

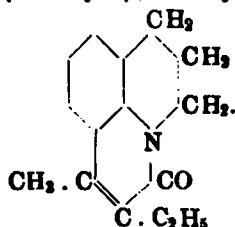
## 174. W. Kaiser und Arnold Reissert: Ueber Julole.

[3. Mittheilung.]

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

(Eingegangen am 30. März.)

Um zu untersuchen, in wie weit die Reaction, welche zwischen Acetessigester und Tetrahydrochinolin vor sich geht,<sup>1)</sup> auf die Homologen und Analogen dieser Substanzen anwendbar sei, haben wir die Einwirkung des Tetrahydrochinolins auf Aethylacetessigester und Benzoylessigester sowie von Tetrahydrochinaldin auf Acetessigester und Benzoylessigester studirt. Es hat sich dabei gezeigt, dass alle diese Wechselwirkungen — wenigstens unter den von uns innegehaltenen Bedingungen — nur in sehr geringem Umfange stattfinden, so dass es nur in einem einzigen Falle, nämlich bei der Einwirkung des Aethylacetessigesters auf Tetrahydrochinolin gelungen ist, das entstehende Condensationsproduct zu isoliren und seine nähere Charakterisirung durchzuführen.

*Einwirkung von Aethylacetessigester auf Tetrahydrochinolin.* $\alpha_1$ -Keto- $\beta_1$ -äthyl- $\gamma_1$ -methyljulolin,

Aequimoleculare Mengen beider Substanzen und zwar je 10 g Aethylacetessigester und 8.5 g Tetrahydrochinolin werden am Rückflusskühler eine Stunde lang durch eine directe Flamme in gelindem Sieden erhalten, wobei Dunkelfärbung des Gemisches eintritt. Nach dem Abkühlen wird das Product unter guter Eiskühlung in das doppelte Volum concentrirter Schwefelsäure eingetragen, in Wasser gegossen und vorsichtig neutralisirt. Wegen der geringen Menge des Reactionsproductes fällt dasselbe nicht direct aus der schwach sauren Flüssigkeit aus, man übersättigt daher mit Alkali und treibt das unveränderte Hydrochinolin mit Wasserdampf ab. Es bleibt alsdann das Reactionsproduct als feinvertheilter, gelblichbrauner Niederschlag in der Flüssigkeit zurück.

Analyse und Eigenschaften des entstandenen Productes lassen keinen Zweifel darüber, dass dasselbe das Aethylderivat des früher beschriebenen

<sup>1)</sup> Vergl. Arnold Reissert, diese Berichte XXIV, 841.

Ketomethyljulolins darstellt, dass also die Reaction zwischen Aethylacetessigester und Tetrahydrochinolin ganz in derselben Weise verläuft, wie die früher von dem einen von uns<sup>1)</sup> beschriebene Wechselwirkung zwischen der genannten Base und Acetessigester.

Zur Reinigung des neuen Julolinderivates krystallisirt man dasselbe aus Ligroïn um; aus diesem Lösungsmittel erhält man die Verbindung in schönen, büschelförmig angeordneten weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 80°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und Benzol; in heissem Wasser ist sie löslich, konnte jedoch aus dieser Lösung nicht krystallinisch wiedergewonnen werden. In concentrirten Mineralsäuren löst der Körper sich leicht.

Die Analysenzahlen zeigen, dass eine Substanz von der Formel  $C_{15}H_{17}NO$  vorliegt.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
$C_{15}$	180	79.29	79.06	— pCt.
$H_{17}$	17	7.49	8.09	— „
N	14	6.17	—	6.42 „
O	16	7.05	—	— „
	227	100.00		

Die Ausbeute an Ketoäthylmethyljulolin bei dem beschriebenen Process ist eine ausserordentlich geringe, doch gelang es trotz vielfacher Abänderung des Verfahrens nicht, dieselbe zu steigern.

Von den Salzen der Base wurde nur das Pikrat einer näheren Untersuchung unterzogen. Dasselbe bildet sich, wenn man alkoholische Lösungen äquimolecularer Mengen des Julolinderivates und von Pikrinsäure mischt und den Alkohol freiwillig verdunsten lässt. Es scheiden sich alsdann aus der Lösung gelbe Krystallnadeln aus, welche bei 89° schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung zeigte, dass der Verbindung die erwartete Formel  $C_{15}H_{17}NO \cdot C_5H_2(OH)(NO_2)_3$  zukommt:

	Theorie	Versuch
N	12.28	12.37 pCt.

?-Brom- $\alpha_1$ -keto- $\beta_1$ -äthyl- $\gamma_1$ -methyljulolin,  
 $C_{15}H_{16}NOBr$ .

Setzt man zu einer heissen salzsauren Lösung des beschriebenen Julolinderivates eine wässrige Lösung von Brom im Verhältniss von 1 Molekül Brom auf 1 Molekül der Base, kocht so lange, bis die gelbe Farbe verschwunden ist, und lässt erkalten, so erhält man einen reinweissen Niederschlag, welcher, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, Nadelchen vom Schmelzpunkt 140° bildet. Die Analyse

<sup>1)</sup> Vergl. Arnold Reissert, diese Berichte XXIV, 841.

zeigte, dass ein Monobromderivat des Ketoäthylmethyljulolins entstanden war:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>15</sub>	180	58.82	58.65	— pCt.
H <sub>16</sub>	16	5.23	5.38	— „
N	14	4.58	—	— „
O	16	5.23	—	— „
Br	80	26.14	—	26.30 „
	306	100.00		

Das Bromproduct löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig und ist unlöslich in Ligroin und Wasser.

?-Nitro- $\alpha_1$ -keto- $\beta_1$ -äthyl- $\gamma_1$ -methyljulolin,  
C<sub>15</sub> H<sub>16</sub> NO · NO<sub>2</sub>,

Wird das Julolinderivat mit starker Salpetersäure einige Zeit erwärmt, bis sich eine schmierige Masse abzuscheiden beginnt, und darauf die Lösung in Wasser gegossen, so entsteht ein fein vertheilter gelber Niederschlag, welcher sich beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in gelbe, bei 168° schmelzende Blättchen verwandelt.

Die Analysenzahlen stimmen mit den von der Formel eines Mononitroproductes verlangten Werthen überein:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>15</sub>	180	66.18	65.97	— pCt.
H <sub>16</sub>	16	5.88	6.22	— „
N <sub>2</sub>	28	10.29	—	10.16 „
O <sub>3</sub>	48	17.65	—	— „
	272	100.00		

Das Nitroproduct löst sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, schwerer in Aether, Benzol und Chloroform. In Wasser sowie in Ligroin ist es unlöslich.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Keto-methyläthyljulolin entsteht ein indigoblauer chlorhaltiger Farbstoff, offenbar das Analogon des von dem einen von uns beschriebenen Julolviolets.<sup>1)</sup> Derselbe zersetzt sich leicht unter Abgabe von Chlorwasserstoff und Bildung eines wasserunlöslichen Farbstoffs von sehr ähnlicher Nüance.

Die geringe Menge des uns zur Verfügung stehenden Materials hat die genauere Untersuchung desselben nicht gestattet.

<sup>1)</sup> Vergl. Arnold Reissert, diese Berichte XXV, 121.