

rohr einen Drehungswinkel von 1.95° bei 21° . Das spec. Gew. der Lösung war bei dieser Temperatur 1.045.

Der Versuch wurde dann im grossen Maassstabe wiederholt, wobei ein Salz von ganz denselben Eigenschaften erhalten wurde. Die daraus abgeschiedene Säure schmolz wieder bei 115° . Sie zeigte in 24.42 pCt. Lösung einen Drehungswinkel von 2.4° bei 22° , während das spec. Gew. jetzt 1.052 gefunden wurde.

Diese Säure wurde von Neuem in Strychninsalz verwandelt, dieses umkrystallisirt und daraus die Säure wieder abgeschieden, die jetzt in 19.57procentiger Lösung den Drehungswinkel von 2° zeigte, während das spec. Gew. 1.045 gefunden ward.

Die 3 Beobachtungen lassen sich durch die Gleichung

$$\alpha_D = a + b p$$

darstellen, wo α_D der beobachtete Drehungswinkel und p den Gehalt der Lösung an Wasser bedeutet.

Man findet übereinstimmend a zu 7.99 d. h. das Drehungsvermögen der Säure beträgt 7.99° . Dies gilt natürlich nur in den Grenzen der Beobachtung, d. h. zwischen 18- und 24procentiger Lösung.

Aus den Mutterlaugen des Strychninsalzes wurde linksdrehende Säure isolirt, deren Drehungsvermögen wesentlich geringer war, als das der *d*-Säure.

236. A. Ladenburg: Ueber das ν -Methyltetrahydrochinolin (Kairolin) und das Tetrahydrochinolinmethylat.

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Spiegel.)

Bekanntlich haben Königs und Hoffmann das Kairolin zuerst aus dem Tetrahydrochinolin durch Methylierung dargestellt¹⁾. Dasselbe entsteht aber, wie später gefunden wurde²⁾, leichter, wenn man das Jodmethyladditionsproduct des Chinolins mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Als von dem Kairolin verschieden, wird eine von Ostermayer aus Chinolinchlormethylat gewonnene Base betrachtet³⁾. Derselbe hat nämlich durch Erhitzen von salzsaurem Tetrahydrochinolin mit Methylalkohol einen Körper erhalten, den er als additionelle Verbindung von jener Base mit Chlormethyl betrachtet und dementsprechend Tetrahydrochinolinchlormethylat nennt. Daraus erhält er durch Alkalien ein in Aether lösliches Oel, von dem er angiebt, dass es mit Wasserdämpfen flüchtig ist und das er offenbar von

¹⁾ Diese Berichte 16, 732.

²⁾ Diese Berichte 18, 2388.

³⁾ Diese Berichte 18, 595.

Kairolin verschieden betrachtet, obgleich er dies nicht ausdrücklich erwähnt.

In dieser Auffassung sind auch die Thatsachen in Beilstein's Handbuch beschrieben, und ich habe, nach Kenntnissnahme der betreffenden Literatur, die beiden Körper dargestellt, in der sicheren Erwartung, hier eine interessante Isomerie zu finden. Allein sehr bald hat sich gezeigt, dass die beiden Verbindungen vollständig identisch sind. Es geht dies zur Genüge aus der nachstehenden Tabelle hervor:

	Kairolin nach Königs dargestellt	Tetrahydrochinolinmethylat nach Ostermayer erhalten
Siedepunkt	241—243	241—243
Platindoppelsalz	fällt als hellrother Niederschlag aus. Beim Umkrystallisiren aus Wasser und verdünnter HCl zersetzt er sich. Schmp. 181—183	Ebenso Schmp. 177—178° (nach Ostermayer)
Mit NaNO_2	entsteht eine charakteristisch gefärbte Nitroverbindung	Ebenso
Pikrat	Schmp. 125°	Schmp. 122° (nach Ostermayer)
Chlorhydrat	ist schwer krystallisirt zu erhalten. Bildet gute Krystalle, die aber nicht aus Alkohol oder Chloroform, worin sie sehr leicht löslich sind, wieder erhalten werden. Schmp. etwa 100°	Ebenso

Der Befund über das Chlorhydrat entspricht nicht den Angaben von Ostermayer, der ausdrücklich angiebt, das Chlorhydrat beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Chloroform in grossen, schönen Krystallen erhalten zu haben, die bei 244° schmolzen. Ich habe dies nicht bestätigen können.

Obgleich Ostermayer eine gut stimmende Analyse für das sogenannte Chlormethylat angiebt, so habe ich doch eine Verwechslung mit dem Tetrahydrochinolindimethylchlorid nicht für ausgeschlossen gehalten und habe dieses dargestellt. Dasselbe bildet gute Krystalle, die bei 233° schmelzen. Die Analyse ergab einen der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NCl}$ entsprechenden Chlorgehalt:

Analyse: Ber. Procente: Cl 18.1.
Gef. » » 17.7.

Hier sei noch erwähnt, dass das Kairolin, gleichgültig, ob nach der einen oder anderen Methode dargestellt, von dem schon Königs angiebt, dass es dem Dimethylanilin nahe stehe, mit COCl_2

und Aluminiumchlorid in der Kälte einen sehr intensiven prachtvoll blauen Farbstoff liefert, den ich in der Literatur nicht angegeben finde, der aber für die Technik, wie es scheint, werthlos ist.

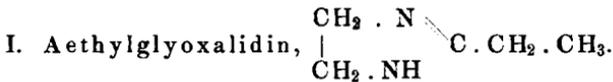
Ein Theil des zu den Versuchen benutzten Kairolins wurde mir von den Höchster Farbwerken zur Verfügung gestellt, denen ich ebenso wie meinem Assistenten Klingenstein, der mich bei diesen Versuchen unterstützte, besten Dank sage.

287. E. Klingenstein: Ueber Aethyl- und Propylglyoxalidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingang am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Auf Veranlassung von Hrn. Geh.-Rath Prof. Dr. Ladenburg unternahm ich es, einige Homologe des Lysidins darzustellen.



Je 10 g Aethylendiaminchlorhydrat wurden mit je 18 g Natriumpropionat destillirt. Das Destillat, das stark nach Ammoniak und Ketonen riecht, wird mit Salzsäure neutralisirt. Die Ketone und Kohlenwasserstoffe werden mit Aether ausgeschüttelt, die wässrige Lösung wird abgedampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt, die Lösung wieder eingedampft. Das salzsaure Salz der Base bleibt als Syrup zurück. Derselbe wird zur Entfernung von Aethylendiaminchlorhydrat mit absolutem Alkohol aufgenommen; der Alkohol wird aus dem Filtrate durch Abdampfen entfernt.

Die Base erhält man aus dem syrupösen Chlorhydrat durch Versetzen mit ganz concentrirter Kalilauge und Uberschichten mit Chloroform, in welchem sie leicht löslich ist. Die Lösung trocknet man mit geschmolzenem Kaliumcarbonat. Verjagt man das Chloroform und destillirt im luftverdünnten Raume, so siedet die Base unter 95 mm bei 144—148°. Weiterhin destillirt bei 220—230° Dipropionyläthylendiamin.

Die Base erstarrt in der Kälte zu einer strahligen, weissen Krystallmasse und ist ungemein hygroskopisch, so dass sie nicht ganz trocken erhalten werden konnte. Die Analysen stimmen in Folge dessen nur annähernd.

Analyse: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2$.

Procente:	C	61.22,	H	10.2,	N	28.57.
Gef.	»	»	60.4,	»	10.4,	» 27.99.