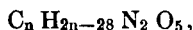
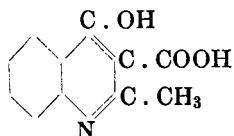


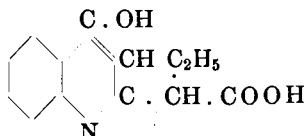
ducten. Meines Wissens begegnen wir hier zum ersten Male einer Classe der Chinolinderivate der allgemeinen Formel



welche weder den Dichinolylderivaten noch den von La Coste¹⁾ untersuchten Anhydriden der Ammoniumbasen, und überhaupt keiner der bekannten Gruppen stickstoffhaltiger Verbindungen einzureihen sind. Ihrer Zusammensetzung nach erscheinen sie als Anhydride der Oxychinolincarbonensäuren, die sich bei den Acetessigester-Condensationen von der Säure



und ihrer Homologen, bei den Aethylacetessigester-Condensationen von derjenigen der Formel



ableiten könnten. Es ist indessen vorläufig diese Auffassungsweise unbewiesen, und es muss den weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, ihre Richtigkeit zu prüfen.

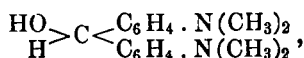
Lemberg, technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

261. Hugo Weil: Ueber das Tetramethyldiamidobenzhydrol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In Nachstehendem erlaube ich mir, einige neue Reactionen des Tetramethyldiamidobenzhydrols anzuführen, deren Mehrzahl unter Zugrundelegung der für dieses Hydrol gebräuchlichen Formel eines secundären Alkohols,



nicht ohne Zwang erklärt werden könnte und die vielmehr erst dann verständlich werden, wenn man annimmt, dass das Hydrol eine

¹⁾ N. La Coste, Diese Berichte 15, 194.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{23}N_3O$.

Procente: N 14.7.

Gef. » » 14.7, 14.8.

Die Substanz schmilzt bei 154° (unter Zersetzung), sie löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln etwas schwieriger als das Hydrol; durch Essigsäure und nicht überschüssige Mineralsäuren wird sie in der Wärme unter theilweiser Rückbildung von Hydrol intensiv blau gefärbt.

II. Einwirkung von Natriumbisulfit auf Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Kocht man Tetramethyldiamidobenzhydrol mit einer Lösung von Natriumbisulfit kurze Zeit am Rückflusskühler, oder lässt man es mit diesem Reagens längere Zeit in der Kälte stehen, so erfolgt eine völlige Lösung des Hydrols.

Diese Lösung zeigt nach der Zerstörung des überschüssigen Bisulfits mit Hilfe verdünnter Mineralsäuren beim Uebersättigen mit Natriumacetat in der Wärme nicht mehr die für dieses Hydrol charakteristische intensive Blaufärbung und es kann durch verdünnte Alkalien kein Hydrol mehr gefällt werden.

Durch Versetzen der schwach alkalischen Lösung mit Kochsalz oder concentrirter Natronlauge wird die Ausscheidung silberglänzender Blättchen bewirkt, die in Wasser vollkommen löslich sind und das Natriumsalz einer neuen Sulfosäure repräsentiren, die sich aus der Lösung des Salzes durch Hinzufügen von nicht überschüssiger Mineralsäure in Form eines sandigen Krystallpulvers ausfällen lässt.

Die bei 100° getrocknete Säure besitzt die Zusammensetzung $[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot CH \cdot SO_3H$.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{22}N_2O_3S$.

Procente: C 61.1, H 6.6, S 9.6,

Gef. » » 60.8, » 7.0, » 9.8, 9.9.

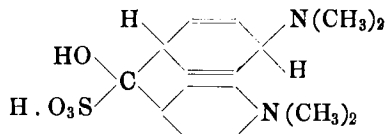
Die Säure schmilzt nicht unzersetzt, sondern fängt bei etwa $120-130^{\circ}$ an, Schwefeldioxyd zu entwickeln. Sie ist in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, beim Erhitzen löst sie sich etwas leichter; sehr beträchtlich wird die Löslichkeit bei Zusatz überschüssiger Mineralsäure. Die Substanz bleibt auch bei tagelangem Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unverändert, nur concentrirte Schwefelsäure und Eisessig vermögen sie bei gelinder Wärme unter Entwicklung von schwefliger Säure ins Hydrol zurückzuverwandeln.

Von Sodalösung wird die Substanz unter Aufbrausen und Bildung des Natriumsalzes aufgenommen.

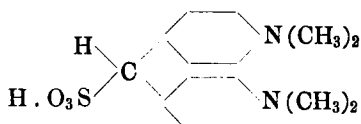
Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und lassen sich aus der wässrigen Lösung in der schon vor-

hin beschriebenen Weise fällen. Etwas schwerer löslich ist das Ammoniumsalz.

Die neue Säure zeigt nicht mehr die für das Hydrol charakteristische Condensationsfähigkeit mit Körpern der aromatischen Reihe und wird im Gegensatz zu dem Hydrol beim Erwärmen mit verdünnter Essigsäure nicht blau gefärbt. Ihre Entstehung erklärt sich leicht aus der Ketonformel des Hydrols, wenn man zunächst die Bildung einer wahren Bisulfitverbindung annimmt.



Durch die Belastung des Methankohlenstoffs erfolgt dann unter Wasseraustritt eine tautomere Umlagerung in dem der Alkoholformel entsprechenden Sinne

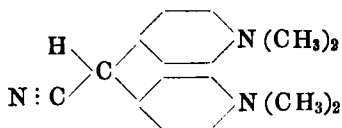


Die den Bisulfitverbindungen der gewöhnlichen Aldehyde und Ketone entsprechenden freien Säuren $\text{>C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ sind nicht beständig, weshalb auch freie schweflige Säure sich mit Aldehyden u. s. w. direct nicht verbindet; anders liegt der Fall beim Tetramethyldiamidobenzhydrol, wo durch Austritt der Elemente des Wassers die stabile Atomgruppierung $\text{>C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ entsteht, welche die Existenzfähigkeit der freien Säure und damit ihre directe Bildung aus schwefliger Säure und Hydrol ermöglicht. Man verfährt dazu in der Weise, dass man z. B. die schweflige Säure in eine alkoholische Lösung von Hydrol oder in eine wässrige Suspension dieses Körpers einleitet. In allen Fällen entsteht dabei zunächst eine intensiv blaue Lösung, welche nach kurzer Zeit die Farbe verliert und Sulfosäure ausscheidet.

III. Einwirkung von Blausäure auf Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit verd. wässriger Blausäure und lässt das Gemenge 12—24 Stunden stehen, so scheidet sich ein Oel und eine grössere Menge derber farbloser Nadeln aus. Das Oel krystallisirte auch bei längerer Berührung mit den Krystallen nicht; übergiesst man dasselbe mit absolutem Alkohol, so löst es sich sofort auf, aber im nächsten

Momente erfolgt eine reichliche Krystallisation, die mit der zuerst erhaltenen identisch ist. Die Krystalle besitzen die Zusammensetzung:

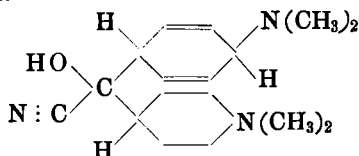


Berechnet für: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3$.

Procente: C 77.4, H 7.5.

Gef. • » 77.5, « 7.9.

Die Entstehung eines solchen Körpers wird durch die Annahme verständlich, dass das Hydrol zuerst in der Ketonform reagirt und Blausäure anlagert.

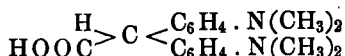


worauf dann unter Wasserabspaltung wie bei II die Umlagerung in die tautomere Form erfolgt. Möglicherweise stellt das Oel dieses primäre Einwirkungsproduct von Blausäure auf Hydrol vor; ich habe dasselbe bis jetzt nicht in analysenreiner Form fassen können.

Das so erhaltene Nitril schmilzt bei 124° , löst sich unzersetzt und ohne Blaufärbung in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren, woraus es durch Alkali gefällt werden kann. In den übrigen Lösungsmitteln ist es schwieriger als das Hydrol löslich¹⁾.

Es hat den Charakter einer Leukobase und wird durch oxydierende Agentien in saurer Lösung mit Leichtigkeit oxydirt. Das Oxydationsproduct ist eine in Wasser mit intensiv grüner Farbe lösliche Substanz, die in prächtigen, metallglänzenden Nadeln krystallisirt und sich bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften ähnlich verhält, wie die Einwirkungsproducte von Chlorphosphor auf Tetramethyldiamidobenzophenon. Da die Substanz sich beim Trocknen in geringem Maasse zersetzt, so konnten bis jetzt bei der Analyse keine stimmenden Zahlen erhalten werden.

Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salzsäure wird das Nitril verseift und es bildet sich eine Carbonsäure von der Zusammensetzung



¹⁾ Die Existenz dieses farblosen Cyanids spricht gegen die Ansicht, dass den gefärbten Salzen des Hydrols die Constitution von Säureestern des Carbinols zukomme.

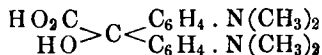
Analyse: Ber. auf $C_{18}H_{22}N_2O_2$.

Procente: H 9.4.

Gef. » » 9.3.

Die so erhaltene Säure ähnelt der unter II beschriebenen Sulfo-
säure ausserordentlich; ihre Alkalisalze sind wasserlöslich und werden
wie dort durch Kochsalz oder concentrirtes Alkali gefällt.

z. ⁴ Versetzt man die farblose essigsaurer Lösung von 1 Mol. Carbon-
säure [mit 1 Mol. Bleisuperoxydpaste, so erhält man eine intensiv
blaue Flüssigkeit, aus welcher man statt der erwarteten Carbonsäure



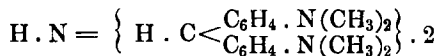
nur Tetramethyldiamidobenzhydrol isoliren kann. Die Carbinol-
carbonsäure scheint demnach nicht beständig zu sein und sich im
Entstehungsmomente unter Kohlensäureabspaltung ins Hydrol zurück-
zuverwandeln.

IV. Einwirkung von Ammoniak auf Tetramethyldiamido- benzhydrol.

Es sei hier noch eine Reaction des Hydrols erwähnt, welche
ebenfalls, wenn auch nicht in dem Maasse, wie die vorerwähnten drei
Reactionen, sehr zu Gunsten der Ketonformel in die Wagschale fällt;
es ist dies das Verhalten des Hydrols zu Ammoniak.

Kocht man Tetramethyldiamidobenzhydrol mit einer concentrirten
wässrigen Lösung von essigsauren Ammoniak und etwas überschüssigem
freiem Ammoniak am Rückflusskühler, so wird das anfangs als
geschmolzene Masse auf der Oberfläche schwimmende Hydrol immer
dickflüssiger und verwandelt sich zuletzt in eine vollkommen feste
krystallinische Masse, vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit immer
schwach ammoniakalisch erhalten wurde.

Die so erhaltene Substanz löst sich sehr schwer in Alkohol,
leichter in Benzol, woraus sie auf Zusatz von Alkohol krystallinisch
gefällt wird; sie schmilzt bei 185° . (Leukauramin bei 85°). Die
Analyse zeigt, dass hier 2 Mol. Hydrol unter Anhydrisirung und Er-
satz des verbleibenden Sauerstoffs durch den Ammoniakrest zusammen-
getreten sind



Analyse: Ber. für $C_{34}H_{43}N_5$.

Procente: C 78.3, H 8.3, N 13.4,

Gef. » » 77.8, » 8.3, » 12.7, 12.8.

Der etwas zu niedrige Stickstoffgehalt erklärt sich daraus, dass
das Hydrol unter diesen und ähnlichen Umständen auch Condensations-
producte ohne Eintreten des Ammoniakrestes zu bilden vermag,
welche von den stickstoffreicheren sich durch ihre Eigenschaften so

wenig unterscheiden, dass eine Trennung unmöglich ist; so erhält man z. B. durch Kochen von Hydrol mit einer Lösung von Natriumacetat (besser unter Zusatz einer Spur freier Essigsäure) ein unscharf gegen 200° schmelzendes Condensationsproduct, das sich im Uebrigen genau wie der stickstoffreichere Körper verhält. Dieser letztere löst sich in Essigsäure und nicht überschüssigen Mineralsäuren mit blauer Farbe, wobei schon in der Kälte Ammoniak abgespalten wird, das nun leicht nachzuweisen ist; aus den sauren Lösungen kann deshalb durch Alkali nur Hydrol gefällt werden.

Die Fälle, dass mehrere Moleküle eines Aldehyds oder Ketons unter Wasseraustritt und Eintritt des Ammoniakrestes condensiren, sind zahlreich; es darf daher auch diese Reaction als eine Stütze für die Ketonformel des Hydrols mitangesehen werden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld für die freundliche Ueberlassung von grösseren Mengen ihres reinen Hydrols auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszudrücken.

262. A. Ladenburg: Krystallform des weinsauren β -Pipicolins.

(Eingegangen am 23. Mai.)

In meiner Mittheilung: Ueber die Spaltung des β -Pipicolins in seine optischen Isomeren (diese Berichte 27, 76) habe ich durch ein Versehen die Krystallform des rechtsweinsauren $d\alpha$ -Pipicolin statt der des rechtsweinsauren $l\beta$ -Pipicolins angegeben. Ich lasse deshalb die letztere, die ich auch wie jene der Güte des Hrn. Dr. H. (nicht W., wie dort steht) Traube verdanke, hier folgen:

Krystallform: rhombisch-hemiëdrisch.

$$a : b : c = 0.28801 : 1 : 0.30255.$$

Beobachtete Formen: (110), (120), (010), (101), (011).

	Gemessen	Berechnet
010 : 110	73° 56'	—
011 : 0 $\bar{1}$ 1	33° 40'	—
101 : $\bar{1}$ 01	92° 40'	92° 48' 32"
110 : $\bar{1}\bar{1}$ 0	32° 16'	32° 8'
110 : 120	13° 44'	13° 42' 33"
120 : 010	60° 12'	60° 3' 27"
110 : 101	46° 10'	45° 51' 23"
101 : 011	48° 44'	48° 23'