsäure löst es sich in der Hitze auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen Nadelchen unverändert aus.

Die Analyse der Verbindung ergab auf die Formel $C_{13}H_{12}NOBr$ stimmende Werthe.

	Theorio		Versuch			pCt.
			I.	II.	III.	
C_{13}	156	56.11	55.89	—	—	»
H_{12}	12	4.32	4.73	—	—	»
N	14	5.04	—	5.08	—	»
O	16	5.75	—	—	—	»
Br	80	28.78	—	—	29.26	»
	278	100.00				

α_1 -Keto- γ_1 -methyl- β_1 -?-dibromjulolin, $C_{13}H_{11}NOBr_2$.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn 1 Mol. Ketomethyljulolin in salzsaure Lösung mit der 4 Atomen Brom entsprechenden Menge Bromwasser in einer Selterwasserflasche im Wasserbade einige Stunden auf 100° erhitzt wird.

Der Flascheninhalt besteht nach dem Erhitzen aus einer gelben harzigen Masse, während die darüber stehende Flüssigkeit farblos geworden ist. Die feste Substanz wird mit absolutem Alkohol übergossen einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wodurch sie zum geringen Theil in Lösung geht, während das Ungelöste krystallinisch wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren der so gereinigten Masse aus absolutem Alkohol erhält man die Verbindung in kleinen, gelben, harten, rhombischen Krystallen, welche bei 153° (corr.) schmelzen.

Der Körper löst sich leicht in Benzol und Chloroform, schwerer in kaltem Alkohol, schwer in Aether und Ligroin und ist unlöslich in Wasser und selbst in heisser concentrirter Salzsäure.

Die Analyse ergab Zahlen, die mit der Formel $C_{13}H_{11}NOBr_2$ in Einklang stehen.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C_{13}	156	43.70	43.65	—	— pCt.
H_{11}	11	3.08	3.40	—	— »
N	14	3.92	—	4.21	— »
O	16	4.48	—	—	— »
Br_2	160	44.82	—	—	44.93 »
	357	100.00			

Nitrirung des α_1 -Keto- γ_1 -methyljulolins.

Wird eine salzsaure oder schwefelsaure Lösung des Ketomethyljulolins mit wässriger Kaliumnitritlösung versetzt, so scheidet sich unveränderte Substanz aus. Auch von gewöhnlicher Salpetersäure wird der Körper selbst beim Kochen nicht verändert. Löst man dagegen Ketomethyljulolin in concentrirter Schwefelsäure und fügt langsam Salpetersäure im Ueberschuss zu, so findet Erwärmung und Bildung salpetriger Dämpfe statt, und beim Eingiessen der Lösung in Wasser erhält man einen reichlichen gelben Niederschlag. Derselbe wird in Eisessig in der Hitze gelöst. Beim Erkalten krystallisiren alsdann hellgelbe Nadeln aus, welche, wie die Analyse zeigte, ein Mononitroketomethyljulolin (Product I) darstellen. Die Mutterlauge scheidet auf Zusatz von Wasser eine zweite mit der ersten isomere Verbindung (Product II) in eigelben Flocken ab.

?-Nitro- α_1 -keto- γ_1 -methyljulolin I, $C_{13}H_{12}NO \cdot NO_2$.

Diese Verbindung, welche aus der eisessigsäuren Lösung zuerst auskrystallisirt, wird durch wiederholte Krystallisation aus Eisessig gereinigt. Die reine Substanz schmilzt bei 223.8° (corr.), löst sich schwer in Alkohol, Aether, Ligroin, leichter in Benzol und Chloroform und ist unlöslich in Wasser.

Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel eines Mononitroketomethyljulolins, $C_{13}H_{12}NO \cdot NO_2$, stimmen:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{13}	156	63.93	63.56	— pCt.
H_{12}	12	4.92	5.10	— »
N_2	28	11.48	—	11.63 »
O_3	48	19.67	—	— »
	244	100.00		

?-Nitro- α_1 -keto- γ_1 -methyljulolin II, $C_{13}H_{12}NO \cdot NO_2$.

Das aus der Mutterlauge der oben beschriebenen Verbindung erhaltene zweite Nitroproduct wird am besten durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Man erhält es alsdann in kleinen, weichen, eigelb gefärbten Nadelchen vom Schmelzpt. 149.1° (corr.)¹⁾. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Essigsäure, schwer in Ligroin und ist unlöslich in Wasser.

Die Analysenzahlen zeigen, dass hier ein zweites Nitroketomethyljulolin vorliegt:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C_{13}	156	63.93	63.52	— pCt.
H_{12}	12	4.92	5.09	— »
N_2	28	11.48	—	11.82 »
O_3	48	19.67	—	— »
	244	100.00		

Versuche zur Ermittlung der Stellungen, in denen sich die Nitrogruppen in diesen Verbindungen befinden, wurden nicht angestellt.

Oxydation des α_1 -Keto- γ_1 -methyljulolins.

Von einer wässrigen Kaliumpermanganatlösung wird in Wasser suspendirtes Ketomethyljulolin bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Setzt man dagegen zu einer heissen wässrigen Auflösung des Ketomethyljulolins eine ebensolche Permanganatlösung, so findet sofortige Ausscheidung von Braunstein statt, und die Flüssigkeit zeigt den deutlichen Geruch nach Acetamid. Aus der vom Braunstein abfiltrirten Flüssigkeit konnte kein gut fassbares Oxydationsproduct gewonnen werden.

Löst man das Ketomethyljulolin in verdünnter Schwefelsäure, setzt eine siedende Lösung von Kaliumpermanganat zu und filtrirt die heisse Lösung vom ausgeschiedenen Braunstein ab, so erhält man beim Erkalten der Lösung eine in gelben Nadeln krystallisirte Ausscheidung; kocht man dagegen die Oxydationsflüssigkeit, bis sich der Braunstein grösstentheils gelöst hat, so entsteht beim Erkalten kein Niederschlag und die alkalisch gemachte Lösung riecht wiederum deutlich nach Acetamid.

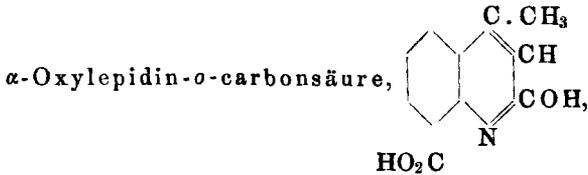
Es zeigt sich also, dass beim längeren Kochen mit Braunstein in wässriger oder schwach saurer Lösung das Ketomethyljulolinmolekül unter Herausspaltung des Stickstoffs eine sehr weitgehende Zersetzung erfährt, während eine nur bis zur Braunsteinbildung geführte Reduction des Permanganats ein krystallisirtes Oxydationsproduct liefert.

¹⁾ Der Schmelzpunkt lässt sich nicht ganz genau bestimmen, da die Verbindung sich bei ihrer Schmelztemperatur unter Dunkelfärbung zersetzt.

Nachdem diese Erfahrungen gemacht waren, wurde die Oxydation in folgender Weise geleitet.

Je 2 g Ketomethyljulolin werden in 10 g concentrirter Schwefelsäure, welche mit dem 4 — 5 fachen Volum Wasser verdünnt ist, gelöst, zu dieser Lösung eine 5 procentige, wässerige, heisse Auflösung von 8.5 g Kaliumpermanganat langsam zugesetzt, darauf rasch zum Sieden erhitzt und filtrirt.

Beim Erkalten der Flüssigkeit schiessen kleine gelbliche Nadelchen an, welche, wie die weitere Untersuchung zeigte, hauptsächlich aus



bestehen. Löst man den beim Erkalten der Oxydationsflüssigkeit erhaltenen Niederschlag in Ammoniak, so bleibt ein geringer Theil desselben ungelöst; derselbe kann durch wiederholte Krystallisation aus verdünnter Essigsäure leicht gereinigt werden und schmilzt alsdann bei 245° (corr.). Die nähere Beschreibung dieser Verbindung spare ich für eine spätere Mittheilung auf.

Aus der von dem ursprünglichen Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich durch Extrahiren mit Aether oder durch Eindampfen noch eine weitere Menge des bei 245° schmelzenden Körpers sowie eine geringe Quantität einer stickstofffreien, bei ca. 230° schmelzenden Säure isoliren. Letztere konnte ihrer geringen Menge wegen nicht eingehender untersucht werden. Ihre Entstehung zeigt, dass auch unter den erwähnten Oxydationsbedingungen eine wenn auch geringe Abspaltung des Stickstoffs aus dem Molekül des Ketomethyljulolins unvermeidlich ist.

Die ammoniakalische Lösung der α -Oxylepidin-*o*-carbonsäure scheidet beim Ansäuern mit Schwefelsäure einen schwach gelb gefärbten, sehr fein vertheilten, schlammigen Niederschlag ab. Derselbe wird möglichst vollständig von der Mutterlauge getrennt und wiederholt aus verdünnter Essigsäure oder besser aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält die Säure aus letzterem Lösungsmittel in kleinen farblosen Nadeln, welche bei 312.4° (corr.) unter starker Sublimation und Bräunung schmelzen, in Eisessig und Alkohol ziemlich leicht, schwer in siedendem Wasser löslich sind und von Benzol, Ligroin, Chloroform und Aether fast garnicht aufgenommen werden.

Die Analyse der Substanz zeigte, dass ihr die Formel C₁₁H₉NO₃ zukommt.

	Theorie		Versuch			pCt.
			I.	II.	III.	
C ₁₁	132	65.02	64.90	65.20	—	
H ₉	9	4.43	4.69	4.85	—	»
N	14	6.90	—	—	6.99	»
O ₃	48	23.65	—	—	—	»
	203	100.00				

Wird eine Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbade eingedampft, so wird sie allmählich unter Ausscheidung von freier Säure sauer ¹⁾. Eine durch genaue Neutralisation mit Ammoniak hergestellte Lösung der Säure giebt mit Metallsalzlösungen folgende Reactionen.

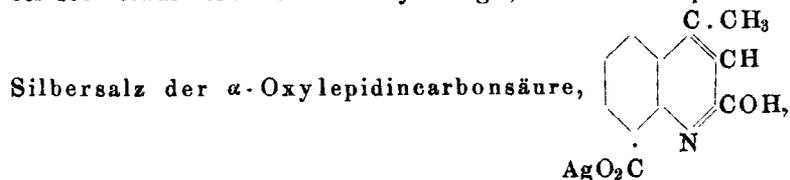
Mit Baryumchlorid, Quecksilberchlorid, Magnesiumsulfat entstehen weder in der Kälte noch in der Hitze Niederschläge.

Calciumchlorid giebt in der Kälte keinen Niederschlag, beim Kochen entsteht eine körnig krystallinische Ausscheidung.

Kupfersulfat erzeugt Ausscheidung blauer Flocken, welche sich beim Kochen im ersten Moment lösen, dann aber scheidet die Lösung eine hellblaue, sehr schwer lösliche Krystallmasse aus.

Ferrosulfat giebt einen grauweissen, Ferrichlorid einen dunkelgelben schlammigen Niederschlag.

Mit Silbernitrat entsteht eine in heissem Wasser äusserst schwer lösliche, undeutlich krystallinische Fällung, welche sich beim Trocknen bei 100° etwas verfärbt. Die Analyse zeigte, dass hier das primäre



vorliegt.

	Theorie	Versuch
Ag	34.84	34.48 pCt.

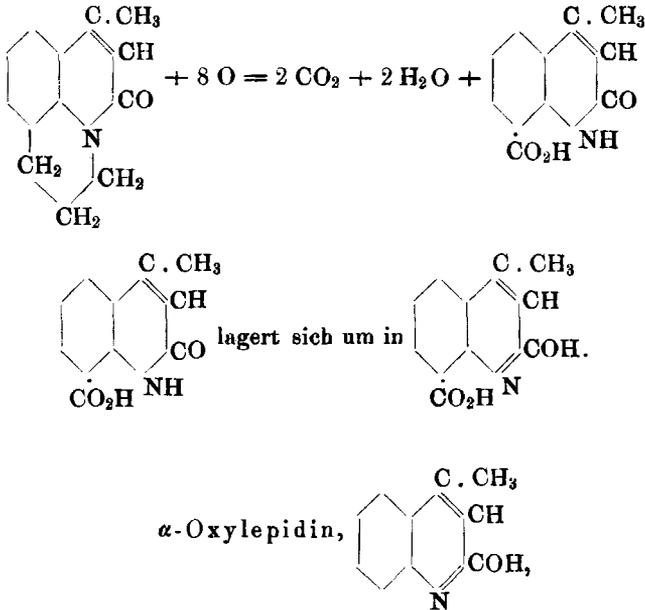
Dass unter den von mir innegehaltenen Bedingungen nur primäre Salze der Oxylepidincarbonensäure entstehen, d. h. dass nur die Carboxyl- und nicht auch die Hydroxylgruppe salzbildend wirkt, stimmt ganz überein mit dem Verhalten der bisher bekannten Oxychinolin-carbonsäuren ²⁾.

¹⁾ Dieselbe Beobachtung machten Schmitt und Altschul (diese Berichte XX, 2697) bei der *p*-Oxychinolin-carbonsäure.

²⁾ Königs, diese Berichte XII, 100; Friedländer & Göhring, diese Berichte XVII, 460; Schmitt und Engelmann, diese Berichte XX, 2690 u. a.

Die Bildung der α -Oxylepidin-*o*-carbonsäure aus dem Ketomethyljulolin geht offenbar in der Weise vor sich, dass nur der aus dem Tetrahydrochinolin stammende Tetrahydropyridinring der Oxydation anheimfällt. Die Art und Weise, in der die Aboxydation der Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2-$ unter Hinterlassung einer Carboxylgruppe vor sich geht, hoffe ich später noch genauer klarstellen zu können, und zwar durch ein eingehenderes Studium des im früheren erwähnten, als Nebenproduct bei der Oxydation auftretenden Körpers vom Schmelzpunkt 245° , welcher noch sämtliche 13 Atome Kohlenstoff des Ketomethyljulolins enthält und daher wahrscheinlich als ein Zwischenproduct zwischen diesem und der α -Oxylepidin-*o*-carbonsäure aufzufassen ist.

Die Bildung der letztgenannten Säure geht wahrscheinlich in einer der folgenden Gleichung entsprechenden Weise vor sich:



entsteht aus der Oxylepidincarbonsäure, wenn man das oben beschriebene Silbersalz derselben in kleinen Portionen in Glasröhrchen vorsichtig erhitzt. Es bildet sich dabei ein Sublimat, welches in siedendem Wasser gelöst wird. Beim Erkalten der Lösung erhält man kleine undeutliche Kryställchen. Dieselben werden aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt und die ausgeschiedenen Nadeln, welche das Hydrochlorat des Oxylepidins darstellen, nochmals aus heissem Wasser krystallisirt. Man erhält alsdann das freie α -Oxylepidin in kleinen, weissen, glanzlosen, federförmig gruppirten Nadelchen, welche bei

223.7° (corr.) schmelzen. Der von Knorr¹⁾ angegebene, wahrscheinlich uncorrigirte Schmelzpunkt 222° entspräche wohl einem um 2—3° höheren corrigirten Schmelzpunkt, als ich ihn gefunden habe, doch trat bei mehrmals wiederholtem Umkrystallisiren keine Schmelzpunkterhöhung mehr ein.

Die Identität des auf dem beschriebenen Wege dargestellten Körpers mit dem von Knorr²⁾ aus Anilin und Acetessigester erhaltenen α -Oxylepidin steht ausser allem Zweifel. Die von mir erhaltene Verbindung löst sich in Alkalien und starken Säuren, sie löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Chloroform, sehr schwer in Aether, Benzol und Ligroin und schwer in heissem Wasser. Sie zeigt ferner die charakteristische Eigenschaft, dass ihr aus concentrirter Salzsäure in Nadeln krystallisirendes Salz beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser die freie Base in ausserordentlicher Reinheit ausscheidet, eine Eigenschaft, die schon von Knorr zur Reinigung des α -Oxylepidins benutzt wurde.

Endlich stimmte auch die Analyse auf die Formel $C_{10}H_9NO$ des Oxylepidins:

	Theorie		Versuch
C_{10}	120	75.47	75.28 pCt.
H_9	9	5.66	5.97 „
N	14	8.80	— „
O	16	10.07	— „
	159	100.00	

Die Entstehung des α -Oxylepidins aus dem Ketomethyljulolin, welche den Schlussstein meiner Untersuchung bildet, ist vollständig beweisend für die Constitution des aus Acetessigester und Tetrahydrochinolin entstehenden Condensationsproductes. Sie beweist, dass hier die Condensation genau in demselben Sinne verläuft, wie die von Knorr ausgeführte zwischen Acetessigester und Anilin, denn durch Aboxydation der 3 Kohlenstoffatome, welche das Tetrahydrochinolin ausserhalb des Benzolringes besitzt, welche also gewissermaassen diese Base vom Anilin unterscheiden, gelangt man zu demselben Product, welches sich aus Anilin und Acetessigester direct bildet.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2596.

²⁾ Ebenda.