

stimmen also ziemlich gut mit denen unserer Substanz (Fraction A') überein¹⁾.

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 Hexahydrochinolins²⁾.

[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 Lengfeld³⁾ 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.

¹⁾ 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.

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

Die früheren Angaben habe ich bestätigen können. Die Base siedete scharf bei $224.5-225^{\circ}$ ($b = 712$ mm) und lieferte folgende Analysenzahlen:

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}N$.

Procente: C 79.99, H 9.62.

Gef. » » 79.92, » 9.79.

Das Sulfat scheidet sich als Krystallbrei ab, wenn die verdünnt schwefelsaure Lösung der Base mit Vitriolöl versetzt und abgekühlt wird. Langsam aus verdünnter Schwefelsäure krystallisierend bildet es seideglänzende, bis 1 cm lange Nadeln vom Schmelzpunkt 174° . Es eignet sich gut zur Reinigung.

Das Chlorhydrat, schon von Bamberger und Lengfeld erhalten, schmilzt bei 171° .

Das Chloroplatinat bildet gelbe, beim Trocknen grün werdende, sehr unbeständige Blättchen.

Hexahydrochinolylphenylthioharnstoff, $C_9H_{12}N \cdot CS \cdot NHC_6H_5$, scheidet sich sehr bald als wavellitartige Krystallmasse aus, wenn gleiche Mengen der Base und Phenylsenfö bei Gegenwart von etwas Aether vermischt werden. Schmelzpunkt 127.5° . Leichtlöslich in heissem Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol.

Analyse: Ber. Procente: N 10.37.

Gef. » » 9.84.

Hexahydrochinolylphenylharnstoff, $C_9H_{12}N \cdot CO \cdot NHC_6H_5$, aus 0.9 g Base und 0.8 g Phenylcyanat unter Zusatz von Benzol und Eiskühlung dargestellt, scheidet sich als asbestartig verfilzte Krystallmasse aus. Aus Alkohol, der es in der Hitze leicht aufnimmt, krystallisirt es in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt $159-161^{\circ}$ aus. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol.

Analyse: Ber. Procente: N 11.06.

Gef. » » 11.21.

Dihexahydrochinolylthioharnstoff, $(C_9H_{12}N)_2 \cdot CS$, wurde durch mehrtägiges Erhitzen der Base mit Schwefelkohlenstoff (oder 8 stündiges Erwärmen im Rohr auf 100°) in Form sammetglänzender Nadeln vom Schmelzpunkt 129° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 73.02, H 7.70, N 8.9.

Gef. » » 72.40, » 7.56, 7.68, » 8.9.

Benzoylhexahydrochinolin, $C_9H_{12}N(COC_6H_5)$. Die verdünnt ätherische Lösung der Base wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Kalilauge und dann unter Eiskühlung und kräftigem Schütteln tropfenweis mit der äquivalenten Menge Benzoylchlorid versetzt. Die Verbindung scheidet sich sehr bald in weissen Nadeln ab, welche im Aether suspendirt sind. Unverändertes Hexahydrochinolin entzieht man der ätherischen Schicht durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure. Man hebt den Aether ab und reinigt den

Rückstand durch Krystallisation aus kochendem Alkohol, der beim Erkalten reichliche Substanzmengen absetzt. Weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 119—121°, leicht in Chloroform, schwer in Aether und etwas auch in Wasser löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 5.85.

Gef. » » 6.16, 6.45.

Die

Oxydation des Benzoylhexahydrochinolins

verläuft der Hauptsache nach unter Bildung von Benzoylanthranilsäure; daneben entstehen Benzamid, Benzoësäure und Oxalsäure.

0.5 g wurden in 300 g Wasser suspendirt und allmählich in Portionen von 8—10 ccm unter beständigem Rühren (mittels Turbine) mit einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat und 0.6 g Krystallsoda in 100 g Wasser versetzt; das verdampfende Wasser wurde zeitweilig ersetzt. Temperatur während der ganzen Operation etwa 80°. Nach völliger Entfärbung wird der Braunstein durch Filtration beseitigt und wiederholt mit etwas Sodalösung ausgekocht; nach dem Trocknen giebt er an Chloroform 25—30 pCt. unverändertes Ausgangsmaterial ab. Auch die eingeeigten und abgekühlten wässrigen Braunsteinfiltrate scheiden noch ein wenig davon aus.

Nach dem Zusatz von Salzsäure fällt die Benzoylanthranilsäure in weissen Krystallflocken nieder, welche aus 50procentigem Alkohol krystallisirt den Schmp. 176.5—177° zeigen¹⁾. Hr. Dr. Tietze zerlegte die Substanz in bekannter Weise¹⁾ mit Salzsäure und erhielt neben Benzoësäure Anthranilsäure (Schmp. 143.5 statt 145°).

Aus den Mutterlaugen der Benzoylanthranilsäure konnte durch wiederholtes Auschloroformiren etc. reines Benzamid (Schmp. 127°) isolirt werden; in der Sodalösung, mit welcher die Chloroformlösung des letzteren durchzuschütteln ist, findet sich ziemlich viel Benzoësäure. Die Oxalsäure — in der wässrigen Schicht der Chloroformausschüttelung hinterbleibend — ist leicht mittels Calciumacetat nachzuweisen.

Hr. Dr. Tietze untersuchte schliesslich noch die

Einwirkung von Brom auf Hexahydrochinolin.

2 Atome des ersteren werden von einer Chloroformlösung der Base unter sofortiger Entfärbung und Selbstwärme absorbirt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle nehmen auch bei wiederholter Krystallisation keinen scharfen, constanten Schmelzpunkt an. Wasser wirkt dissociirend und scheidet ein Oel ab, welches mit Aether aufgenommen wird; im Wasser verbleibt bromwasserstoffsäures Hexahydrochinolin. Die ätherische Schicht scheidet beim Durchleiten

¹⁾ vergl. Bamberger und Sternitzki, diese Berichte 26, 1304.

von Bromwasserstoffgas weisse Krystalle vom Schmp. 184° aus. Dieselben werden durch Wasser zersetzt und auf Zusatz concentrirter Bromwasserstoffsäure unverändert abgeschieden. Die Analyse ergab Hrn. Dr. Tietze die Formel eines Monobromhexahydrochinolinbromhydrats.

Analyse: Ber. Procente: C 36.61, H 4.40.
Gef. > > 36.60, > 4.76.

Zu weiteren Versuchen reichte das Material nicht aus. Es konnte nur festgestellt werden, dass der Base das Halogen durch kochendes alkoholisches Kali nicht entzogen wurde.

276. W. Lossen: Eine Reaction der Dihydroxamsäuren.

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In dem soeben erschienenen Hefte dieser Berichte (27, 1256) theilt A. Hantzsch mit, dass Benzacethydroxamsäure durch Kalilauge in Benzhydroxamsäure und Essigsäure, durch Erwärmen mit Potaschelösung dagegen unter Bildung von Diphenylharnstoff zersetzt wird. Hantzsch scheint diese Reaction für eine noch nicht beobachtete zu halten.

Durch die von mir und meinen Schülern ausgeführten und vor ungefähr 20 Jahren veröffentlichten Untersuchungen ist festgestellt worden:

1) Dass eine Dihydroxamsäure durch überschüssiges Alkali in Monohydroxamsäure und Carbonsäure zerfällt.

2) Dass dagegen beim Stehen oder Erwärmen einer Lösung eines neutralen Alkalisalzes einer Dihydroxamsäure der der aus derselben entstehenden Monohydroxamsäure entsprechende Dialkylharnstoff, Carbonsäure und Kohlensäure entstehen.

3) Dass — wie sich nach 2. wohl voraussehen liess — eine Lösung von Dibenzhydroxamsäure in Natriumcarbonatlösung bei längerem Stehen unter Bildung von Diphenylharnstoff zersetzt wird¹⁾.

Königsberg, 2. Juni 1894.

¹⁾ Ann. d. Chem. 175, 268; 269, 279, 319.