

anhydrid zur Hydratbildung nicht befähigt ist, dürfte auch der hypothetischen Ueberchromsäure $\text{CrO}_4 \cdot \text{OH}$ diese Fähigkeit fehlen; ihr kommt in der ätherischen Lösung sehr wahrscheinlich die Formel Cr_2O_5 zu.

Die Untersuchung über die bisher beschriebenen Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen. Ich behalte mir das Recht des weiteren Studiums in jeder Richtung vor und werde zum Vergleich mit dem Chromtetroxyd auch das Ueberosmiumsäureanhydrid und das Uran-tetroxyd in den Kreis meiner Versuche hineinziehen.

395. E. Maass und R. Wolfenstein:

Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Tetrahydrochinolin und Tetrahydroisochinolin.

(Vorgetragen in der Sitzung am 26. Juli von Hrn. Wolfenstein.)

Die bisherigen Versuche ¹⁾ über die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Piperidinbasen hatten ergeben, dass die Aufspaltung des Piperidinringes zu Aminoaldehyden in allen den Fällen stattfindet, wo die Imid-Gruppe zwischen zwei Methylen-Gruppen steht, wie beim Piperidin und beim β -Pipicolin, oder zwischen einer Methylen-Gruppe und einer substituirten Methylen-Gruppe, wie bei dem α -Pipicolin, dem Coniïn und dem Copellidin. Um die allgemeine Gültigkeit dieser Regel festzustellen, wurde die Reaction auch auf die Chinolinreihe übertragen und zwar auf das Tetrahydrochinolin und das Tetrahydroisochinolin.

Nur die letztere Base entspricht in ihrer Constitution völlig den obigen Verhältnissen, wie sie bei den Piperidinbasen vorliegen, während das Tetrahydrochinolin nur eine dem Stickstoffatom benachbarte Methylen-Gruppe enthält und überhaupt eher als ein substituirtes Anilin aufzufassen ist.

In der That liess sich das Tetrahydrochinolin trotz der verschiedensten Versuche durch Wasserstoffsperoxyd nicht aufspalten, während das Tetrahydroisochinolin den erwarteten Amino-Aldehyd lieferte.

50 g Tetrahydroisochinolin — nach Bamberger & Dieckmann's ²⁾ Angaben rein dargestellt — wurden im molekularen Verhältniss mit einem Liter 1½-procentigem Wasserstoffsperoxyd versetzt und zur Lösung der Base 500 g Aceton hinzugefügt. Nach beendigter Oxy-

¹⁾ Wolfenstein, diese Berichte 25, 2777; 26, 2991; 28, 1459.

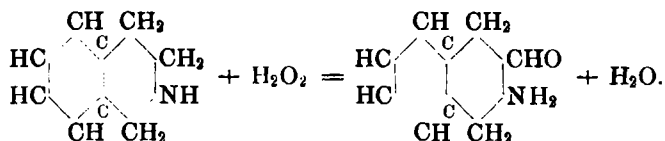
²⁾ Diese Berichte 26, 1205.

dation (ca. 8 Tage) wurde zunächst das Aceton abdestillirt, die Base dann mit Aether extrahirt, getrocknet und im Vacuum fractionirt destillirt. So konnte man in der höchst siedenden Fraction — 160 bis 170° bei 18 mm Druck — den gebildeten Amino-Aldehyd rein erhalten. In den niedriger siedenden Fractionen, wo der Aldehyd noch mit unverändertem Tetrahydroisochinolin verunreinigt vorlag, wurde die Reindarstellung des Aldehyds so bewirkt, dass das Basengemenge in Aether aufgenommen wurde und die ätherische Lösung mit Schwefelkohlenstoff versetzt, wodurch das Dithiocarbamat des Tetrahydroisochinolins ausfiel, während der Amino-Aldehyd unverändert in das Filtrat ging und daraus wieder gewonnen werden konnte ¹⁾.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO$.

Procente: C 72.5, H 7.4, N 9.4.
Gef. » » 72.0, 72.3, » 7.8, 7.9, » 9.45.

Die Reaction war also nach folgender Gleichung verlaufen:



Der so erhaltene Aminomethylphenylacetaldehyd bildet im reinsten Zustand weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 76–77°; er zeigt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur grosse Neigung zur Polymerisation und verharzt, was die Verarbeitung desselben ungemein erschwerte. Auch siedet der Aldehyd selbst bei der Destillation im Vacuum in Folge der fortwährenden Polymerisation nicht constant.

Von den Salzen des Aminomethylphenylacetaldehyds war nur das Pikrat gut krystallisirt zu erhalten. Schmelzpunkt 139°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$.

Procente: C 47.62, H 3.70.
Gef. » » 47.90, » 3.51.

Der Aldehyd äussert ein starkes Reductionsvermögen gegen Kupfer-, Silber- und Gold-Salze.

Die nahe Beziehung des Aldehyds zum Tetrahydroisochinolin zeigt sich darin, dass derselbe durch mehrstündiges Erwärmen mit Zinn und Salzsäure quantitativ in diese Base zurückverwandelt wird. Das so erhaltene salzsaure Tetrahydroisochinolin gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N \cdot HCl$.

Procente: Cl 20.9,
Gef. » » 21.0.

Der Reactionsverlauf lässt sich durch folgende Formel darstellen:



¹⁾ Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amino-Aldehyde folgt eine spätere Mittheilung.

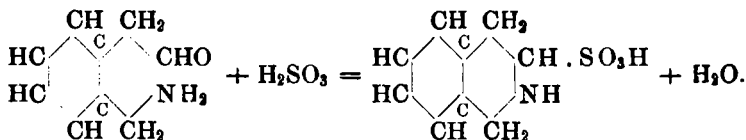
Ebenso leicht, wie man durch Reduction des Aminomethylphenylacetaldehyds zu einem Ringschluss gelangt, lässt sich durch Einwirkung von Natriumbisulfid ein solcher erzielen. Versetzt man den Amino-Aldehyd mit molekularen Mengen Natriumbisulfid-Lösung und fügt Salzsäure hinzu, so tritt eine ölige Fällung ein, die allmählich erstarrt. Zur Analyse wurde die so erhaltene Verbindung aus Alkohol umkry- stallisirt. Schmelzpunkt 185—186°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NSO_3$.

Procente: C 50.7, H 5.16, S 15.0.

Gef. » » 50.7, » 5.20, » 15.0.

Diese Verbindung charakterisirt sich durch ihre saure Reaction und Bildung der verschiedensten Salze als eine Säure. Schweflige Säure war aber nicht die Spur mehr vorhanden, denn die Verbindung war nicht im Stande, die geringste Menge Jodstärke-Lösung zum Entfärben zu bringen. Der Stickstoff liess sich durch die Bildung einer Nitrosoverbindung als secundär nachweisen. Aus diesen That- sachen ergibt sich folgender Reactionsverlauf:



Es liegt also hier die Sulfosäure des Tetrahydroisochinolin- s vor, und es ist überhaupt die Darstellung der Sulfosäuren von hy- drirten Pyridin- und Isochinolin-Basen nur auf diesem Wege möglich.

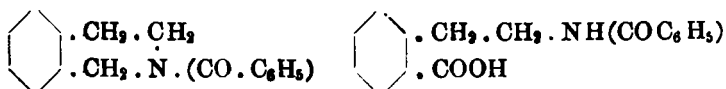
Als primäre Base musste sich der Amino-Aldehyd nach der Schotten-Bauman'schen Methode benzoyliren lassen, was er auch leicht that. Schmelzpunkt 106—108°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}NO \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$.

Procente: C 75.1, H 5.9.

Gef. » » 75.4, » 5.6.

Auch diese Benzoylverbindung zeigt gegen Fehling'sche Lösung reducirende Wirkungen. Es wurde weiterhin versucht, diesen so erhaltenen Benzoylamino-methylphenylacetaldehyd durch Ka- liumpermanganat zur Säure zu oxydiren. Bamberger ¹⁾ hat nämlich durch Oxydation des Benzoyltetrahydroisochinolin- s mit Kaliumper- manganat die *o*-Benzoylamidoäthylbenzoësäure erhalten:



¹⁾ Diese Berichte 26, 1206.

Wir hatten nun in der ursprünglichen Annahme, dass die Aufspaltung des Tetrahydroisochinolinringes durch Wasserstoffsuperoxyd an derselben Stelle vor sich ginge, wie bei der obigen Bamberger'schen Oxydation, erwartet, durch weitere Oxydation des Benzoylaminomethylphenylacetaldehyds ebenfalls zu der Bamberger'schen Säure zu kommen; das war aber nicht der Fall. Bei wiederholten Versuchen spaltete sich stets nur Benzoëssäure ab, die gewünschte Säure war nicht zu erhalten. Um diesen ungewöhnlichen Reactionsverlauf zu erklären, haben wir vorläufig angenommen, dass die Aufspaltung des Tetrahydroisochinolinringes durch Wasserstoffsuperoxyd an einer anderen Stelle wie bei Bamberger's Versuchen sich vollzieht, und wir haben aus diesem Grunde dem Aminomethylphenylacetaldehyd die in vorstehender Untersuchung angegebene Formel beigelegt. Weitere Versuche hierüber sind noch im Gange.

Organ. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule, Berlin.

396. H. Ley: Ueber die hydrolytische Dissociation.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 24. Juli.)

Durch mehrere Publicationen verwandten Inhalts, besonders durch die Arbeiten von Long¹⁾, sehe ich mich veranlasst, im Folgenden einen ganz vorläufigen Bericht eines Theils meiner Versuche über Hydrolyse zu geben, um den Plan meiner schon vor länger als Jahresfrist begonnenen Untersuchung über diesen Gegenstand anzudeuten.

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation führt die Erscheinung der Hydrolyse gewisser Salze auf eine Wirkung des Wassers als Elektrolyt zurück, indem die Ionen des Wassers H^+ und OH^- mit den betreffenden Ionen des Salzes in Wechselwirkung treten und so eine Spaltung des Salzes in Säure und Basis bedingen. Je nach der Natur der Spaltstücke werden entweder H^- oder OH^- Ionen in grösserer Menge gebildet, die Reaction des Salzes wird entweder sauer oder alkalisch werden. Bei vielen Salzen geht die Wirkung der Ionen des Wassers nicht bis zur völligen Spaltung in Säure und Basis, sondern es bilden sich häufig Zwischenproducte, wie wir dieses bei $BiCl_3$ oder $SbCl_3$ direct beobachten können. Es ist sogar wahrscheinlich, dass auch bei anderen Salzen, welche die Erscheinung der Hydrolyse in merklichem Grade zeigen, z. B. $AlCl_3$ derartige Salze,

¹⁾ Diese Berichte 29, 950 u. 1097 Ref.