

Lichte blauröth. Die intensiv bitter schmeckende, wässrige Lösung wird durch Ammoniak oder Natriumcarbonat nicht verändert. Selbst verdünnte Natronlauge bewirkt keinerlei Farbenänderung, und sogar die Fluorescenz bleibt bestehen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; fügt man Wasser hinzu, so färbt sich die Lösung orangeröth.

Das Bichromat stellt ein rothes, krystallinisches Pulver dar, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist, leicht dagegen von Eisessig aufgenommen wird.

0.1959 g Sbst.: 0.0386 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . — 0.1552 g Sbst.: 10.1 ccm N (20°, 724 mm).

$(\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_2)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Ber. Cr 13.20, N 7.09.  
Gef. » 13.49, » 7.09.

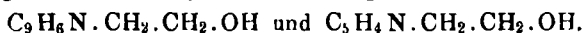
Genf, November 1901. Universitätslaboratorium.

### 638. Wilhelm Koenigs: Ueber Condensationen von Formaldehyd mit Verbindungen der Chinolin- und Pyridin-Reihe.

[Mittheilung aus d. chem. Laborat. d. kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

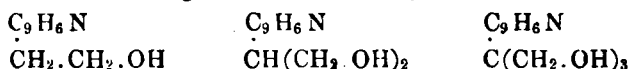
(Eingegangen am 11. December 1901).

Derartige Versuche sind zuerst von Ladenburg und seinen Schülern beim Chinaldin und beim  $\alpha$ -Pikolin ausgeführt worden. Es hatte sich dabei ein Molekül Formaldehyd angelagert an die reactionsfähige  $\alpha$ -Methylgruppe unter Bildung der »Alkine«



Ich beobachtete dann, dass sich auch mehr als ein Molekül Formaldehyd — je nach den Umständen und der Stellung der reactionsfähigen Methylgruppen 2—3 Moleküle Formaldehyd — zu addiren vermögen, namentlich dann, wenn man die Condensation durch längeres Erhitzen mit überschüssiger vierzigprocentiger Lösung im geschlossenen Rohre im Wasserbade ausführt.

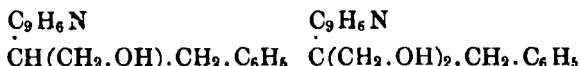
So liessen sich im  $\alpha$ -Methylchinolin (Chinaldin) die drei Wasserstoffatome des Methyls nach einander durch Methylol ( $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ) vertreten unter Bildung der Condensationsproducte<sup>1)</sup>:



welche man wohl am zweckmässigsten als Mono-, Di- und Tri-Me-

<sup>1)</sup> Königs, diese Berichte 32, 223 [1899] (vergl. auch Methner, ibd. 27, 2689 [1894]).

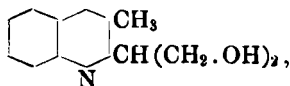
thylol-Chinaldin bezeichnet. Im Benzylchinaldin  $\begin{matrix} \text{C}_9\text{H}_6\text{N} \\ \text{CH}_2, \text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  konnten die beiden Wasserstoffatome der mit dem Chinolinrest direct verknüpften Methylengruppe durch Methylol vertreten werden, und dabei resultirten die Verbindungen<sup>1)</sup>:



das Monomethylol- und das Dimethylol-Benzylchinaldin.

Im  $\gamma$ -Methylchinolin oder Lepidin, in welchem das eine der beiden benachbarten ( $\beta$ )-Kohlenstoffatome des Pyridinrings besetzt ist, lassen sich unter denselben Bedingungen nicht mehr als zwei Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Methylol vertreten<sup>2)</sup>, und auch beim Benzyl-Lepidin,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , bleibt die Zahl der vertretbaren Wasserstoffatome der reactionsfähigen  $\gamma$ -Methylgruppe um eins zurück gegen das isomere  $\alpha$ -Derivat. Denn es gelang wohl, ein Condensationsproduct mit 1 Molekül Formaldehyd, ein Monomethylol-Benzyl-Lepidin,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2, \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , darzustellen, dagegen liess sich die Bildung eines Dimethylolderivates, welche beim isomeren Benzylchinaldin so leicht erfolgt, nicht nachweisen.

Um nun zu prüfen, ob auch in der  $\alpha$ -Reihe die Zahl der vertretbaren Wasserstoffatome um eine Einheit heruntersetzt wird, wenn das benachbarte ( $\beta$ )-Kohlenstoffatom ein Alkyl trägt, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Ferdinand Stockhausen das  $\beta$ -Methylchinaldin und gemeinsam mit Hrn. Dr. Eduard Bischkopff das  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -Aethylchinolin der Einwirkung von Formaldehyd unterworfen. Während das Chinaldin drei Moleküle Formaldehyd zu addiren vermag, liessen sich in der  $\alpha$ -ständigen Methylgruppe nicht mehr als zwei Wasserstoffatome durch Methylol vertreten, sobald das benachbarte  $\beta$ -Kohlenstoffatom durch eine Methylgruppe besetzt war. Wir erhielten wohl ein Dimethylol- $\beta$ -Methylchinaldin



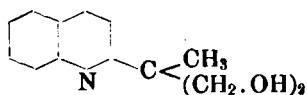
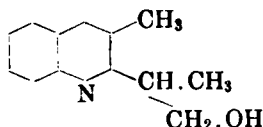
nicht aber das dem Trimethylolchinaldin entsprechende Condensationsproduct.

Nach Versuchen von Hrn. Dr. E. Bischkopff und mir verhält sich das  $\alpha$ -Aethylchinolin völlig analog dem Benzylchinaldin gegenüber dem Formaldehyd. In beiden Fällen addiren sich zwei Moleküle Formaldehyd an die mit dem Chinolinkern verknüpfte Methylengruppe.

<sup>1)</sup> Königs, diese Berichte 32, 3599 [1899].

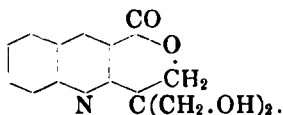
<sup>2)</sup> Königs, diese Berichte 31, 2364 [1898].

Die Anlagerung eines zweiten Moleküls Formaldehyd wird aber verhindert durch die Anwesenheit einer benachbarten Alkylgruppe. Denn das  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -Aethylchinolin vermag nach unseren Beobachtungen wohl ein Monomethylolderivat, nicht aber eine Dimethylolverbindung zu bilden.

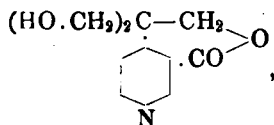
Dimethylol- $\alpha$ -AethylchinolinMonomethylol- $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Methylchinolin.

Das  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Methylchinolin entspricht also in seinem Verhalten gegen Formaldehyd dem Benzyl-Lepidin, das  $\alpha$ -Aethylchinolin dagegen dem Benzylchinaldin.

Hr. Stockhausen untersuchte nun weiter den Einfluss einer benachbarten negativen Gruppe, und zwar des Carboxyls, auf die Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome einer  $\alpha$ -ständigen Methylgruppe durch Methylol. Während das  $\beta$ -Methylchinaldin, wie schon oben erwähnt wurde, nicht mehr als zwei Moleküle Formaldehyd zu addiren vermag, lassen sich leicht alle drei Wasserstoffatome der  $\alpha$ -ständigen Methylgruppe durch Methylol ersetzen, wenn sich anstatt einer Methylgruppe Carboxyl in der benachbarten  $\beta$ -Stellung befindet. Aus der Chinaldin- $\beta$ -Carbonsäure erhielten wir so das Lacton der Trimethylol-Chinaldin- $\beta$ -Carbonsäure:



Dasselbe Verhalten gegenüber dem Formaldehyd zeigt nun auch die  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -carbonsäure des Pyridins, die sogenannte Homonicotinsäure. Aus dieser Säure hatten Hr. C. Bernhart und ich schon vor längerer Zeit das Lacton der Trimethylol-Homonicotinsäure,

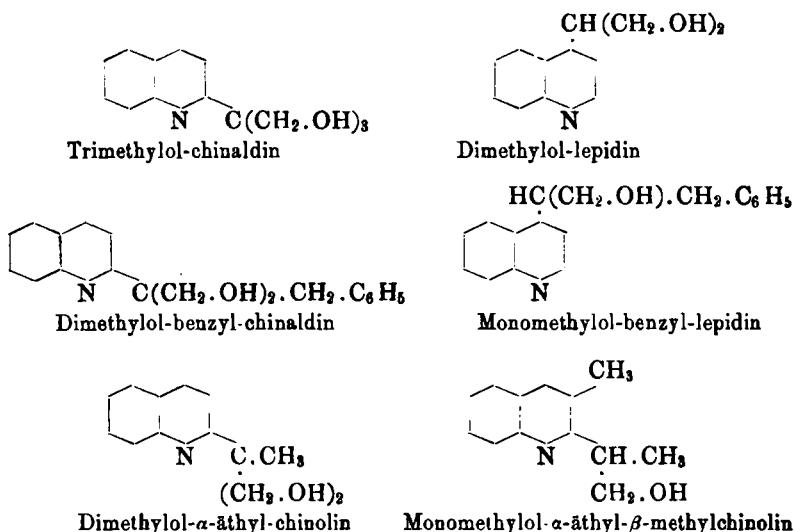


erhalten. Bemerkenswerth hierbei ist namentlich die Leichtigkeit, mit welcher — schon beim Erwärmen im Wasserbade im Einschmelzrohr — 3 Moleküle Formaldehyd in die  $\gamma$ -Methylgruppe eintreten,

während das  $\alpha$ -Picolin sich nach Ladenburg's<sup>1)</sup> Versuchen bei 130—135° nur mit einem Molekül Formaldehyd condensirt.

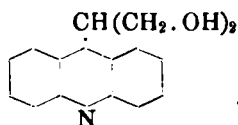
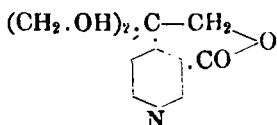
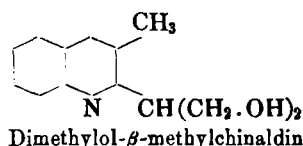
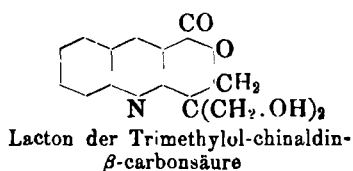
Aus den bisher untersuchten Fällen ergibt sich also folgende Gesetzmässigkeit für die Condensation von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Homologen des Chinolins oder Pyridins, resp. von Derivaten dieser Basen, mit Formaldehyd. Die Zahl der durch Methylol vertretbaren Wasserstoffatome in der reactionsfähigen  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -ständigen Methyl- oder Methylen-Gruppe dieser Verbindungen wird um Eins vermindert, wenn das eine der beiden benachbarten  $\beta$ -Kohlenstoffatome ein Alkyl trägt, oder wenn dasselbe einem Benzolring angehört, wie dies beim Lepidin der Fall ist. Dagegen scheint die Besetzung der zweiten  $\beta$ -Stelle keinen weiteren hemmenden Einfluss auf die Vertretbarkeit der Wasserstoffatome in der reactionsfähigen Methyl- oder Methylen-Gruppe mehr zu äussern, wie das früher mitgetheilte<sup>2)</sup> Verhalten des *ms*-Methyl- und *ms*-Aethyl-Acridins zeigt. Die Anwesenheit von Carboxyl in der  $\beta$ -Stellung wirkt nicht hindernd, sondern im Gegentheil erleichternd auf die Condensation mit Formaldehyd ein, wie das Verhalten der Homonicotinsäure und der Chinaldin- $\beta$ -carbonsäure beweisen.

Diese Gesetzmässigkeit wird aus der folgenden Zusammenstellung der Structurformeln der höchsten Condensationsstufen des Formaldehyds deutlicher hervortreten:



<sup>1)</sup> Ladenburg, Ann. d. Chem. 301, 124.

<sup>2)</sup> Koenigs, diese Berichte 32, 3607 [1899].



Sollte sich diese Gesetzmässigkeit bei der im Gange befindlichen weiteren Ausdehnung der Untersuchung bestätigen, so würde dieselbe ein neues Beispiel bieten für den in den letzten Jahren ja vielfach beobachteten Einfluss von Orthosubstituenten auf den Verlauf chemischer Reactionen. Am engsten würde sich dieser Fall anschliessen an das Verhalten von Homologen des Anilins und von gebromten Toluindinen und Xylidinen bei der Behandlung mit Jodmethyl. Aus älteren Versuchen von A. W. Hofmann, sowie aus neueren Versuchen von E. Fischer und Windaus (diese Berichte 33, 345, 1967 [1900]) ergibt sich die Regel, dass die Bildung quaternärer Ammoniumverbindungen verhindert wird durch die Besetzung der beiden Orthostellungen zur Amidogruppe durch Alkyle oder durch ein Brom und ein Methyl. In diesen Fällen treten nicht mehr als zwei Methylgruppen an den Stickstoff der Amidogruppe. In der Pyridin- und Chinolin-Reihe scheint schon die Besetzung einer einzigen Orthostellung durch ein Alkyl die Addition eines dritten Moleküls Formaldehyd an die reactionsfähige Methylgruppe zu verhindern.

Eine in der  $\beta$  Stellung des Pyridins befindliche Methylgruppe zeigt bekanntlich nicht die Reactionsfähigkeit gegenüber Aldehyden, Phtalsäureanhydrid u. s. w., welche für die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Homologen des Pyridins und Chinolins charakteristisch ist. Für das  $\beta$ -Picolin ist dieses indifferente Verhalten gegen Paraldehyd, Chloral und Benzaldehyd schon von verschiedenen Forschern<sup>1)</sup> nachgewiesen worden. Bei dem schwerer zugänglichen  $\beta$ -Methylchinolin liegen meines Wissens ähnliche Versuche noch nicht vor. Ich habe nun mit Hrn. Dr. E. Bischoff vergebens versucht, das  $\beta$ -Methylchinolin mit Formaldehyd, mit Chloral und mit Benzaldehyd zu condensiren. In keinem Fall liess sich die Bildung eines Condensationsproducts nachweisen. Das  $\beta$ -Methylchinolin hat somit ebensowenig Neigung, mit Aldehyden zu reagiren, wie dies beim  $\beta$ -Methylpyridin der Fall ist.

<sup>1)</sup> Stoehr, Journ. für prakt. Chem. [2] 45. 32; Schwarz, diese Berichte 24, 1676 [1891]; Ladenburg, Ann. d. Chem. 247, 10.