

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

396. **Ladenburg, A.** Handwörterbuch der Chemie; Lfrg. 62 (Triazole — Valeriansäure). Breslau 1894.  
 734. **Würzburg, Arthur.** Die Nahrungsmittel-Gesetzgebung im deutschen Reiche und in den einzelnen Bundesstaaten. Leipzig 1894.

Der Vorsitzende:  
 E. Fischer.

Der Schriftführer:  
 A. Pinner.

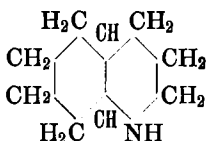
## Mittheilungen.

### 274. **Eug. Bamberger und Sidney Williamson:** Ueber das Dekahydrochinolin.

(XII. Mittheilung über hydrirte Chinoline.)

(Eingegangen am 31. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Der eine von uns hat vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. Lengfeld <sup>1)</sup> gezeigt, dass Chinolin, respective Tetrahydrochinolin unter der Einwirkung sehr energischer Reductionsmittel in Dekahydrochinolin,



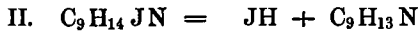
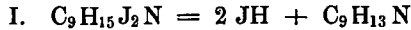
Hexahydrochinolin, einen petroleumartigen Kohlenwasserstoff und eine nicht flüchtige (wahrscheinlich in Folge eines Polymerisationsprocesses entstehende) Base übergeht.

Wir haben diese Untersuchung fortgesetzt<sup>2)</sup> und zunächst festgestellt, dass von den angeführten Reactionsproducten nicht alle primärer Natur sind. Das Hexahydrochinolin findet sich nach be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1138.

<sup>2)</sup> Diese Arbeit ist schon vor etwa 4 Jahren im Münchener Universitätslaboratorium ausgeführt und äusserer Umstände wegen bisher nicht veröffentlicht worden. Einzelne Abschnitte — der über Propylhexamethylen und Benzoylhexahydrohydrocarbostyryl — sind, nachdem Hr. Williamson München verlassen hatte, von Hrn. Felix Hoffmann weiter bearbeitet worden. Vrgl. die Inauguraldissertation beider Herren, München 1892 resp. 1893.

endigter Reduction noch nicht als solches im Digestionsrohr vor, sondern entsteht erst während der Aufarbeitung unter der Einwirkung des Alkalis. Als unmittelbares Reduktionsproduct beobachtet man eine gejodete Base, welche sich beim Abblasen des (sauren) Rohrinhalt mit Wasserdampf gleichzeitig mit dem erwähnten Kohlenwasserstoff — nur viel langsamer als dieser — verflüchtigt. Erwärmt man dieselbe mit alkoholischem Kali, so wird sie in Jodwasserstoff und Hexahydrochinolin zerlegt; sie ist daher entweder ein zweifach gejodetes Dekahydro- oder ein einfach gejodetes Octohydrochinolin:

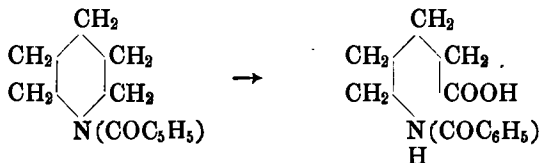


Wahrscheinlich ist ersteres der Fall.

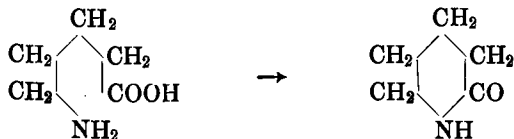
Bamberger und Lengfeld haben den Rohrinhalt sogleich alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt; sie erhielten daher das Hexahydrochinolin im unmittelbaren Dampfdestillat; auf Grund der Erkenntniss, dass diese Base ein secundäres Einwirkungsproduct ist, haben wir die Art der Aufarbeitung ein wenig modificirt.

Die chemische Natur des Dekahydrochinolins ist von den Entdeckern in den Worten zusammengefasst, die Base sei das »Piperidin der Chinolinreihe«. Wir haben die Richtigkeit dieser Auffassung, welche sich bis zu den unbedeutendsten Farbreactionen hinab verfolgen lässt, in weitgehendem Maasse bestätigt gefunden. Sie zeigt sich vor Allem im Oxydationsverlauf.

Bekanntlich hat Schotten<sup>1)</sup> festgestellt, dass Piperidin — in Form der Benzoylverbindung oxydirt — sich in Benzoyl- $\delta$ -amidovaleriansäure verwandelt:



Die daraus durch Verseifung entstehende Amidovaleriansäure ist zwar als solche isolirbar, geht aber leicht in ihr Lactam, das Oxy-piperidin, über:

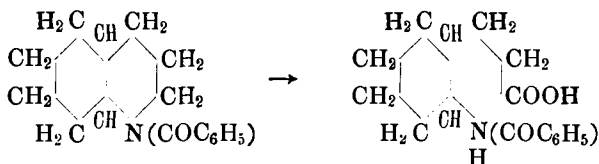


Ganz analog verhält sich das benzoylirte Dekahydrochinolin; die entsprechenden Oxydationsproducte nehmen aber insofern noch ein besonderes Interesse in Anspruch, als sie Derivate des Hexa-

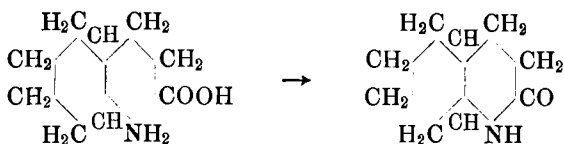
<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2238.

methylens sind und dadurch den experimentellen Zusammenhang dieses Kohlenwasserstoffs mit dem Chinolin vermitteln.

Das Oxydationsproduct des Benzoyldekahydrochinolins ist die benzoylirte Orthoamidohydrozimmtsäure des Hexamethylens (F. P. 196<sup>0</sup>):

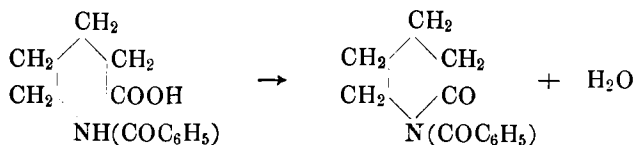


Durch Salzsäure wird dieselbe zur sechsfach hydrirten Orthoamidohydrozimmtsäure verseift, welche aber — im Gegensatz zu der ihr analogen  $\delta$ -Amidovaleriansäure — als solche nicht existenzfähig zu sein scheint, sondern spontan in ihr Anhydrid — das Hydrocarbostyryl des Hexamethylens — übergeht:

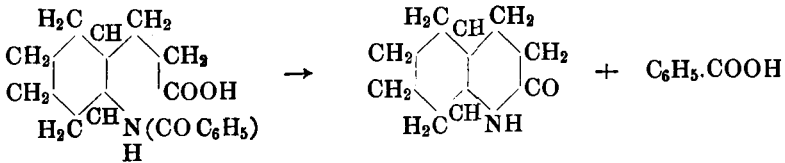


Die Tendenz zum Ringschluss ist in diesem Falle so gross, dass die Säure nicht einmal als salzsaures Salz isolirbar war; wir fanden daher als unmittelbares Verseifungsproduct der hexahydrirten Benzoylamidohydrozimmtsäure das Chlorhydrat des Hexahydro-hydrocarbostyryls vor.

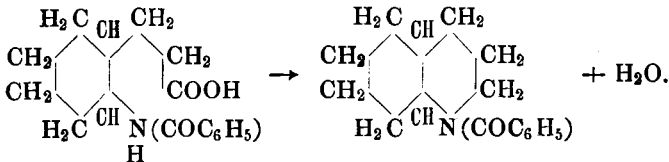
Schon hier beginnt sich eine gewisse Divergenz im Verhalten der Piperidin- und der Dekahydrochinolinabkömmlinge bemerkbar zu machen, denn die  $\delta$ -Amidovaleriansäure Schotten's ist als solche nicht nur existenzfähig, sondern sogar verhältnissmässig beständig, sodass ihre Isolirung keine Schwierigkeiten darbietet. Auch die beiden Lactame zeigen Verschiedenheiten: das Oxy Piperidin ist neutral, das sechsfach hydrirte Hydrocarbostyryl so stark basisch, dass es ein gegen Wasser beständiges Chlorhydrat zu bilden vermag. Auch ist das Benzoylproduct des ersteren beständiger als das des zweiten; daher die Benzoyl- $\delta$ -amidovaleriansäure durch kochendes Essigsäureanhydrid in Benzoyloxypiperidin verwandelt wird:



während die hexahydrirte Benzoylamidohydrozimmtsäure unter gleichen Bedingungen in Benzoësäure und Hexahydrohydrocarbostyryl zerfällt:



Vermuthlich entsteht auch in letzterem Fall zunächst das benzoylirte Lactam, welches jedoch durch gleichzeitig gebildetes Wasser verseift wird. Es gelingt aber auch das benzoylirte Hexahydrohydrocarbostyryl zu fassen, wenn man die Lactambildung nicht durch Essigsäureanhydrid, sondern durch kochendes Acetylchlorid bewirkt:



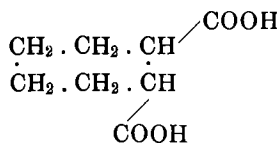
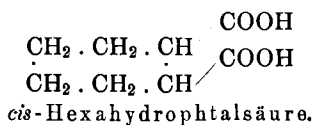
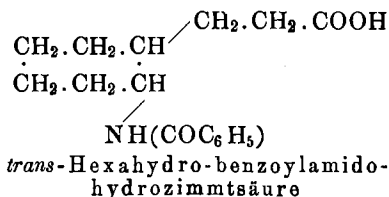
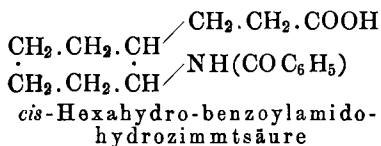
Bringt man das Acetylchlorid jedoch bei höherer Temperatur (115°) zur Wirkung, so entsteht wieder das sechsfach hydrirte Hydrocarbostyryl.

Während ferner das Oxyperidin Schotten's durch Kochen mit starken Säuren und mit starken Laugen in Amidovaleriansäure zurückverwandelt werden kann, scheidet die entsprechende Ueberführung unseres Hexamethylenabkömmlings in sechsfach hydrirte Amidohydrozimmtsäure an der ausserordentlichen Ringfestigkeit dieses Lactams. Die Ursache des so verschiedenen Verhaltens ist ohne Zweifel in geometrischen Verhältnissen zu suchen: beim Hexahydrohydrocarbostyryl ist das stickstoffhaltige cyclische System durch den angegliederten Hexamethylenring in viel höherem Grade festgelegt als dies beim Oxyperidin der Fall ist.

Ein unerwartetes Resultat ergab der Versuch, das Hexahydrohydrocarbostyryl nach der Baumann-Schotten'schen Methode zu benzoyliren. Wir erhielten dabei eine Säure von gleicher Zusammensetzung wie die benzoylirte Orthoamidohexahydrohydrozimmtsäure, aber von anderen Eigenschaften (Schmp. 205°). Eine Erklärung dieser Isomerie auf structurechemischem Wege ist kaum möglich; sie ist auch durch das Resultat der Verseifung ausgeschlossen, denn die neue Säure wird durch Salzsäure in dieselben Componenten zerlegt wie die ältere. Wir haben das auch hier neben Benzoësäure entstehende, sechsfach hydrirte Hydrocarbostyryl so sicher identificiren können, dass die Ausführung von Analysen unnöthig war.

Auch entsteht durch Einwirkung siedenden Acetylchlorids aus beiden Säuren das nämliche benzoylirte Lactam.

Als einzige Deutung dieser Isomerieerscheinung bleibt sonach, wie uns scheint, die stereochemische. In der That liegen die Verhältnisse in diesem Falle ganz wie bei den Hexahydrophthalsäuren, von welchen v. Baeyer bekanntlich ebenfalls zwei geometrisch isomere Formen kennen gelehrt hat. Aus der folgenden Gegenüberstellung:

*trans*-Hexahydrophthalsäure.

erkennt man ohne Weiteres die Analogie mit den Isomeriebeziehungen der Fumar- und Maleinsäure. Diese Analogie gilt hier sogar in noch höherem Maasse als bei den Hydrophthalsäuren; denn während jeder der letzteren ein besonderes Anhydrid entspricht, ist den beiden hexahydrirten Benzoylamidohydrozimmtsäuren ein und dasselbe Lactam — das Hydrocarbostyryl des Hexamethylens — gemeinsam, ebenso wie sich von der Fumar- und Maleinsäure nur ein einziges Anhydrid ableitet.

In dieser Thatsache erkennt man zugleich die Möglichkeit, die eine Säure in die andere überzuführen: man verwandelt die erste, durch Oxydation von Benzoyldekahydrochinolin gewonnene Benzoylamidohexahydro-hydrozimmtsäure in ihr Anhydrid, schüttelt dieses mit Benzoylchlorid und Natronlauge und erhält nun die geometrisch isomere Säure.

Unter der Voraussetzung, dass die physikalischen Beziehungen bei den Abkömmlingen des Dekahydrochinolins analog sind denen der Malein- und Fumarsäure und denen der Hydrophthalsäuren, würde die direct durch Oxydation erhaltene Säure (Schmp. 196°) als maleinoide, die andere (Schmp. 205°) als fumaroide anzusprechen sein.

Eigenthümlich ist in unserem Falle die Beständigkeit des Anhydrids, wodurch sich dasselbe sowohl von dem der Maleinsäure als von denen der Hydrophthalsäuren unterscheidet. In der Absicht, eine geometrische Umlagerung herbeizuführen, haben wir das sechsfach hydrirte Hydrocarbostyryl sowohl für sich als mit Natronlauge und mit Salzsäure erhitzt, ohne jedoch irgend eine Veränderung beobachten zu können. Um so merkwürdiger ist es, dass dasselbe unter der ge-

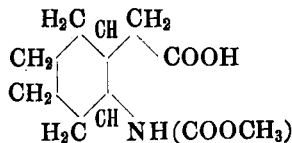
meinsamen Wirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge schon bei 0° aufgespalten wird — eine Erscheinung, welcher als Analogiefall die Ringöffnung der im Uebrigen ebenfalls sehr stabilen Imidazole<sup>1)</sup> an die Seite zu stellen wäre.

Das Benzoylderivat des Hexahydrohydrocarbostyrils ist von diesem selbst — abgesehen vom Mangel basischer Eigenschaften — dadurch wesentlich unterschieden, dass es sowohl durch Säuren wie durch Alkalien mit Leichtigkeit unter Aufnahme der Elemente des Wassers in die zugehörige Säure übergeführt wird.

Die benzoylirte Orthoamidohexahydrohydrozimmtsäure ist übrigens nicht das einzige Product der Oxydation des Benzoyldekahydrochinolins. Daneben trifft man Benzamid und Benzoëssäure<sup>2)</sup>.

Wir haben — in der Hoffnung, dadurch der Oxydation eine andere Richtung geben zu können — das Dekahydrochinolin auch in der Form seines Methylurethans, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N.(COOCH<sub>3</sub>), der Oxydation unterworfen. Letzteres entsteht leicht beim Schütteln der Base mit Chlorkohlensäureäther und Natronlauge. Es stellt ein farbloses, unzersetztes siedendes Oel dar, welches sich unter der Einwirkung rauchender Salpetersäure in ein prachtvoll krystallisirendes Nitroderivat verwandelt — eine insofern erwähnenswerthe Thatsache, als Schotten<sup>3)</sup> bei analoger Behandlung des Phenylurethans die gleichzeitige Abspaltung zweier Wasserstoffatome beobachtet hat. Dass in unserm Fall lediglich Nitrirung erfolgt, ist als eine bei aliphatisch functionirenden Substanzen nicht häufig auftretende Erscheinung hervorzuheben.

Aendert man die Versuchsbedingungen ein wenig, so findet man das Nitroproduct von einer prächtig krystallisirenden Säure begleitet, in welcher dem Analysenergebniss zufolge die carbomethoxylirte Orthoamidophenyllessigsäure des Hexamethylens vorliegt:



<sup>1)</sup> Bamberger und Berlé, Ann. d. Chem. 273, 343.

<sup>2)</sup> Einmal begegneten wir in der Mutterlauge der oben erwähnten Oxydationssäure einer zweiten, etwa 40° niedriger schmelzenden Säure, deren hervorragendes Krystallisationsvermögen wohl zu näherer Untersuchung eingeladen hätte. Leider vermochten wir nur soviel zu isoliren, als zu einer Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nöthig war; das Ergebniss derselben widerstreitet der Annahme nicht, dass hier die sechsfach hydrirte Benzoyl-

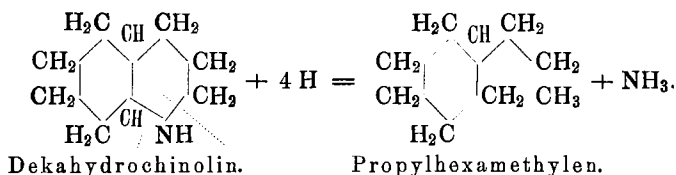
orthoamidozimmtsäure,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$   
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}(\text{COC}_6\text{H}_5)$ , vorlag.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 16, 647.

Leider reichte unser Material nicht aus, um die Natur ihrer prächtig krystallisirenden Spaltungsproducte zu ermitteln; wir hätten sonst wahrscheinlich auch das Oxindol des Hexamethylens kennen gelernt.

Dieser Oxydationsverlauf entspricht vollkommen der Ueberführung des Piperidins in Piperidinsäure <sup>1)</sup>.

Wie anfangs erwähnt, bildet sich bei energischer Reduction des Chinolins neben den basischen Producten ein Kohlenwasserstoff in geringer Menge. Derselbe wurde etwas eingehender untersucht als dies Bamberger und Lengfeld möglich gewesen ist; durch Steigerung der Reactionstemperatur und Vermehrung des Reductionsmittels wird seine Bildung wesentlich begünstigt. Man erhält ihn als wasserhelles, leicht bewegliches Liquidum von reinem erfrischenden Petroleumgeruch. Die von Bamberger und Lengfeld geäußerte Vermuthung über seine chemische Natur haben wir als richtig erkannt: er ist Propylhexamethylen, entstanden durch Ausschaltung der Imidgruppe aus dem Ringsystem des Dekahydrochinolins:



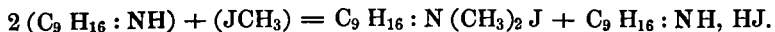
Der Kohlenwasserstoff war anfangs mit einem wasserstoffärmeren Körper verunreinigt, denn er zeigte einen zu niedrigen Wasserstoff- und einen zu hohen Kohlenstoffgehalt und lieferte erst nach mehrstündiger Behandlung mit rauchender Schwefelsäure die für Propylhexamethylen berechneten Zahlen. In der That hatte die Schwefelsäure einen Kohlenwasserstoff in Form der Disulfosäure aufgenommen, welcher auf Grund der Analyse des Baryumsalzes als Propylbenzol anzusprechen ist. Vermuthlich ist dasselbe durch die dehydrirende Wirkung freien Jods aus dem Propylhexamethylen erzeugt worden.

Einmal im Besitz grösserer Quantitäten von Dekahydrochinolin, haben wir die Gelegenheit benutzt, diese prachtvoll krystallisirende Base etwas schärfer zu charakterisiren, als dies von Seiten ihrer Entdecker geschehen ist. Von den zu diesem Zweck dargestellten Abkömmlingen erwähnen wir hier nur das Methylderivat. Dasselbe hat sich nicht durch Einwirkung von Jodmethyl, sondern nur durch anhaltendes Kochen mit einer wässrigen Lösung von methylschwefelsaurem Kalium <sup>2)</sup> herstellen lassen. Jodmethyl wirkt vielmehr auf Dekahydrochinolin wie auf Pyrrolin: die Hälfte der Base wird er-

<sup>1)</sup> Schotten, diese Berichte 16, 643.

<sup>2)</sup> vergl. Ladenburg, diese Berichte 24, 1622.

schöpfend methylyrt unter Bildung des quaternären Jodids, die andere Hälfte bleibt unverändert:



Der Abbau des Dimethyldekahydrochinoliniumjodids zu stickstofffreien Derivaten, der sicherlich in ähnlicher Weise verlaufen wird wie beim Piperidin, Coniin etc., soll später ausgeführt werden.

#### Experimenteller Theil.

Die Darstellung des Dekahydrochinolins geschah nach dem Vorgang von Bamberger und Lengfeld; nachdem uns aber ein grosser Theil der Digestionsröhren durch Explosion verloren gegangen war, änderten wir das Mengenverhältniss in folgender Weise ab: auf 5 g salzsaures Tetrahydrochinolin<sup>1)</sup> kamen 19 g Jodwasserstoff (V. G. 1.96) und 1 g rother Phosphor in Anwendung; man liess das Gemisch 5 Stunden auf der Temperatur von 230—240°.

Der Röhreninhalt wird, wie er ist, mit Dampf destillirt; dadurch werden die beiden Kohlenwasserstoffe und das gejodete Dekahydrochinolin verflüchtigt, während Deka- und unverändertes Tetrahydrochinolin<sup>2)</sup> im Rückstand verbleiben; sobald nichts mehr übergeht (Ausbleiben der Färbung auf Zusatz von Bichromat und Schwefelsäure), fügt man Natronlauge hinzu und setzt die Destillation fort, bis keine Basen mehr im Destillat nachweisbar sind.

Die Trennung von Deka- und Tetrahydrochinolin erfolgt durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit essigsäurehaltigem Wasser; das erstere wird zum Schluss durch Umkrystallisiren des Chlorhydrats aus Wasser gereinigt; es ist frei von Tetrahydrochinolin, wenn seine angesäuerte Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid oder Bichromat keine Färbung zeigt.

Das aus saurer Lösung sich mit Wasserdampf verflüchtigende Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Dijoddekahydrochinolin durch fractionirte Destillation zu zerlegen, ist nicht möglich, weil letzteres — auch wenn man unter stark vermindertem Druck rectificirt — in Jodwasserstoff und Hexahydrochinolin zerfällt. Wir kochten daher das Gemisch eine Stunde lang auf dem Wasserbad mit alkoholischem Kali und hatten nun die Trennung der Kohlenwasserstoffe von dem

<sup>1)</sup> Dasselbe wird am besten aus Chinolin mittels Natrium und kochendem, absoluten Alkohol dargestellt. Wendet man 96procentigen an, wie ich das früher in Gemeinschaft mit Lengfeld that, so verläuft die Reduction sehr unbefriedigend (vergl. diese Berichte 23, 1142). Auch bei der Reduction von Naphtalin äussert sich der geringe Wassergehalt von 4 pCt. im Alkohol sehr unangenehm, indem die Hydrirung stets unvollständig bleibt.

<sup>2)</sup> Eben nachweisbare Spuren von Tetrahydrochinolin verflüchtigen sich übrigens auch aus mineralsaurer Lösung mit Wasserdampf.



aus dem gejedeten Körper erzeugten Hexahydrochinolin auszuführen, was durch Anwendung von Mineralsäuren leicht gelingt; die ersteren gehen aus saurer Lösung mit Wasserdampf über, das letztere bleibt zurück und ist — in üblicher Weise abgeschieden — vollkommen rein; es siedet ohne weitere Reinigung vom ersten bis zum letzten Tropfen bei  $224.5^{\circ}$ — $225^{\circ}$ . Die Untersuchung desselben ist in der folgenden Abhandlung des Hrn. Tietze mitgetheilt.

Der von Bamberger und Lengfeld gegebenen Charakteristik des Dekahydrochinolins haben wir Folgendes hinzuzufügen: Vermischt man die wässrige Lösung der Base mit einer solchen von Benzochinon, so tritt eine tief grünbraune, fast schwarze Farbe auf und auf Zusatz concentrirter Salzsäure scheiden sich braunrothe Flocken ab, welche von Alkohol bordeauxroth gelöst werden. Eine alkoholische Lösung von Dekahydrochinolin, zu einer ebensolchen von Benzochinon gegeben, ruft eine tief bordeauxrothe, beim Kochen sich nicht ändernde Farbe hervor. Die wässrige Lösung der Base in (überschüssiger) Salzsäure wird durch Zusatz von wässrigem Benzochinon nicht merkbar verändert; stumpft man aber die Mineralsäure durch essigsaures Natrium ab, so färbt sich die Flüssigkeit beim Erwärmen intensiv violetroth (permanganatähnlich).

Alle diese Erscheinungen treten beim Piperidin in genau gleicher Weise auf.

Vermischt man Lösungen von Eisenchlorid und Dekahydrochinolin in rauchender Salzsäure, so entsteht eine gelbe, voluminöse Fällung eines Eisendoppelsalzes, welches aus Alkohol in goldgelben, seidglänzenden Nadeln krystallisirt. Aehnliche, in rauchender Salzsäure schwer lösliche Doppelsalze scheiden auf Zusatz von Eisenchlorid sehr viele aromatische Basen ab (Piperidin,  $\alpha$ -Naphtochinolin, Chinolin, Pyridin, Picolin, Tetrahydrochinolin, Anilin, Methylanilin etc.).

Das Pikrat des Dekahydrochinolins krystallisirt aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin — in letzterem allein ist es schwer löslich — in glänzenden, gezackten, flachen Nadeln; aus Benzol in kurzen, stark lichtbrechenden, dicken Prismen. Dieselben erweichen bei etwa  $146^{\circ}$  und schmelzen bei  $151^{\circ}$ — $152^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_9H_{17}N, C_6H_2(OH).(NO_2)_3$ .

Procente: N 15.22.

Gef. » » 16.15.

*Dekahydrochinolinchlorimid*,  $C_9H_{16} : NCl$ ,

scheidet sich ölig aus, wenn man Chlorkalksolution zu einer wässrigen, mit etwas Essigsäure versetzten Lösung von salzsaurem Dekahydrochinolin zutropfen lässt. Extrahirt man sofort mit Aether und bringt man die mit Chlorcalcium getrocknete, in flachen Schalen befindliche Lösung des Chlorimids so schnell als möglich ins Vacuum

über Schwefelsäure, so hinterbleibt dasselbe als gelbes Oel, welches langsam zu feinen weissen Nadeln vom Schmp. 125.5° erstarrt. Letzteren durch Umkrystallisiren auf seine Constanz zu prüfen, war nicht möglich, da das Chlorimid sich viel zu leicht — schon nach kurzer Zeit von selbst — in salzsaures Dekahydrochinolin verwandelt, was man am Steigen des Schmelzpunkts, der schliesslich bei 276° stehen bleibt, genau verfolgen kann.

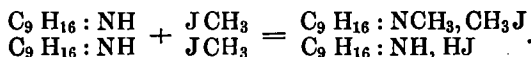
Das Chlorimid hat einen unangenehm stechenden Geruch und greift die Augen an. In Chloroform ist es leicht, in Aether ziemlich leicht-löslich.

Sein Verhalten entspricht genau demjenigen des »Piperylenchlorstickstoffs«<sup>1)</sup>.

Die

#### *Methylierung des Dekahydrochinolins*

erfolgt im Sinne der folgenden Gleichung:



Eine absolut ätherische Lösung der Base wurde tropfenweise unter Kühlung mit der berechneten Menge einer ätherischen Jodmethyl Lösung versetzt; die bald erscheinenden weissen Nadelchen vermehren sich so schnell, dass der Gefässinhalt nach kurzer Zeit einen dicken Krystallbrei darstellt. Derselbe wird abgesaugt, mit trockenem Aether gewaschen, im Wasser gelöst und nach Zusatz von Natronlauge ausgeäthert. Der Aetherrückstand bestand aus reinem Dekahydrochinolin; das Chlorhydrat schmolz ohne Weiteres bei 276°.

Die wässrige Schicht wurde neutralisirt, zur Trockne eingedampft und im Extractionsapparat mit absolutem Alkohol ausgezogen; das von diesem aufgenommene Product — eine weisse Krystallmasse, aus Dimethyldekahydrochinoliniumjodid bestehend — wurde nach E. Fischer's Methode zunächst in das Chlorid (feine Nadelchen) und dann in das Chloroplatinat verwandelt. Letzteres — grosse, orangerothe, durchsichtige Prismen — in Wasser leicht löslich und bei 247° unter Zersetzung schmelzend, ergab folgende Zahlen:

Ber. für  $[\text{C}_9\text{H}_{16} : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ .

Procente: Pt 26.30,

Gef. » » 26.77.

Zur Darstellung des Monomethyldekahydrochinolins,  $\text{C}_9\text{H}_{16} : \text{NCH}_3$ , wurde die Dekabase (7 g) mit der siebenfachen Menge Kaliummethylsulfat und der zwölffachen Menge Wasser bis zur völligen Lösung auf dem Wasserbad erhitzt (etwa 25 Stunden); da die mit Alkali abgeschiedene Base sich als unvollkommen methyliert erwies — sie rea-

<sup>1)</sup> Lellmann, diese Berichte 21, 1924.

girte noch deutlich mit Essigsäureanhydrid — so wurde die Behandlung mit Methylsulfat (das nun portionsweise zugefügt wurde) fortgesetzt.

Das Ende der Reaction war mittels Schwefelkohlenstoff oder Essigsäureanhydrid festzustellen; beide üben auf das Methyldekahydrochinolin keine Wirkung aus.

Letzteres — in üblicher Weise abgeschieden — destillirt völlig unzersetzt bei 204.5—205.5° (721 mm) als farbloses, wasserhelles, leicht bewegliches Oel, dessen Geruch dem des Dekahydrochinolins sehr ähnlich ist; es zieht mit Begierde Kohlensäure an, bläut Lakmus und bildet mit Salzsäure dicke Nebel.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16} : NHC_3$ .

Procente: C 78.43, H 12.41.

Gef. » » 78.39, » 12.41.

Das Chloraurat scheidet sich fast vollständig in Form goldgelber kleiner Nadeln ab, welche sich in kaltem Wasser nur spärlich, etwas reichlicher in heissem lösen. Es schmilzt bei 109°.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_{16} : NCH_3HCl) AuCl_3$ .

Procente: Au 39.90.

Gef. » » 39.79.

Das Jodmethylat,  $C_9H_{16} : NCH_3$ ,  $CH_3J$ , fällt beim Vermischen ätherischer Lösungen der Componenten in weissen Nadeln aus, welche sich in Chloroform, Alkohol und heissem Wasser leicht lösen und beim Erkalten des letzteren in grossen, undurchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 260° krystallisiren. Es ist identisch mit dem Salz, das aus Dekahydrochinolin und Jodmethyl erhalten wurde.

Analyse: Ber. Procente: J 43.05.

Gef. » » 43.57.

*Dekahydrochinolinmethylurethan*,  $C_9H_{16} : N(COOCH_3)$ .

In ein Gemisch von 5 g Dekabase, 2 g Kali und 7 g Wasser liess man unter Kühlung 3.3 g Chlorkohlensäuremethylester eintropfen; nach zweistündigem Stehen wurde mit verdünnter Natronlauge bis zum Verschwinden des Estergeruchs durchgeschüttelt und ausgeäthert. Der Aetherextract, erst mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure, zum Schluss wieder mit Wasser gewaschen, hinterliess, nachdem er mit Chlorcalcium getrocknet war, das Urethan sofort in reinem Zustande; es siedete vollständig innerhalb eines halben Grades (bei 277—277.5°,  $b = 712$  mm).

Es stellt ein farbloses, wasserhelles, ziemlich leichtflüssiges Oel von erfrischend ätherischem, an Pfeffermünz erinnernden Geruch dar. In starker Salzsäure leicht löslich, wird es durch Wasser wieder ausgefällt; die üblichen Solventien, Ligroin nicht ausgenommen, lösen es leicht.

Analyse: Ber. Procente: N 7.10,  
 Gef. » » 7.23.

*Nitrodekahydrochinolinmethyleurethan*,  $C_9H_{15}(NO_2):N(COOCH_3)$ .

Eine Eisessiglösung des Urethans — vorsichtig unter starker Kühlung in eine eisessigsäure Lösung des zehnfachen Gewichts rother rauchender Salpetersäure eingetropt — ruft keine Gasentwicklung hervor, da unter diesen Umständen eine Oxydation nicht erfolgt. Giesst man die Lösung auf zerstoßenes Eis, so fällt der Nitrokörper krystallinisch aus. Durch Krystallisation aus kochendem Ligoïn nimmt er die Form atlasglänzender, schwach gelblicher Nadeln vom Schmelzpunkt  $109^0$  an. In den üblichen Solventien ist er leicht, in kaltem Ligoïn und Wasser schwer und in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 54.54, H 7.43, N 11.57,  
 Gef. » » 54.43, 54.36, » 7.76, 7.45, » 11.72.

Brom, zu einer Eisessiglösung des Nitrokörpers unter Wasserkühlung bis zur bleibenden Färbung hinzugefügt, erzeugt ein auf Wasserzusatz weiss und krystallinisch ausfallendes Derivat, welches aus einem Gemisch von Chloroform und Ligoïn in glänzenden durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt  $170^0$  krystallisirt.

#### Oxydation des Benzoyldekahydrochinolins.

Das Benzoylproduct der Base ist schon von Bamberger und Lengfeld, aber in so geringer Menge dargestellt worden, dass es nicht einmal bis zur Constanz des Schmelzpunktes umkrystallisirt werden konnte.<sup>1)</sup>

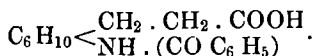
Man stellt es zweckmässig in folgender Weise dar: 6 g Base werden in einer Lösung von 2.5 g Kali in 10 g Wasser suspendirt und mit 15 g Aether vermischt; dazu giebt man langsam unter Eiskühlung eine Lösung von 6 g Benzoylchlorid in der gleichen Menge Aether. Nach zweistündigem Stehen bei  $0^0$  wird bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruches mit verdünnter Lauge durchgeschüttelt; dann hebt man die ätherische Schicht ab, wäscht sie successive mit Wasser, verdünnter Säure und wieder mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und entfernt das Lösungsmittel; es hinterbleiben 10 g der krystallisirten Verbindung.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1150.

<sup>2)</sup> Man achte darauf, dass das Benzoylchlorid rein ist; wir haben mit einem unreinen käuflichen Präparat die übelsten Erfahrungen gemacht. Die Benzoylirung kann auch in absolut alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid ausgeführt werden. Diese Methode ist auch für die Darstellung des nicht immer leicht krystallisirt zu erhaltenden Benzoylpiperidins zu empfehlen.

Dieselbe scheidet sich aus Ligroïn in dicken, harten glänzenden Prismen ab, welche meist knollenartig zusammengewachsen sind, bei 96° schmelzen und unzersetzt bei 352—354° (b = 714 mm) sieden.

*Maleïnoide Benzoyl-o-amidohexahydrohydrozimmtsäure,*



3 g der Benzoylverbindung werden in 420 g Wasser suspendirt, welche sich in einem emaillirten Topf befinden und während der ganzen Operation mit Hülfe einer Wasserturbine in lebhafter Bewegung erhalten werden. Man fügt langsam und nur in dem Masse, in welchem sich die Flüssigkeit entfärbt, eine Lösung von 6 g Kaliumpermanganat und 1.5 g Krystallsoda in 170 g Wasser hinzu. Das verdampfende Wasser wird zeitweise ersetzt, sodass das Volum annähernd das gleiche bleibt. Während der ganzen Operation, welche durchschnittlich 30 Stunden dauert, hält man die Temperatur auf etwa 70°. Diese Vorschrift — das Ergebniss sehr zahlreicher Versuche — ist möglichst genau zu befolgen.<sup>1)</sup>

Die Flüssigkeit wird, wie sie ist, zur Entfernung und Wiedergewinnung unveränderten Benzoyldekahydrochinolins mit Aether ausgeschüttelt, dann vom Braunstein (der noch für sich mit Wasser auszukochen ist) abgesaugt, zur Vertreibung des gelösten Aethers schwach erwärmt und angesäuert. Das in der Ueberschrift bezeichnete Oxydationsproduct scheidet sich sofort in glänzend weissen, fast reinen Krystallflocken aus.

Das Filtrat dieser Säure wurde neutralisirt, stark eingedampft und nach dem Erkalten mit Chloroform ausgeschüttelt, welches reines Benzamid aufnimmt; dasselbe schmolz, aus Benzol umkrystallisirt, bei 128°, wurde durch Natronlauge in Benzoësäure und Ammoniak zerlegt und zum Ueberfluss durch die folgende Analyse identificirt:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ .

Procente: C 69.43, H 5.78, N 11.57.

Gef. » » 70.10, » 6.05, » 11.65.

Die nach Entfernung des Benzamids hinterbleibende Lösung giebt nach dem Ansäuern an Aether reine Benzoësäure ab.

Die beiden letztgenannten Körper entstehen nur in untergeordneter Menge; Hauptproduct ist die benzoylirte Hexahydroamidohydrozimmtsäure. Dieselbe löst sich in heissem Wasser sehr wenig, fast gar nicht in kaltem, ziemlich schwer in Chloroform und kaltem Eisessig, noch schwerer in Benzol und Aether, leicht in siedendem Eisessig. Aus letzterem krystallisirt sie in atlasglänzenden, zu Büscheln

<sup>1)</sup> Vergl. Williamson, Dissert. S. 45.

gruppirten langen Nadeln vom Schmp. 196°. Sie ist schwer verbrennlich und muss — um richtige Analysenzahlen zu geben — mit reichlichen Mengen gepulvertem Bleichromat gemischt und lange Zeit auf Rothgluth erhitzt werden.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}) \end{matrix}$ .

Procente: C 69.81, H 7.63, N 5.09.  
Gef. » » 69.7, 69.48, 69.94, » 7.88, 7.71, 8.25, » 5.38, 5.27.

Das Silbersalz,  $C_{16}H_{19}NO_3Ag$  — ein auch in siedendem Wasser schwer löslicher, gelatinöser, weisser Niederschlag — fällt beim Erkalten der wässrigen Lösung gallertig aus.

Procente: Ag 28.27,

Gef. » » 28.15, 27.85.

Das Bleisalz,  $C_{16}H_{19}NO_3pb$ , bildet voluminöse, beim Erwärmen krystallinisch werdende Flocken, welche sich kaum in Wasser, leicht in Essigsäure lösen.

Procente: Pl 27.54.

Gef. » » 27.65.

Cadmium — und ebenso Zinksulfat erzeugen in einer verdünnten, mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure erst beim Erwärmen weisse Fällungen der betreffenden Salze. Das Mercurisalz fällt auch in der Kälte sofort aus.

Kupferacetat bewirkt beim Erwärmen Abscheidung blaugrüner Flocken. Das Baryumsalz ist leicht löslich.

Concentrirte Salzsäure nimmt die Säure leicht auf und scheidet sie beim Verdünnen wieder aus.

Gegen Alkalien ist sie recht beständig; nach zwölfstündigem Kochen mit 5procentiger Kalilauge war sie unverändert, ebenso als sie für sich einige Zeit auf 230° erhitzt worden war. —

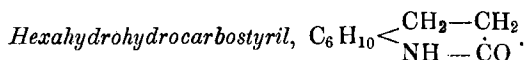
Wir wollen eine zweite Säure nicht unerwähnt lassen, obwohl wir ihr nur ein einziges Mal begegnet sind. Sie wurde, gemengt mit etwas Benzamid, aus dem Filtrat der eben besprochenen erhalten, als dasselbe — ohne vorher concentrirt zu werden — sehr oft mit Chloroform ausgeschüttelt wurde; der Chloroformrückstand wurde in Soda gelöst und, nachdem das Benzamid durch Auschloroformiren entfernt war, angesäuert; Chloroform entzog der Lösung alsdann die Säure, welche ölig nach dem Abdestilliren hinterblieb, durch starke Abkühlung aber zum Erstarren gebracht wurde; auf porösem Porzellan abgesaugt und aus verdünntem Eisessig wiederholt umkrystallisirt, erschien sie in glänzenden weissen Nadeln vom constanten Schmp. 153.5°. Sie ist in Wasser sehr schwer, spielend in Eisessig, leicht in Chloroform und Alkohol, und ziemlich leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich. Die Analyse — zu mehr als einer reichte das Material nicht aus — ergab:

Procente: C 70.62, H 8.00.

Eine benzoylirte Amidobexahydrozimmtsäure verlangt:

Procente: C 70.33, H 6.96.

Wir konnten ferner feststellen, dass die Säure, mit Salzsäure auf 150—160° erhitzt, in Benzoëssäure und ein Chlorhydrat zerlegt wird, das — nachdem die Benzoëssäure durch Ausäthern entfernt ist — in schönen, glänzenden, in Alkohol und Wasser leicht löslichen Krystallen hinterbleibt. Durch feuchtes Silberoxyd wird es in einen chlorfreien, in glänzenden, bei 127° schmelzenden Prismen krystallisirenden Körper verwandelt, welcher mit Phosphorwolframsäure einen weissen Niederschlag giebt. Derselbe — in Benzol und Wasser leicht, in Aether schwer löslich — konnte wegen Substanzmangel leider nicht untersucht werden.



1.5 g der benzoylirten Säure wurden mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure 5 Stunden auf 160° erhitzt. Die im Rohr breitartig abgeschiedene Benzoëssäure, zusammen mit der in Lösung verbleibenden und durch Ausäthern gesammelten wog 0.7 g; ihr Gewicht entsprach somit genau der Theorie. Die wässrig-salzsaurer Lösung brachte man auf dem Wasserbad zur Trockne. Der Rückstand — das salzsaure Salz des in der Ueberschrift bezeichneten Lactams — wurde bis zur Gewichtconstanz auf 100° erhitzt und mit frisch gefälltem Silberoxyd zersetzt. Das auf dem Filter gesammelte Chlor-silber wurde mittels Salpetersäure von überschüssigem Oxyd befreit und gewogen.

Ber. für  $C_9H_{15}NO, HCl$ .

Procente: Cl. 18.73.

Gef. » » 19.10.

Das Filtrat, durch Schwefelwasserstoff entsilbert und eingedampft, hinterliess das Hexahydrohydrocarbostyryl in weissen Krystallen, deren Verbrennung nicht weniger schwierig ist als die der oben erwähnten Säure.

Ber. für  $C_9H_{15}NO$ .

Proc.: C 70.58, H 9.80, N 9.15.

Gef. » » 68.6, 68.9, 68.4, 70.39<sup>1)</sup>, » 9.09, 9.41, 9.79, 10.27, » 9.13, 9.81.

Das Anhydrid ist in Alkohol, Chloroform und heissem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht, in Aether schwer löslich; durch Natronlauge wird es aus wässriger Lösung gefällt. Mineralsäuren lösen es sofort auf und setzen es auf Zusatz von essigsäurem Natrium in seideglänzenden Nadeln wieder ab. Es schmilzt bei 151°, sublimirt aber schon bei 100° in glänzenden Blättchen.

<sup>1)</sup> Am längsten und stärksten gegläht, daher die besten Zahlen.

Ueber die Krystallform der aus Wasser anschliessenden, dicken, stark lichtbrechenden, glasglänzenden Prismen verdanken wir Hrn. Prof. Haushofer folgende Angaben:

System: monoklin.

$$a : b : c = 1.3178 : 1 : 0.9953$$

$$\beta = 73^{\circ} 34'.$$

Kleine tafelförmige Krystalle der Combination:

$$\infty p \infty (100) = a \quad \infty P (110) = p \quad - p \infty (101) = r \quad p \infty (10\bar{1}) = s.$$

Sehr gewöhnlich sind Zwillingungsverwachsungen nach der Fläche  $a$ , wodurch die Krystalle einen vollkommen rhombischen Habitus gewinnen.

Gemessen.	Berechnet.
$p : p = 110 : 1\bar{1}0 = 76^{\circ} 42'$	— —
$a : p = 100 : 101 = 137^{\circ} 16'$	— —
$s : a = 10\bar{1} : 100 = 116^{\circ} 13'$	— —
$p : r = 110 : 101 = 117^{\circ} 10'$	$117^{\circ} 7'$

Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene. Im convergenten polarisirten Licht kommt auf der Fläche  $a$  (im spitzen Winkel  $\beta$ ) dünner Blättchen das Interferenzbild einer optischen Axe zur Erscheinung, in Folge der Zwillingbildung tritt auch gewöhnlich ein aus Zweiringsystemen combinirtes und gestörtes Bild auf.

Die wässrige Lösung des Hexahydrohydrocarbostyrils reagirt neutral und hat einen schwach bitteren Geschmack. Sie erzeugt mit Phosphorwolframsäure einen weissen, in heissem Wasser leicht löslichen, beim Erkalten ausfallenden Niederschlag; ebenso treten die übrigen charakteristischen Alkaloïdreactionen ein. Ueber die physiologische Wirkung theilte Hr. Prof. Filehne gütigst Folgendes mit:

»Ihre Erwartung, dass Ihr Oxydekahydrochinolin sich in seinen physiologischen Wirkungen dem Schotten'schen »Oxypiperidin« ähnlich erweisen werde, hat sich in der That als richtig herausgestellt. Es ist ebenfalls ein Krampfgift und die beobachteten Wirkungen stimmen mit dem allerdings nur sehr kurz von H. Schotten für das Oxypiperidin angegebenen vollständig überein. Ihr Körper hat den Giftigkeitsgrad etwa des Brucins. Indessen weicht qualitativ das Vergiftungsbild bei Ihrem Stoffe und voraussichtlich auch bei dem Schotten's ein wenig von demjenigen des Brucins und Strychnins ab und erinnert — trotz wesentlicher Unterschiede — stellenweis an das ebenfalls krampfmachenden Picrotoxins«.

Das salzsaure Salz des hexahydrirten Hydrocarbostyrils — in Wasser spielend, in Alkohol leicht, in Aether garnicht löslich — krystallisirt aus einem Gemisch der beiden letzteren in feinen weissen



Nadeln vom Schmelzpunkt 174°. Es ist so enorm schwer verbrennlich, dass der in verschiedenen Analysen gefundene Kohlenstoffgehalt um etwa 6 pCt. hinter der theoretischen Zahl zurückblieb. Gleichwohl kann bezüglich seiner Formel kein Zweifel sein, denn erstens gaben die Chlorbestimmungen genaue Resultate:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{15}NO_1HCl$ .

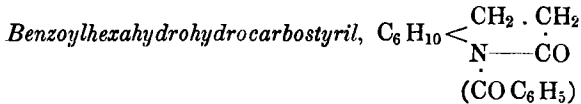
Procente: Cl 18.73, H 8.44.

Gef. » » 19.10, 19.0, 18.97, 18.8, » 8.04, 8.9.

und zweitens ist seine Entstehungsweise und sein Verhalten eindeutig: es wurde durch Eindampfen der concentrirt salzsauren Lösung des Hexahydrohydrocarbostyryls erhalten und lieferte dieses zurück, als es mit feuchtem Silberoxyd zersetzt wurde.

Bemerkenswerth ist die grosse Stabilität des sechsfach hydrirten Hydrocarbostyryls; es wurde fünf Stunden lang für sich, mit Salzsäure und mit zwanzigprocentiger Natronlauge auf 210° erhitzt und in allen diesen Fällen unverändert wiedererhalten.

Dasselbe Anhydrid entstand, als 2 g der benzoylirten Säure (196° Schmp.) mit 6 g Acetylchlorid (oder auch Essigsäureanhydrid) 8 Stunden auf 110–115° erhitzt wurden.



ist das Product der Einwirkung von Acetylchlorid (6 g) auf Benzoylamidohexahydrohydrozimmtsäure (2 g); nachdem beide 4 Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbad erwärmt worden waren, wurde das überschüssige Chlorid im Vacuum über Kali entfernt. Der Rückstand, mit Soda übergossen und mit Chloroform durchgeschüttelt, giebt das benzoylirte Lactam an dieses leicht ab.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in farblosen, weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 85°. Hr. Hoffmann analysirte dasselbe mit folgendem Resultat:

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{19}NO_2$ .

Procente: C 74.70, H 7.39, N 5.44.

Gef. » » 74.44, 74.58, » 7.45, 7.41, » 5.53.

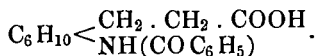
Es ist in den üblichen organischen Solventien leicht, in Wasser sehr wenig löslich, ohne basische Eigenschaften und von bitterem Geschmack.

Mit (der vierfachen Menge starker) Salzsäure einige Stunden auf 160° erhitzt, zerfällt es in Benzoësäure und salzsaures Hexahydrohydrocarbostyryl.

Mit zehnpcentiger Natronlauge 10 Minuten gekocht ging es vollkommen in Lösung und beim Ansäuern fiel die maleïnoide, sechsfach hydrirte Benzoylamidohydrozimmtsäure aus, welche sofort den con-

stanten Schmelzpunkt  $196^{\circ}$  zeigte. Das gleiche tritt ein, wenn man das Lactam (0.5 g) mit 2 ccm rauchender Salzsäure 1 Minute erhitzt; es löst sich dabei auf und scheidet auf Wasserzusatz die genannte Säure ab.

*Fumaroide Benzoyl-o-amidohezahydrohydrozimmtsäure,*



Hexahydrohydrocarbostyryl wird in 15 procentiger Natronlauge gelöst und bei  $0^{\circ}$  allmählich unter Umschütteln mit überschüssigem Benzoylchlorid versetzt; nachdem letzteres verschwunden war, wurde die alkalische Lösung zur Entfernung von unangegriffenem Lactam auschloroformirt und angesäuert. Dem in voluminösen Flocken ausfallenden Niederschlag wird die reichlich beigemengte Benzoësäure durch wiederholtes Auskochen mit Wasser entzogen; die zurückbleibende fumaroide Säure wird schliesslich aus starker siedender Essigsäure umkrystallisirt und so in Form langer weisser atlasglänzender Nadeln vom constanten Schmelzpunkt  $205^{\circ}$  erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 69.81, H 7.63, N 5.09.

Gef. » » 69.16, » 7.88, » 5.14.

Die Säure ist in Alkohol leicht, in Eisessig sehr leicht, in Aether schwer löslich. Wasser nimmt sie kaum merkbar auf.

Das Silbersalz, ein weisser gallertartiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag, ist ziemlich lichtbeständig.

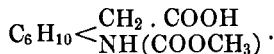
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{NO}_3\text{Ag}$ .

Procente: Ag 28.17.

Gef. » » 28.79.

Man erhält aus der Säure dieselben cyclischen Derivate wie aus der geometrisch isomeren: erwärmt man sie mit (der dreifachen Menge) Acetylchlorid unter Rückfluss, so entsteht das bereits beschriebene benzoylirte Hexahydrohydrocarbostyryl vom Schmelzpunkt  $85^{\circ}$  (und zwar aus 1 g Säure 0.9 g des letzteren); lässt man dagegen concentrirte Salzsäure einige Stunden bei  $160^{\circ}$  einwirken, so bildet sich Hexahydrohydrocarbostyryl neben Benzoësäure.

*Carbomethoxyirte Hexahydro-o-amidophenyllessigsäure,*



5 g Dekahydrochinolinmethyleurethan (s. früher) gelöst in  $\frac{1}{2}$  2.5 g Eisessig wurden allmählich in 15 g rauchende Salpetersäure eingetragen; die Temperatur überstieg nie  $10^{\circ}$ . Das Hinzufügen geschieht derartig, dass eine langsame, ruhige Gasentwicklung stattfindet. Nach beendigter Reaction überlässt man das Product sich selbst etwa 3 Stunden lang.

Als es nach dieser Zeit auf zerstoßenes Eis gegossen wurde, schied sich ein klebriges, dickes Oel aus, welches — unter guter Kühlung mit Soda neutralisirt — zum grössten Theil in Lösung ging. Durch Ausäthern konnte man nun das gleichzeitig entstehende, oben beschriebene Nitrodekahydrochinolinmethylurethan (Schmp. 190°) beseitigen.

Die wässrige Lösung schied auf Säurezusatz den in der Ueberschrift bezeichneten Körper als Oel ab; in Aether aufgenommen und im Vacuum vom Lösungsmittel befreit, präsentirte er sich als halbfeste Masse, die nur mit etwas Aether angerieben und schnell filtrirt zu werden brauchte, um vollkommen hart und krystallinisch zu werden; das Gewicht betrug 20 pCt. des Urethans.

Die Säure krystallisirt in prachtvoll glasglänzenden, stark lichtbrechenden, bis 2 cm langen Prismen oder bei rascher Ausscheidung in feinen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 153.5°. Sie ist in Chloroform, Alkohol und rauchender Salzsäure spielend, in Aether ziemlich leicht, in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer und in Ligroin beinahe garnicht löslich; kochendes Benzol nimmt sie ziemlich gut auf.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{17}NO_4$ .

Procente: C 55.81, H 7.91, N 6.51.

Gef. » » 56.92, » 8.21, » 6.54.

Das Silbersalz fällt aus der neutralisirten Lösung unserer Säure auf Zusatz von Silbernitrat als voluminöser gallertartiger Niederschlag. Heisses Wasser löst das sich leicht schwärzende Salz ziemlich leicht, kaltes Wasser schwer auf.

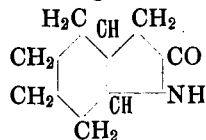
Analyse: Ber. für  $C_6H_{10} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COO Ag} \\ \text{NH}(\text{COO CH}_3) \end{matrix}$ .

Procente: Ag 33.33.

Gef. » » 33.82.

Eine Lösung des Ammonsalzes, auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, hinterlässt die freie Säure in langen Nadeln. Leider verfügten wir über so wenig Material, dass wir die (mit allem Vorbehalt gegebene) Formel der Säure weder durch Analyse anderweitiger Salze noch durch genaueres Studium der Abbauproducte zu stützen vermochten. Das einzige, was noch festzustellen war, ist die Thatsache, dass die Substanz — mit rauchender Salzsäure bei 160° zerlegt — prächtige (anscheinend rhombische) Krystalle eines Chlorhydrates liefert, aus welchen durch Behandlung mit Silberoxyd ein schön krystallisirender Körper von hohem Schmelzpunkt hervorgeht. Ver-

muthlich liegt hier das Oxindol des Hexamethylens



vor.

*Propylhexamethylen und Propylbenzol*

entstehen stets in geringer Menge bei energischer Reduction des Chinolins neben dem Dekahydrür und dem gejudeten Derivat. Um sie in etwas reichlicherer Menge zu erhalten, haben wir in besonderen Fällen die Temperatur und die Menge des Reduktionsmittels erhöht:

5 g salzsaures Tetrahydrochinolin, 0.65 g rother Phosphor und 29 g rauchende Jodwasserstoffsäure werden 6 Stunden lang auf der Temperatur von 300—310° erhalten; um sich gegen Explosion der Röhren möglichst zu schützen, ist es rathsam, sehr allmählich — in einem Zeitraum von etwa 4 Stunden — auf die gewünschte Temperaturhöhe hinaufzugehen; namentlich das Intervall 180—210° erwies sich als gefährlich.

Die Reindarstellung des Kohlenwasserstoffgemisches entspricht den beim Dekahydrochinolin gemachten Angaben. Dasselbe siedete über Natrium zwischen 137 und 170°. Man analysirte die Fraction 137—153° (A) und die Fraction 153—170° (B):

Analyse:	Ber. für $C_9H_{18}$ :	Proc. C	85.71,	H	14.28.
	» » $C_9H_{12}$ :	»	» 90.00,	»	» 10.00.
	A: Gef.	»	» 87.75,	»	» 11.94.
	B: »	»	» 88.96,	»	» 11.19.

Man hatte also vermuthlich ein durch Rectification schwer trennbares Gemisch von Propylhexamethylen (angereichert in der Fraction A) und Propylbenzol vor sich. Um letzteres zu entfernen, digerirte man die gesammte Menge einige Stunden mit rauchender Schwefelsäure; in der That gewann man — nachdem auf Eis gegossen und mit Aether extrahirt worden war — nur etwa den zehnten Theil der ursprünglichen Kohlenwasserstoffmenge zurück. Derselbe siedete über Natrium zum grösseren Theil zwischen 137 und 147° (A'), zum kleineren Theil zwischen 147 und 167° (B') [ $b = 720$  mm]. Die Analyse ergab jetzt ziemlich annähernd die für Propylhexamethylen geforderten Zahlen:

Analyse:	Ber. für $C_9H_{18}$ :	Proc. C	85.71,	H	14.28.
	A': Gef:	»	» 85.05,	»	» 13.96.
	B': »	»	» 85.41,	»	» 14.00.

Ueber die Natur des Kohlenwasserstoffs — eines leicht beweglichen, wasserhellen, Permanganat nicht entfärbenden Liquidums von reinem Petroleumgeruch — kann ein Zweifel wohl nicht bestehen, obwohl das immerhin weite Siedepunktsintervall zeigt, dass derselbe nicht ganz rein war. In neuester Zeit ist Propylhexamethylen, wie es scheint von Tschitschibabin <sup>1)</sup> durch Reduction von Cumol als ein bei 140—142° siedendes Oel dargestellt worden; die Eigenschaften

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 310.

stimmen also ziemlich gut mit denen unserer Substanz (Fraction A') überein<sup>1)</sup>.

Um einen Einblick in die Natur des von der rauchenden Schwefelsäure aufgenommenen Kohlenwasserstoffs zu erhalten, wurde die saure Flüssigkeit mit (gut ausgewaschenem) Baryumcarbonat neutralisirt und der dabei entstandene Salzbrei häufig mit siedendem Wasser ausgezogen; die durch Eindunsten gewonnene Krystallmasse zerlegte Hr. Hoffmann durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol in drei Fractionen, welche von ihm mit folgendem Ergebniss analysirt wurden:

Gef.	I.	II.	III.
Ba	31.28	32.89	33.48.

Für propylbenzolmonosulfosaures Baryum berechnet sich der Metallgehalt zu 25.61 pCt., für disulfosaures Salz zu 33.01 pCt.

## 275. H. Tietze: Zur Kenntniss des Hexahydrochinolins<sup>2)</sup>.

[XIII. Mittheilung über hydrirte Chinoline von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 31. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

In der vorangehenden Abhandlung ist dargelegt worden, dass das Hexahydrochinolin kein unmittelbares Reductionsproduct des Chinolins ist, sondern erst durch die Einwirkung des Alkalis auf Dijoddekahydrochinolin gebildet wird.

Ich habe die von Bamberger und Lengfeld<sup>3)</sup> nur oberflächlich untersuchte Base, welche mir als Nebenproduct der Dekahydrochinolindarstellung von Hrn. Prof. Bamberger zur Verfügung gestellt wurde, etwas schärfer charakterisirt als dies den Entdeckern möglich war. Ihrem ganzen Verhalten nach steht sie dem Tetrahydrochinolin sehr viel näher als der Dekabase.

<sup>1)</sup> Wir sind uns wohl bewusst, dass die Untersuchung des bei der Reduction von Chinolin resultirenden Kohlenwasserstoffgemisches viel gründlicher vorzunehmen wäre als es uns möglich war. Unter Anwendung grösserer Materialmengen würde man sowohl Propylhexamethylen wie Propylbenzol ohne Zweifel im Zustande völliger Reinheit erhalten können. Allein bei der enormen Mühe, mit der diese Untersuchung verbunden ist, konnten wir uns zu einer Wiederholung in noch grösserem Maassstabe nicht entschliessen. Für die gesammte Arbeit über Dekahydrochinolin (einschliesslich des mit Hrn. Lengfeld früher publicirten Theils) mussten etwa 550 Glasröhren (mit 2800 g Tetrahydrochinolinchlorhydrat und 11 kg bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure) zugeschmolzen werden.

<sup>2)</sup> Vergl. die Fussnote 2 am Anfang der vorangehenden Abhandlung von Bamberger und Williamson. <sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 1138.