

14. Arnold Reissert: Ueber Julole¹⁾.

II. Mittheilung.

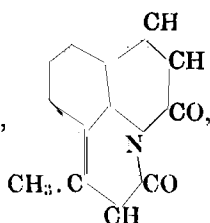
[Aus dem I. Berliner Univers.-Laboratorium No. DCCCLXXX.]

(Eingegangen am 13. Januar.)

Im Folgenden seien die Ergebnisse beschrieben, welche die weitere Untersuchung des in meiner ersten Mittheilung beschriebenen Condensationsproductes von Acetessigester und Tetrahydrochinolin²⁾ geliefert hat.

Oxydation des α_1 -Keto- γ_1 -methyljulolins.

In meiner ersten Mittheilung habe ich bereits einer Verbindung gedacht, welche aus dem Ketomethyljulolin bei der Oxydation mit Permanganat neben der Oxylepidincarbonsäure entsteht und sich von letzterer durch Behandlung mit Ammoniak, in dem sie unlöslich ist, abscheiden lässt³⁾. Dieser Körper, welchen ich jetzt in etwas grösserer Menge gewonnen habe, hat sich bei näherer Untersuchung als

 α_1 - α_2 -Diketo- γ_1 -methyljulol,

erwiesen.

Zur Gewinnung der Verbindung oxydirt man ganz in der früher beschriebenen Weise. Eine Verminderung der Menge des Oxydationsmittels hat nicht, wie man das erwarten sollte, eine Verbesserung der

¹⁾ Die Herren Bamberger und Wulz sind der Ansicht (diese Berichte XXIV, 2050), die Julole stellten keine »neue Körperklasse« dar, speciell sei das Ketomethyljulolin nichts als ein tricyclisches Pseudocarbostyryl. Mir scheint, dass das Vorhandensein gleicher und analog reagirender Atomgruppen in zwei sonst verschiedenartig gebauten Substanzen deren Einreihung in dieselbe Körperklasse nicht rechtfertigt. So ist z. B. der Unterschied zwischen Ketomethyljulolin und Methyllepidon genau derselbe wie zwischen Hydrochinolin und Methylanilin; auch die letzteren beiden Basen reagiren in den meisten Fällen ganz gleich, dennoch gehören sie in zwei ganz verschiedene Körperklassen. Wir würden das ganze jetzt herrschende Prinzip der Eintheilung organischer Substanzen durchbrechen, wenn wir die Hydrochinoline nicht an die Chinoline, sondern an die allerdings vielfach mit ihnen gleich reagirenden Alkylaniline anreihen wollten.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 841.

³⁾ loc. cit. S. 853.

Ausbeute an diesem Körper zur Folge, obgleich derselbe als ein Zwischenproduct der Oxydation aufzufassen ist. Zur Gewinnung etwas grösserer Mengen der Verbindung musste eine verhältnissmässig sehr grosse Menge des Julolins in Portionen von je 2 g der Oxydation unterworfen werden. Das aus der vom Manganniederschlag abfiltrirten Oxydationsflüssigkeit auskrystallisirte Gemenge wurde mit Ammoniak behandelt, das Ungelöste abfiltrirt und wiederholt aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Man erhält so das α - α -Diketo- γ -methyljulol in kleinen, schwach gelblich gefärbten sehr voluminösen Nadelchen, welche leicht stark elektrisch werden, was ihre Behandlung sehr erschwert. Sie schmelzen, wie bereits angegeben wurde, bei 245° corr.

Wie die Analyse zeigt, ist der Körper durch Abspaltung von 4 Atomen Wasserstoff und Eintritt eines Sauerstoffatoms aus dem Ketomethyljulolin entstanden. Er besitzt demnach die Formel: $C_{13}H_9NO_2$.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C_{13}	156	73.93	73.28	73.97	— pCt.
H_9	9	4.27	4.80	4.60	— »
N	14	6.63	—	—	7.03 »
O_2	32	15.17	—	—	— »
	211	100.00			

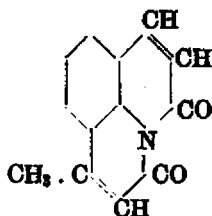
Das Diketomethyljulol löst sich leicht in Alkohol, aus dem es auf Zusatz von Wasser in kleinen Nadeln auskrystallisirt, leicht auch in Eisessig, sehr leicht in Chloroform, etwas schwerer in kaltem Benzol: aus letzterer Lösung wird es durch Ligroin, in dem es fast unlöslich ist, gefällt. Wasser löst in der Siedehitze geringe Mengen der Substanz. In concentrirten Mineralsäuren löst die Verbindung sich auf, Wasser fällt sie jedoch aus diesen Lösungen sogleich aus.

Dass dem Körper die obenerwähnte Constitution zukommt, geht aus folgendem klar hervor. Zunächst hat man das Diketomethyljulol, wie schon oben angedeutet wurde, als ein Zwischenproduct bei der Oxydation des Ketomethyljulolins zu betrachten, wie sein Verhalten gegen Oxydationsmittel zeigt. Wird 1 Theil der Verbindung in verdünnter Schwefelsäure suspendirt, hierzu 2 Th. Kaliumpermanganat in 5 procentiger Lösung langsam zugegossen, rasch zum Sieden erhitzt und filtrirt, so krystallisirt beim Erkalten des Filtrates Oxylepidincarbonensäure aus, welche unter den innegehaltenen Bedingungen das Endproduct der Oxydation des Ketomethyljulolins darstellt. Die Oxylepidincarbonensäure wurde an ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel, sowie an ihrem Schmelzpunkt erkannt.

Demnach hat die Oxydationswirkung sich nur auf den aus dem Tetrahydrochinolin stammenden hydrirten Pyridinring oder genauer

auf die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ desselben erstreckt, indem diese Gruppe in $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ übergegangen ist. Dieser Uebergang kann aber unter Berücksichtigung der sonstigen Lagerungsverhältnisse innerhalb der Molekel des Ketomethyljulolins nur in der Weise verlaufen sein, dass ein Complex von der Form $-\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}-$ entstanden ist, und es bleibt nur noch die Frage offen, ob in diesem Complex die CO-Gruppe die α - oder die γ -Stellung in Beziehung zum Stickstoff einnimmt, d. h. ob ein $\alpha_1-\alpha_2$ -Diketo- γ_1 -methyljulol oder ein $\alpha_1-\gamma_2$ -Diketo- γ_1 -methyljulol entstanden ist. Um dies zu entscheiden, wurde die Verbindung etwa eine Stunde lang mit der äquimolecularen Menge Phenylhydrazin in 50procentiger Essigsäure gekocht. Auf Zusatz von Wasser zu der Lösung entstand dann eine dunkelrothe Fällung mit einem Stich ins blaue, welche aus kleinen Kryställchen bestand. Beim Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure wird der Körper immer heller, und der Schmelzpunkt, welcher anfangs bei ca. 240° lag, steigt auf 245° corr., also auf den Schmelzpunkt der Ausgangssubstanz. Noch leichter gelangt man zu der reinen Verbindung vom Schmelzpunkt 245° , wenn man das Reactionsproduct mit Salzsäure auskocht, wobei eine Abspaltung von Phenylhydrazin nicht constatirt werden konnte. Eine Stickstoffbestimmung in der nicht umkrystallisirten Verbindung ergab 7.32 pCt. Stickstoff, während ein Phenylhydrazon des Diketomethyljulols 13.95 pCt. verlangen würde.

Das Diketomethyljulol bildet also mit Phenylhydrazin kein Hydrazon, wie man das von einer γ -Keto-Verbindung erwarten sollte; mithin ist dem Körper die folgende Formel:



und die Bezeichnung $\alpha_1-\alpha_2$ -Diketo- γ_1 -methyljulol beizulegen.

Da die Ausbeuten an Oxylepidincarbonensäure sowohl als namentlich an Diketomethyljulol bei der Oxydation des Ketomethyljulolins mit Kaliumpermanganat sehr gering sind, so habe ich auch die Einwirkung der Chromsäure auf letztere Verbindung geprüft.

Bringt man zu einer schwefelsauren Lösung von Ketomethyljulolin eine Kaliumbichromatlösung hinzu, so krystallisirt sofort das Chromat in gelben Nadeln aus. Dieses Salz ist jedoch sehr zersetzlich, es lässt sich nicht umkrystallisiren, beim Kochen mit Wasser oder

verdünnten Säuren zersetzt es sich unter Reduction der Chromsäure. Zur Analyse wurde die Verbindung daher nur mit warmem Wasser gewaschen, um die in Lösung befindlichen Substanzen zu entfernen. Die Chrombestimmung zeigte, dass das normale chromsaure Ketomethyljulolin, $(C_{13}H_{14}NO)_2CrO_4$, vorlag:

	Theorie	Versuch
Cr	10.09	9.73 pCt.

Zur Oxydation des Ketomethyljulolins mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure verfährt man zweckmässig in folgender Weise: 2 g der Base werden in 12 g concentrirter Schwefelsäure gelöst, die mit dem 4—5fachen Volum Wasser verdünnt ist, hierzu wird eine wässrige Lösung von 8 g Kaliumbichromat (entsprechend 8 Atomen Sauerstoff auf 1 Molekel Base) zugesetzt und das Gemisch so lange gekocht, bis seine Farbe rein grün geworden ist. Alsdann giesst man von geringen harzigen Ausscheidungen, welche sich während des Kochens gebildet haben, ab und lässt erkalten. Man erhält so eine gelbe krystallinische Masse, die mit Ammoniak behandelt grösstentheils in Lösung geht. Der ungelöste Theil erwies sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren als reines bei 245° corr. schmelzendes Diketomethyljulol, während die ammoniakalische Lösung beim Ansäuern Oxylepidincarbonensäure abschied.

Bei der Oxydation des Ketomethyljulolins mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhält man also ganz dieselben Producte wie bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat, auch waren die Ausbeuten an beiden Oxydationsproducten in beiden Fällen etwa die gleichen.

Reduction des α_1 -Keto- γ_1 -methyljulolins.

Die Base ist gegen saure Reductionsmittel ausserordentlich widerstandsfähig. Ihre salzsaure Lösung wurde 6 Stunden lang mit Zinn gekocht, vom Ungelösten abfiltrirt und erkalten lassen. Es entstand eine reichliche krystallinische Ausscheidung, welche jedenfalls das Zinndoppelsalz des Ketomethyljulolins darstellt, denn beim Kochen mit viel Wasser ging sie in Lösung und beim Erkalten krystallisirte sehr reines, bei 129.8° corr. schmelzendes Ketomethyljulolin aus, während die Lösung reichliche Mengen von Zinnchlorid enthielt.

Auch längeres Kochen des Ketomethyljulolins mit Zinkstaub und Essigsäure veränderte dasselbe nicht.

Die Destillation des Ketomethyljulolins über erhitzten Zinkstaub lieferte neben stark zersetzten schmierigen Producten lediglich unverändertes Material. Anders verhält sich die Base gegenüber der Einwirkung von Natriumamalgam in essigsaurer Lösung, sowie von Natriumamalgam und Alkohol und Natrium und Alkohol. Diese drei Reductionsmittel greifen das Ketomethyljulolin an, indem jedes derselben ein anderes Product erzeugt, und zwar:

1. Natriumamalgam und Essigsäure liefert gleichzeitig zwei verschiedene Verbindungen,

das Bisketo methyljulolidyl, $(C_{13}H_{14}NO)_2$
und das Ketomethyljulolidin, $C_{13}H_{15}NO$.

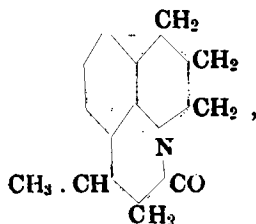
2. Natriumamalgam und Alkohol lässt eine Verbindung entstehen, welche wahrscheinlich das α_1 -Oxy- γ_1 -methyljulolin darstellt, ein Körper, welcher mit dem Ketomethyljulolidin isomer ist und gleich diesem die Formel $C_{13}H_{15}NO$ besitzt.

3. Natrium und Alkohol reducirt das Ketomethyljulolin unter Elimination des Sauerstoffs bis zum γ -Methyljulolidin, $C_{13}H_{17}N$.

1. Reduction mit Natriumamalgam und Essigsäure.

Ketomethyljulolin wird in viel starker Essigsäure gelöst und 8procentiges Natriumamalgam in grossem Ueberschuss (100 g Amalgam auf 2 g Base) allmählich zugesetzt, wobei ziemlich starke Erwärmung eintritt, die man jedoch nicht durch Kühlung vermeidet. Von Zeit zu Zeit werden neue Mengen Essigsäure zugesetzt, so dass die Lösung stets sehr stark sauer bleibt. Ist alles Natriumamalgam eingetragen, so wird filtrirt und das Filtrat alkalisch gemacht, wodurch ein Gemenge von unverändertem Ketomethyljulolin mit den Reducionsproducten zur Abscheidung gelangt. Man behandelt dieses Gemenge zunächst mit verdünnter Salzsäure, welche nur das Unveränderte aufnimmt, und löst den Rückstand in Eisessig. Auf Zusatz von viel Wasser entsteht bei längerem Stehen in der Lösung ein aus äusserst kleinen Kryställchen von mattem rein weissem Aussehen bestehender Niederschlag, welcher nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure verzweigte kleine Nadelchen vom Schmelzpunkt 242° corr. bildet. Die Analyse, sowie die Moleculargewichtsbestimmung, welche im Beckmann'schen Apparat in Eisessiglösung vorgenommen wurde, zeigten, dass die Verbindung durch Eintritt zweier Wasserstoffatome in die Molekel des Ketomethyljulolins entstanden war. Unter der Voraussetzung, dass diese Wasserstoffaddition unter Sprengung der doppelten Bindung im unvollständig hydrierten Pyridinring des Ketomethyljulolins vor sich gegangen ist, hat man das Product als

α_1 -Keto- γ_1 -methyljulolidin,



anzusprechen.

Analyse:

	Theorie		Versuch			pCt.
	I.	II.	III.			
C ₁₃	156	77.61	77.30	77.42	—	›
H ₁₅	15	7.46	7.56	7.76	—	›
N	14	6.97	—	—	6.91	›
O	16	7.96	—	—	—	›
	201	100.00.				

Moleculargewichtsbestimmung:

	Theorie	Versuch
Mol.-Gew.	201	227

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Essigsäure, schwer in Ligroin und ist fast unlöslich in Wasser.

Bis- α_1 -Keto- γ_1 -methyljulolidyl, (C₁₃H₁₄NO)₂.

Wird die essigsäure Mutterlauge vom Ketomethyljulolidin mit Alkali übersättigt, so entsteht eine zweite der ersteren sehr ähnliche Krystallisation. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren dieser Substanz aus sehr verdünnter Essigsäure erhält man sie in sehr harten, glänzenden Kryställchen, deren Aussehen von dem des Ketomethyljulolidins gänzlich verschieden ist und die bei 257.5⁰corr. schmelzen. Die Lösungsverhältnisse dieser Verbindung sind fast dieselben, wie beim Ketomethyljulolidin.

Analyse:

	Theorie		Versuch	
C ₂₆	312	78.00	77.69	pCt.
H ₂₈	28	7.00	7.10	›
N ₂	28	7.00	—	›
O ₂	32	8.00	—	›
	400	100.00.		

Die Moleculargewichtsbestimmung der Substanz zeigte, dass sie in der That durch Zusammentreten zweier Molekeln Ketomethyljulolin entstanden war.

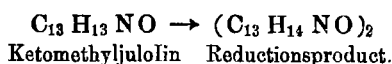
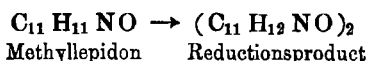
	Theorie	Versuch
Mol.-Gew.	400	412

Ein der soeben beschriebenen Verbindung analoges Reductionsproduct ist von Knorr ¹⁾, sowie von Knorr und Klotz ²⁾ bei der

¹⁾ Knorr, Ann. Chem. Pharm. 236, 109.

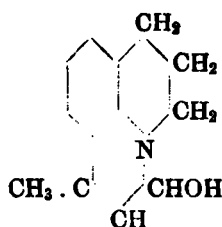
²⁾ Knorr und Klotz, diese Berichte XIX, 3299.

Reduction des dem Ketomethyljulolin in seiner Structur so ähnlichen Methyllepidons erhalten worden, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:



2. Reduction mit Natriumamalgam und Alkohol.

α_1 - Oxy - γ_1 - methyljulolin,



5 g Ketomethyljulolin werden in 200 g 98procentigen Alkohols gelöst und zu der siedenden Lösung 150 g 8procentiges Natriumamalgam in Portionen von je 30 g zugesetzt unter jedesmaligem Abwarten, bis alles Amalgam zersetzt ist. Die Reduction nimmt, in dieser Weise ausgeführt, etwa 20 Stunden in Anspruch. Nach dem Erkalten der Reduktionsflüssigkeit wird dieselbe filtrirt, mit etwas Wasser und darauf mit Salzsäure bis zur neutralen Reaction versetzt und der Alkohol abgedampft. Dem wässrigen Rückstand wird nöthigenfalls noch etwas Wasser zur Lösung etwa ausgeschiedenen Kochsalzes zugesetzt und darauf mit Aether extrahirt. Hierauf wird der Aether zum grösseren Theile durch Abdestilliren entfernt, die rückständige Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat getrocknet und destillirt.

Nachdem aller Aether übergegangen ist, steigt die Temperatur rasch über 300°, und darauf geht oberhalb der Thermometergrenze ein farbloses Oel über, das im Exsiccator sehr bald zu weissen, sich fettig anführenden Krystalldrusen erstarrt, welche den constanten Schmelzpunkt 45° corr. zeigen. Die entstandene Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, wird aus denselben jedoch immer ölig abgeschieden. Concentrirte Mineralsäuren lösen sie auf, Wasser fällt sie aus diesen Lösungen gleichfalls ölig aus. In Alkalien löst sich die Substanz nicht.

Die Analyse und die Moleculargewichtsbestimmung lassen keinen Zweifel, dass hier ein Isomeres des Ketomethyljulolidins, ein Körper von der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$ vorliegt:

Analyse:

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C ₁₃	156	77.61	77.31	—	›
H ₁₅	15	7.46	7.87	—	›
N	14	6.97	—	7.17	›
O	16	7.96	—	—	›
	201	100.00			

Moleculargewichtsbestimmung:

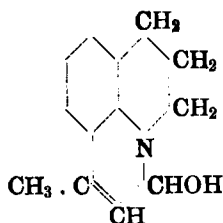
	Theorie	Versuch
Mol.-Gewicht	201	204

Die Ausbeute an diesem Reductionsproduct des Ketomethyljulolins ist eine quantitative.

Was die Constitution der Verbindung vom Schmelzpunkt 45° betrifft, so ist zunächst zu bemerken, dass sie, wie weiter unten ausführlich gezeigt wird, noch die Fähigkeit besitzt, zwei Atome Brom zu addiren, eine Fähigkeit, welche auch dem Ketomethyljulolin zukommt und welche wohl nicht anders gedeutet werden kann als durch die Annahme, das Reductionsproduct besitze ebenso wie das Ketomethyljulolin noch eine doppelte Bindung ausserhalb des Benzolkerns. Es fragt sich nun, an welcher Stelle die Addition der zwei Wasserstoffatome stattgefunden haben kann, wenn dieselben nicht zur Sprengung der doppelten Bindung verwendet worden sind.

Da unter den eingehaltenen Reactionsbedingungen eine Aufspaltung eines der drei Ringe im Ketomethyljulolin ausgeschlossen erscheint, so ist die Wasserstoffaddition wohl nur so zu deuten, dass dieselbe eine Ueberführung der im Ausgangsmaterial enthaltenen CO-Gruppe in die secundäre Alkoholgruppe CHO_H bewirkt hat.

Ich will hier gleich bemerken, dass es mir in keiner Weise gelungen ist, eine Hydroxylgruppe in dem Körper vom Schmelzpunkt 45° nachzuweisen; gegen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, Benzoylchlorid, Jodmethyl und Natrium erwies sich derselbe durchaus nicht reactionsfähig. Trotzdem haben mich die obigen Erwägungen veranlasst, der Verbindung die Bezeichnung Oxymethyljulolin und die Formel



beizulegen. Die Indifferenz der darin vorausgesetzten Hydroxylgruppe

lässt sich vielleicht durch die eigenthümliche Bindungsart der Gruppe CHOH an ein tertiäres Stickstoffatom erklären.

Vielleicht werden sich diese Verhältnisse durch das Studium der Reductionsproducte der Pseudocarbostyrile näher aufklären lassen.

α_1 -Oxy- γ_1 -methyl- β_1 - γ_1 -dibromjulolidin, $C_{13}H_{15}NOBr_2$.

Zur Darstellung des Dibromides löst man das Oxymethyljulolin in der 10fachen Menge Eisessig und setzt eine Eisessiglösung von 1 Mol. Brom unter Umschütteln langsam hinzu. Jeder zufließende Tropfen erzeugt eine beim Umschütteln sogleich wieder verschwindende Trübung. Nach einigem Stehen der mit Brom versetzten Lösung beginnt sich in derselben eine Ausscheidung von kleinen gelben Kryställchen zu bilden. Dieselben wurden abgesaugt und getrocknet. Sie färben sich im Capillarrohr erhitzt dunkel und schmelzen nicht ganz glatt unter Zersetzung bei circa 141.5° . Diese Krystalle enthalten, wie man schon mit blossen Auge erkennen kann, eine geringe Menge grösserer rother Krystalle beigemengt. Dieselben stellen das weiter unten beschriebene unbeständige Dibromid des Monobromoxymethyljulolins dar, dessen Bildung bei der Bromirung sich nicht vollständig vermeiden lässt.

Demgemäss ergab die Analyse auch einen etwas höheren Bromgehalt, als ihn die Formel $C_{13}H_{15}NOBr_2$ erwarten lässt:

	Theorie	Versuch
Br	44.42	47.33 pCt.

Da das Dibromid des Oxymethyljulolins in keiner Weise unzersetzt umkrystallisirt werden konnte, so war eine Reindarstellung desselben nicht zu erzielen. Dagegen gelingt es leicht, aus dem bei der Bromirung erhaltenen Gemenge ein reines

α_1 -Oxy- β_1 -brom- γ_1 -methyljulolin, $C_{13}H_{14}NOBr$,

zu gewinnen. Diese Verbindung bildet sich sowohl aus dem Dibromid des Oxymethyljulolins, als auch aus demjenigen des Bromoxymethyljulolins beim Kochen mit Wasser, wobei erstere Verbindung Bromwasserstoff, letztere aber Brom abspaltet. Kocht man das direct erhaltene Gemenge der beiden Bromide mit Wasser, so wird dasselbe sehr bald rein weiss, während gleichzeitig deutlich erkennbar Bromdämpfe entweichen und das Wasser stark saure Reaction annimmt.

Beim Kochen mit Alkohol bildet sich dieselbe Verbindung, nur dass in diesem Falle das freiwerdende Brom natürlich nicht als solches auftritt, sondern durch den Alkohol zu Bromwasserstoff reducirt wird. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man nach längerem Stehen der Lösung das Bromoxymethyljulolin in kleinen,

schneeweissen, weichen, schwach glänzenden Kryställchen, welche bei 80.5° corr. schmelzen.

Eine kleine Menge desselben Körpers lässt sich auch beim Versetzen der essigsauen Mutterlauge vom Dibromid mit Wasser gewinnen.

Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	
C ₁₃	156	55.71	55.45	—	—	pCt.
H ₁₄	14	5.00	5.48	—	—	›
N	14	5.00	—	5.35	—	›
O	16	5.72	—	—	—	›
Br	80	28.57	—	—	28.37	›
	280	100.00.				

Die Verbindung löst sich äusserst leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform und warmem Ligroin, äusserst schwer in Wasser.

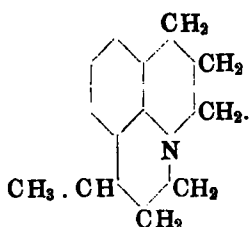
Dass das Brom in dieser Verbindung die β -Stellung einnehmen muss, geht aus derselben Erwägung hervor, wie ich sie bei Besprechung des Bromketomethyljulolins angestellt habe ¹⁾.

α_1 -Oxy- $\beta_1\beta_1\gamma_1$ -tribrom- γ_1 -methyljulolidin, C₁₃H₁₄NOBr₃.

Setzt man zu einer essigsauen Lösung von 1 Mol. des soeben beschriebenen Bromproductes eine ebensolche Lösung von 1 Mol. Brom und lässt die Mischung einige Zeit stehen, so bildet sich eine Ausscheidung kleiner gelblichrother Krystallnadeln, welche unscharf unter Zersetzung bei circa 140° schmelzen. Bei dem Versuch, sie im Exsiccator zu trocknen, gaben sie Brom ab, indem sie sich heller färbten; diese Bromabgabe lässt sich vervollständigen, wenn man die Substanz mit Wasser kocht. Es treten hierbei Bromdämpfe in reichlicher Menge auf und das zurückbleibende rein weiss gewordene Product schmilzt wiederum bei 80.5° corr., stellt also das regenerirte Bromoxymethyljulolin dar.

Dieses Verhalten zeigt deutlich, dass die rothe Verbindung das Dibromid des Bromoxymethyljulolins oder das Tribromoxymethyljulolidin darstellt, obgleich die Verbindung ihrer Zersetzlichkeit wegen nicht hat zur Analyse gebracht werden können.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 849.

3. *Reduction mit Natrium und Alkohol.* γ -Methyljulolidin,

Zur Gewinnung dieser Verbindung löst man 10 g Ketomethyljulolin in 250 g absoluten Alkohols, erhitzt im Wasserbade zum Sieden und fügt zu der siedenden Lösung allmählich 25 g Natrium in dünnen Scheiben zu. Nach dem Abkühlen wird die Masse, in welcher sich festes Natriumäthylat ausgeschieden hat, mit Wasser versetzt, der Alkohol im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Es geht dabei ein trübes gelbes Oel mit den Dämpfen über; dasselbe wird in Aether aufgenommen, der Aether zum Theil abdestillirt, der Rückstand mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und destillirt. Nachdem der Aether übergegangen ist, steigt das Thermometer rasch auf 280° und zwischen 280 und 290° geht die Hauptmenge des Reactionsproductes über. Bei nochmaliger Rectification siedete der Körper bei 283—287° uncorrectirt unter geringer Zersetzung. Die neue Verbindung besitzt einen charakteristischen, sehr unangenehmen, alkaloidartigen Geruch. Sie ist äusserst unbeständig, selbst als sie in ein vorher mit Wasserstoff angefülltes und fest verschlossenes Gefäss gebracht war, färbte sie sich nach wenigen Tagen dunkelbraun, während sie frisch destillirt eine hellgelbe Farbe besitzt. Zur Analyse wurde daher ein Theil der Substanz sofort nach der Destillation in Glaskügelchen eingeschmolzen. Sie ist sehr schwer verbrennlich, da ein Kohleanflug, welcher sich im Innern der Glaskügelchen bildet, nur sehr schwer zur vollständigen Verbrennung zu bringen ist.

Die Analysenresultate zeigen, dass diese energische Reducionsmethode nicht nur eine Sprengung der Doppelbindung im Ketomethyljulolin, sondern auch einen Ersatz des darin enthaltenen Sauerstoffs durch Wasserstoff bewirkt hat. Die erhaltenen Zahlen stimmen auf die Formel C₁₃H₁₇N des γ -Methyljulolidins:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₃	156	83.42	82.97	— pCt.
H ₁₇	17	9.09	9.15	— „
N	14	7.49	—	7.84 „
	187	100.00		

Das γ -Methyljulolidin stellt eine starke Base dar, die sich leicht in Mineralsäuren löst. Diese Salzlösungen geben mit Lösungen der Schwermetallsalze schwerlösliche, aber grösstentheils äusserst unbeständige Doppelsalze. Die freie Base wird von Eisenchloridlösung sofort blutroth gefärbt. Mehrfache Versuche zur Gewinnung von Salzen des γ -Methyljulolidins scheiterten an der grossen Zersetzlichkeit, welche allen diesen Verbindungen ebenso wie der freien Base eigen ist.

Nur das Pikrat, $C_{13}H_{17}N \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, konnte in reinem Zustande gewonnen werden. Zur Darstellung dieses Salzes wird eine alkoholische Lösung der destillirten Base mit der berechneten Menge alkoholischer Pikrinsäure versetzt. Nach kurzer Zeit schiessen breite gelbe Spiesse an; dieselben lassen sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren, beim Trocknen auf 100° verfärben sie sich etwas, bei $130-140^\circ$ tritt Schwärzung unter gleichzeitiger Zersetzung und theilweisem Schmelzen ein. Die Analyse des bei 80° getrockneten in obiger Weise bereiteten Pikrats ergab die zu erwartenden Werthe:

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C_{19}	228	54.81	54.77	—	
H_{20}	20	4.81	5.17	—	›
N_4	56	13.46	—	13.91	›
O_7	112	26.92	—	—	›
	<u>416</u>	<u>100.00</u>			

15. Arnold Reissert: Ueber die Entstehung von Farbstoffen aus Ketomethyljulolin und Methyllepidon.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXXI.]

(Eingegangen am 13. Januar.)

Bei dem Studium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Ketomethyljulolin, welches ich vornahm in der Erwartung, der Sauerstoff der genannten Verbindung werde sich durch Chlor ersetzen lassen, zeigte sich, dass die Reaction in durchaus unerwarteter Weise und zwar unter Bildung eines chlorhaltigen violetten Farbstoffes verläuft, welcher durch Zusammentreten von 3 Molekeln Ketomethyljulolin entsteht und die Formel $C_{39}H_{36}N_3O_3Cl$ besitzt.