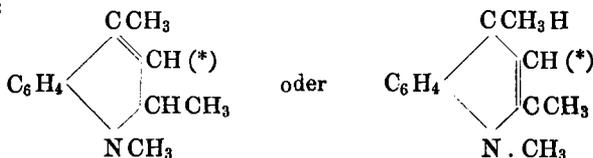


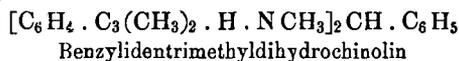
**562. G. Ciamician: Ueber die Eigenschaften zweifach hydrirter Chinoline und die Constitution stickstoffhaltiger Ringsysteme.**

(Eingegangen am 10. November.)

In diesen Berichten ist vor Kurzem über eine Arbeit A. Ferratini's <sup>1)</sup> bereits referirt worden, welcher zeigte, dass das Dihydro-trimethylchinolin, dem erwiesenermaassen eine der folgenden Formeln:



zukommt, ein den Indolen ähnliches Verhalten aufweist. Der beregte Körper, obwohl chinolinartiger Natur und leicht in normale Chinolinderivate überführbar <sup>2)</sup>, hat insbesondere mit dem  $\alpha$ -Methylindol (Methylketol) einige charakteristische Reactionen gemein. Er verbindet sich mit Benzaldehyd und mit Diazobenzolchlorid zu den Condensationsproducten:



und

$$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H} \cdot (\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{NCH}_3,$$

Trimethylhydrochinolinazobenzol

und giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium das Acetyltrimethylhydrochinolin,



welches, ebenso wie die entsprechenden Ketone der Pyrrol- und Indolreihe, durch Benzaldehyd in Gegenwart von Kalilauge die Cinnamylverbindung,



liefert. Diese letztere habe ich, in Gemeinschaft mit meinem jetzigen Assistenten Dr. Boeris, neu untersucht; sie bildet grosse, orangefarbene, quadratische Tafeln, welche bei 152—153° schmelzen <sup>3)</sup>.

Das mit einem Sternchen in obigen Formeln bezeichnete Wasserstoffatom hat, so muss man annehmen, ähnliche Eigenschaften wie in den Indolen und bedingt somit das eigenthümliche Verhalten des Di-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, Ref. 404.

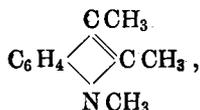
<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1811.

<sup>3)</sup> Auf die experimentellen Einzelheiten gehe ich in der vorliegenden Abhandlung nicht ein, weil über die Arbeit Ferratini's schon in den Referaten berichtet wurde. Ueber die neu hinzugekommenen Thatsachen wird die Gazzetta chimica demnächst das Nöthige bringen. (Siehe auch Rendiconti della R. Acc. dei Lincei III (2 sem.) Y, S. 84).

hydrotrimethylchinolins. Bevor ich jedoch auf die nähere Besprechung dieser Verhältnisse weiter eingehe, möchte ich noch eine andere Eigenschaft dieser Base kurz berühren, die ebenfalls sehr bemerkenswerth ist. Die Jodhydrate der tertiären Basen der Form

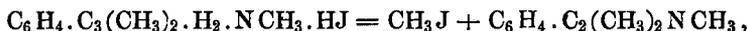


spalten beim Erhitzen Jodmethyl ab und gehen dabei in secundäre Basen über; diese Reaction hat bekanntlich J. Herzig<sup>1)</sup> neulich zur quantitativen Bestimmung des Methyls benutzt und wird demnächst darüber ausführlicher berichten. Wenn man nun das Jodhydrat des Dihydrotrimethylchinolins im Kohlensäurestrom erhitzt, so spaltet sich ebenfalls Jodmethyl ab, dabei entsteht jedoch nicht die secundäre Base, sondern es wird das von Degen<sup>2)</sup> näher untersuchte Trimethylindol,



gebildet. Obwohl bei unseren Versuchen ein Theil des Salzes in die Vorlage, anscheinend unverändert, sublimirte, war doch die Ausbeute an Trimethylindol eine sehr befriedigende, so dass sich der Vorgang auch zur Darstellung dieses Körpers eignen könnte.

Es liegt hier also eine Reaction vor, welche als die Umkehrung der Synthese des Dihydrotrimethylchinolins aus den Indolen betrachtet werden kann:



und es ist sicher anzunehmen, dass gerade dasjenige Kohlenstoffatom als Jodmethyl austritt, welches bei der Entstehung des Chinolinringes von dem Indolkern aufgenommen ward.

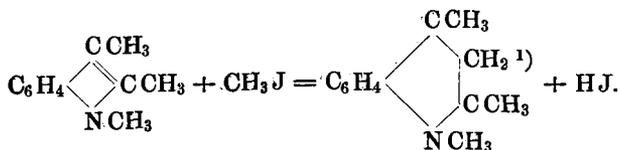
Das Trimethylindol liefert, wie zu erwarten stand, bei der Methylierung wieder das Dihydrotrimethylchinolin. Diese Base wurde zuerst aus Methylketol und später von Fischer und Meyer<sup>3)</sup> auch aus den verschiedenen methyilirten Indolen erhalten; ich habe sie in Gemeinschaft mit Zatti auch aus dem Indol selbst dargestellt. In allen diesen Fällen wird offenbar zunächst das Indol methyliert; in dem hier vorliegenden Falle tritt aber die Chinolinsynthese in ihrer einfachsten Form auf und gleicht in ihrem Verlaufe scheinbar der Bildung des Jodmethylats einer tertiären Base. Man könnte sogar versucht sein anzunehmen, dass wirklich zunächst das Trimethylindol

1) Diese Berichte 27, 319.

2) Ann. d. Chem. 236, 160.

3) Diese Berichte 23, 2628.

sich additionell mit dem Jodmethyl vereinigt und dass dann alsbald Umlagerung und Chinolinringbildung erfolgt:



Die Reaction scheint schon bei gewöhnlicher Temperatur zu beginnen, bei 100° im Rohr wird sie vollständig; sie ist wie gesagt, wenigstens qualitativ, eine umkehrbare und hängt ihr Verlauf von der Temperatur ab. Wie bei Dissociationserscheinungen muss man bei der Zersetzung für die Fortschaffung des flüchtigen Productes sorgen. Beim Erhitzen des Dihydrotrimethylchinolinjodhydrats im zugeschmolzenen Rohr enthält man kein Trimethylindol.

Sucht man nun nach einer Erklärung für die eigenthümlichen Eigenschaften des Dihydrotrimethylchinolins, welches, trotz seiner chinolinartigen Constitution, sich vielfach wie ein Indolderivat verhält, so liegt, nach meiner Ansicht, die Antwort einfach darin, dass die Dihydrochinoline<sup>2)</sup>:



als Kernhomologe der Indole zu betrachten sind. Diese Art der Auffassung ist von mir schon im Jahre 1885<sup>3)</sup> vertreten worden und zwar gelegentlich der Entdeckung des Pyrrolidins, dessen Beziehungen zum Piperidin ich auf diese Weise zum Ausdruck bringen wollte.

Ich habe damals auf die nahe Verwandtschaft der beiden Basen hingewiesen und hervorgehoben, dass man in solchen Fällen von einer besonderen Art der Homologie sprechen dürfe, die ich als Kernhomologie zu bezeichnen vorschlug. Einige Jahre später hat Bamberger, von ähnlichen Vorstellungen geleitet, beim Vergleiche der Eigenschaften der Dihydroindole und der Tetrahydrochinoline den Begriff der alicyclischen Homologie<sup>4)</sup> aufgestellt, der sich offenbar mit jenem der Kernhomologie deckt.

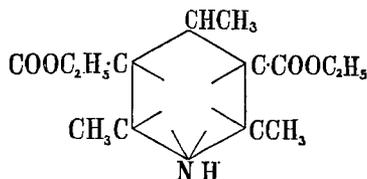
<sup>1)</sup> Es ist in obiger Formel, der Kürze wegen, von der doppelten Bindung abgesehen worden.

<sup>2)</sup> Man kennt obige Dihydrochinoline einfachmolecularer Formel noch nicht. Das Dihydrochinolin, welches Königs entdeckt hat, ist, wie Lellmann gefunden und wie V. Vincenzi in meinem Laboratorium bestätigt hat, das zweifache Polymere von noch unbestimmter Constitution.

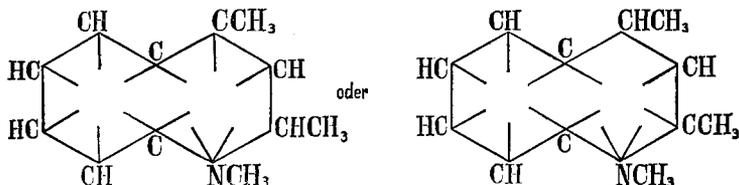
<sup>3)</sup> Diese Berichte 18, 2079.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 1897.

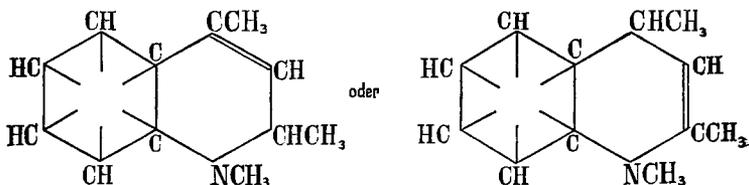
In meinem damaligen Aufsatz habe ich aber noch bemerkt, dass man auch in einem weiteren Sinne von kernhomologen Verbindungen sprechen könnte; so dachte ich mir z. B., dass gewisse Dihydropyridine, als Kernhomologe des Pyrrols, einige Eigenschaften dieses letzteren besitzen dürften. Bei den Dihydrochinolinen würden also die indolartige Eigenschaften auf dieselbe Ursache zurückzuführen sein. Einen ähnlichen Gedanken hat offenbar Bamberger<sup>1)</sup> zum Ausdruck bringen wollen, als er, in sehr zutreffender Weise, den Dihydrocollicindicarbonsäureester, allerdings unter Anwendung seiner centrischen Formeln mit fünfwerthigem Stickstoff, als Pyrrolderivat hinstellte.



Ich glaube aber, dass gerade solche Beziehungen, wie die im Rede stehenden, geeignet sind zu zeigen, wie die Bamberger'sche Hypothese vom fünfwerthigen Stickstoff zu Widersprüchen führen kann. Will man, nach dieser Auffassung, die Beziehungen des Dihydrotrimethylchinolins zu den Indolen ausdrücken, so muss man sich einer der folgenden Formeln bedienen:

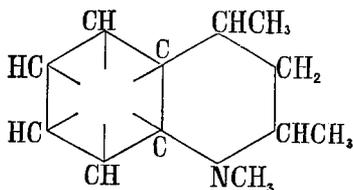


denn würde man im ersten eine gewöhnliche Doppelbindung annehmen, so wäre dadurch dem stickstoffhaltigen Kern sein eigenthümlich pyrrolartiger, aromatischer Charakter benommen und müsste sich derselbe vielmehr, nach Bamberger, wie eine ungesättigte Seitenkette aliphatischer Natur verhalten, was den oben geschilderten Thatsachen widerspricht.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1763.

Giebt man dies zu, so lassen sich mit den doppelcentrischen Formeln die stark basischen Eigenschaften des Dihydrotrimethylchinolins nicht in Einklang bringen, da es sich hier nicht um schwache salzbildende Fähigkeiten handelt, wie bei den Indolen, sondern um eine entschieden basische Reaction, die mindestens ebenso stark ist wie die des Anilins. Ausserdem bewirkt bei dem Dihydrotrimethylchinolin die vollständige Hydrirung nicht einen solchen Sprung in den basischen Eigenschaften, wie er nach der Bamberger'schen Hypothese zu gewärtigen wäre und wie er thatsächlich bei der Hydrirung der Indole auftritt. Das Tetrahydrotrimethylchinolin, das nach Bamberger folgendermaassen darzustellen wäre:



mag wohl eine stärkere Base als die Dihydroverbindung sein, der Unterschied steht jedenfalls mit dem von der Theorie erforderten in keiner Beziehung. Diesem letzten Punkt lege ich eine besondere Wichtigkeit bei, da Bamberger gerade auf die Erklärung der Ursache des grossen Unterschieds zwischen den basischen Eigenschaften des Pyrrols und Pyrrolins oder der Indole und Dihydroindole durch seine Formeln mit besonderem Nachdrucke hinweist<sup>1)</sup>. Aus dem Gesagten ersieht man aber, dass die centrischen Formeln mit dem fünfwerthigen Stickstoffatom auch in dieser Hinsicht den Thatsachen nicht immer gerecht werden können, und glaube ich daher, dass sie als unzureichend zu verlassen sind.

Zum Schlusse möchte ich noch anführen, dass sich in der letzten Zeit auch andere Fachgenossen<sup>2)</sup> gegen die Bamberger'sche Hypothese von dem fünfwerthigen Stickstoff in cyclischen Systemen geäussert haben, so dass ich hoffen kann, dass mein verehrter Gegner sie nicht länger wird aufrecht erhalten wollen.

Bologna, 15. October 1894.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1946.

<sup>2)</sup> W. Marckwald, Ann. d. Chem. 279, 8 u. f. und L. Knorr, ibid. 189.