0.1835 g Sbst.: 0.5576 g CO_2, 0.1277 g H_2O. — 0.1836 g Sbst.: 15.8 ccm N (25°, 765 mm).

$C_{10}H_{11}N$. Ber. C 82.69, H 7.64, N 9.67.
Gef. » 82.87, » 7.72, » 9.65.

Der neue Körper, welcher keine basischen Eigenschaften hat, giebt die Pyrrolreactionen, das heisst, die Fichtenspahnreaction und in essigsaurer Lösung mit Isatin und Schwefelsäure eine violette Färbung. Mit Oxalsäure giebt er die Reaction von Angeli; die Schmelze löst sich in Eisessig mit violetter Färbung.

In Benzollösung erhält man leicht eine in granatrothen Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung.

Ich behalte mir vor, demnächst über diese Körper ausführlicher zu berichten, um namentlich die Frage nach ihrer Constitution zu erörtern, die bei der Analogie, welche diese condensirten Pyrrole mit einigen wichtigen, in der Natur vorkommenden Verbindungen aufweisen dürften, ein gewisses Interesse beansprucht.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurde ich durch die Hrn. Dr. J. Cattadori und E. Tornani thatkräftig unterstützt.

Bologna, 8. Juli 1902.

---

431. St. v. Kostanecki und L. Paul: Ueber den Abbau des Brasilins.

(Eingegangen am 10. Juli 1902.)

Vor Kurzem haben Kostanecki und Lampe[1]) durch Oxydation des Brasilintrimethyläthers mit kalter Chromsäurelösung einen Körper $C_{19}H_{18}O_6$ erhalten, den sie als identisch mit dem Trimethylbrasilon[2]) von Gilbody und W. H. Perkin[3]) ansahen.

Gleichzeitig haben Bollina, Kostanecki und Tambor[4]) gezeigt, dass durch Einwirkung von kalter Salpetersäure auf das erwähnte Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers nicht eine Verbindung $C_{11}H_8O_5(OCH_3)_2$ (Gilbody und Perkin), sondern ein stickstoffhaltiger Körper von der Zusammensetzung $C_{19}H_{19}NO_9$ entsteht.

---

[1]) Diese Berichte **35**, 1670 [1902].

[2]) Dieser Name sollte in der Literatur nicht benutzt werden, da die Ketonnatur des Oxydationsproductes des Brasilintrimethyläthers durch keine Belege gestützt ist.

[3]) Journ. Chem. Soc. **15**, 27; Chem. Centralbl. 1898 I, 750.

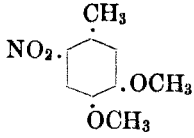
[4]) Diese Berichte **35**, 1676 [1902].

Das letztere Product lieferte beim Erwärmen mit Alkalien *p*-Methoxysalicylsäure und zwei stickstoffhaltige [1]), neutrale Substanzen, deren Studium wir uns vorbehielten.

Die anfangs geringe Ausbeute an den letzteren Verbindungen liess sich bedeutend erhöhen, als wir folgendermaassen verfuhren.

Wir lösten 10 g des Nitroproductes, $C_{19}H_{19}NO_9$, in 750 g 10-procentiger Natronlauge und erhitzten diese Lösung auf 70°. Die anfangs purpurviolet gefärbte Flüssigkeit wurde bald missfarbig und es schieden sich die neutralen Spaltungsproducte (Ausbeute 2.5 g) als voluminöser Niederschlag ab.

Die Trennung der beiden Verbindungen liess sich sehr leicht durch heissen Alkohol bewerkstelligen, in welchem Lösungsmittel der eine Körper leicht, der andere sehr schwer löslich ist.

6-Nitro-Homoveratrol, 

Der in Alkohol leicht lösliche Theil wurde behufs Reinigung zuerst aus Ligroïn, dann aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Hellgelbe Nadeln, die bei 120° schmelzen.

$C_9H_{11}NO_4$. Ber. C 54.82, H 5.58, N 7.10.
Gef. » 54.82, 55.13, » 6.01, 5.87, » 7.19.

Hiernach konnte das 6-Nitro-Homoveratrol vorliegen, welches von Cousin [2]) einerseits durch Methylirung des 6-Nitro-Homobrenzcatechins, andererseits durch Nitrirung des Homoveratrols in Eisessiglösung erhalten wurde.

In der That konnten wir uns durch den directen Vergleich mit mit dem 6-Nitro-Homoveratrol, dessen Probe wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Cousin verdanken, von der Identität beider Verbindungen überzeugen.

Ausserdem haben wir uns durch Methylirung des Kreosols das Homoveratrol dargestellt und das Letztere nach der von Gattermann [3]) angegebenen Vorschrift nitrirt. Es resultirte ein Mononitro-Homoveratrol, das mit dem eben beschriebenen identisch war.

$C_9H_{11}NO_4$. Ber. N 7.10. Gef. N 7.08.

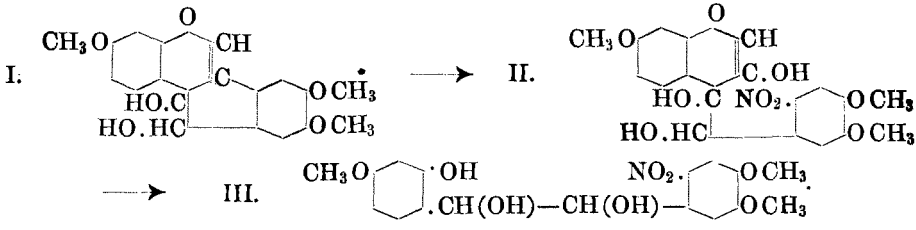
[1]) Gilbody und W. H. Perkin wollen als Spaltungsproducte *p*-Methoxysalicylsäure und zwei neutrale Substanzen, $C_{11}H_{14}O_6$ und $C_{12}H_{14}O_6$, erhalten haben.

[2]) Ann. Chim. Phis. **13**, 480; Chem. Centalbl. 1898, 1025. Siehe auch Théses présentées à la faculté des sciences de Paris par M. H. Cousin. Paris 1897.

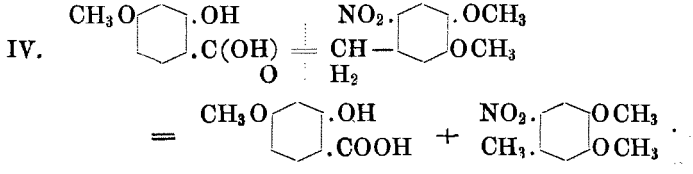
[3]) Die Praxis des organischen Chemikers, S. 230.

Unter Zugrundelegung der Brasilinformel von Feuerstein und Kostanecki lässt sich das Auftreten des 6-Nitro-Homoveratrols als Abbauproduct des Brasilintrimethyläthers folgendermaassen erklären:

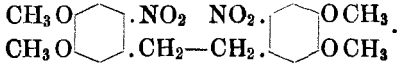
Das Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers (I) nimmt beim Eintragen in kalte Salpetersäure unter Sprengung des Indandiolkernes ein Molekül Salpetersäure auf. Es entsteht das Nitro-Brasilintrimethylätherdiol (II), welches beim Erwärmen mit Alkalien unter Sprengung des γ-Pyrendiolkernes in die Verbindung III und Glykolsäure zerfällt:



Die Verbindung III verliert ein Molekül Wasser und liefert die Verbindung IV, welche unter Aufnahme von einem Molekül Wasser *p*-Methoxysalicylsäure und 6-Nitro-Homoveratrol ergiebt:



Tetramethoxy-Dinitro-Bibenzyl,



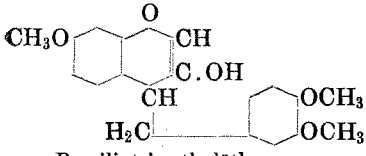
Die in Alkohol unlösliche neutrale Substanz kann aus Benzol-Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisirt werden. Sie krystallisirt in zwei Formen, entweder in kleinen, glitzernden, hellgelben Kryställchen oder in weissen Nadeln. Schmp. 206°.

$C_{18}H_{20}N_2O_8$. Ber. C 55.10, H 5.10, N 7.14.
Gef. » 55.27, » 5.42, » 7.33, 7.34.

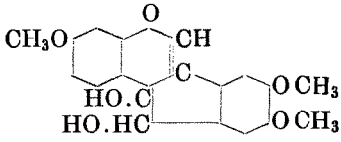
Wir glauben, dass hier ein Tetramethoxy-Dinitro-Bibenzyl vorliegt, dessen Entstehung aus dem Nitro-Brasilintrimethylätherdiol auf verschiedene Weise erklärt werden kann. Wir sind mit Versuchen beschäftigt, die auch diese Frage aufklären sollen.

Zum Schluss möchten wir hervorheben, dass in der Arbeit von Bollina, Kostanecki und Tambor und in dieser Mittheilung ein

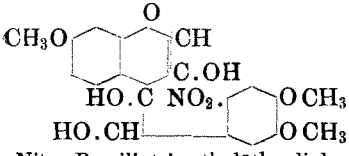
regelrechter Abbau des Brasilins durchgeführt ist. Die folgende Zusammenstellung geben wir der leichteren Uebersicht halber:



Brasilintrimethyläther.



Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers.



Nitro-Brasilintrimethylätherdiol.

p-Methoxysalicylsäure
6-Nitro-Homoveratrol
Glykolsäure (?)

Bern, Universitätslaboratorium.

---

432. Otto Fischer und Rudolph Endres: Ueber die Einwirkung von Jodalkylen auf Tetrahydrochinolincarbonsäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. Juli 1901.)

Vor etwa 2 Jahren[1]) wurde mitgetheilt, dass die von O. Fischer und Körner beschriebene Tetrahydrochinolincarbonsäure, welche nach Lellmann und Abt[2]) die Carboxylgruppe in der *Ana*-Stellung besitzt, in Form ihres Kalium- oder Silber-Salzes mit Jodmethyl behandelt keinen Ester, sondern die *N*-Methylsäure (Kairolin-ana-Carbonsäure)[3]) giebt. Wir haben nun die drei andern im Benzolkern carboxylirten Tetrahydrochinolincarbonsäuren in derselben Richtung untersucht und gefunden, dass sich diese ebenso verhalten.

Tetrahydrochinolin-*o*-carbonsäure. Dieselbe wurde aus Chinolin-*o*-carbonsäure mit Zinn und Salzsäure zuerst von J. Tafel[4]) dargestellt. Wir wollen hier noch ergänzend bemerken, dass diese Hydrosäure gegen kochende Salzsäure unbeständig ist und dabei leicht in Kohlensäure und Kairolin zerfällt. Will man daher bei der Reduction der Chinolin-*o*-carbonsäure mit Zinn und Salzsäure eine einigermaassen entsprechende Ausbeute erhalten, so muss man die Reduction bei möglichst niederer Temperatur (40—50°) ausführen. Nach beendigter Reduction wurde gasförmige Salzsäure eingeleitet, wodurch

[1]) Diese Berichte **32**, 1312 [1899].
[2]) Ann. d. Chem. **237**, 313 [1887].
[3]) Diese Berichte **17**, 766 [1884].
[4]) Diese Berichte **27**, 825 [1894].