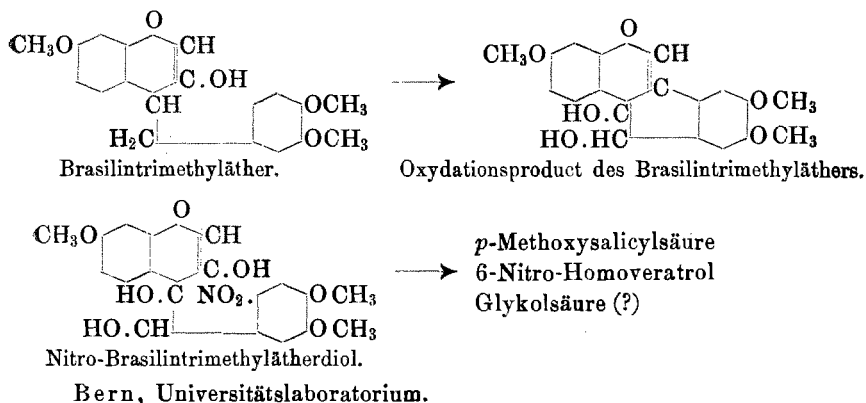


regelrechter Abbau des Brasilins durchgeführt ist. Die folgende Zusammenstellung geben wir der leichteren Uebersicht halber:



Bern, Universitätslaboratorium.

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

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

(Eingegangen am 12. Juli 1901.)

Vor etwa 2 Jahren¹⁾ wurde mitgetheilt, dass die von O. Fischer und Körner beschriebene Tetrahydrochinolincarbonensäure, welche nach Lellmann und Abt²⁾ 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*-Carbonensäure)³⁾ giebt. Wir haben nun die drei andern im Beuzolkern carboxylirten Tetrahydrochinolincarbonensäuren in derselben Richtung untersucht und gefunden, dass sich diese ebenso verhalten.

Tetrahydrochinolin-*o*-carbonensäure. Dieselbe wurde aus Chinolin-*o*-carbonensäure mit Zinn und Salzsäure zuerst von J. Tafel⁴⁾ 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*-carbonensäure mit Zinn und Salzsäure eine einigermaßen entsprechende Ausbeute erhalten, so muss man die Reduction bei möglichst niedriger 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].

sich das Zinndoppelsalz fast vollständig in glänzenden Prismen abschied. Dieselben wurden mit Schwefelwasserstoff entzinnt, das Filtrat mit kohlen-saurem Alkali neutralisirt und eingedampft. Die aus dem eingeeengten Salz mit Essigsäure abgeschiedene Hydrosäure wurde aus Ligroin oder auch aus verdünntem Alkohol in gelblichweissen Nadeln vom Schmp. 163° rein gewonnen. In gut gekühlter Lösung der Säure in verdünnter Schwefelsäure erzeugt Natriumnitritlösung gelblich-weiße Krystalle des Nitrosamins, welches aus Benzol in schönen, sechsseitigen Tafeln gewonnen wurde, die sich bei ca. 124° zersetzen.

0.1305 g Sbst.: 15.8 ccm N (20° , 744 mm).

$C_{10}H_{10}N_2O$. Ber. N 13.5. Gef. N 13.6.

Kairolin-*o*-carbonsäure. 1 Mol. Hydrosäure wurde mit 1 Mol. Aetzkali in concentrirter, methylalkoholischer Lösung erwärmt bis vollkommene Auflösung erzielt war, dann 1 Mol. Jodmethyl zugegeben und im Einschlussrohr einige Stunden bei 100° digerirt. Das Reactionsproduct reagirte schwach sauer. Nachdem der Holzgeist verjagt war, löste sich der dunkelgefärbte Rückstand fast vollständig in eiskalter, verdünnter Natronlauge. Diese alkalische Flüssigkeit schied auf Zusatz von Essigsäure nach und nach bräunlich gefärbte Prismen ab, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol und Entfärben mit Thierkohle gereinigt wurden. Die erhaltenen weissen Nadeln schmelzen bei $218-219^{\circ}$.

0.1025 g Sbst.: 0.259 g CO_2 , 0.0665 g H_2O .

$C_{11}H_{13}NO_2$. Ber. C 68.90, H 7.20.

Gef. » 69.04, » 6.87.

N-Aethyl-tetrahydrochinolin-*o*-carbonsäure. Dieselbe wurde ebenso wie die Methylverbindung dargestellt, indem man statt Jodmethyl die Aethylverbindung nahm und den Holzgeist durch Alkohol ersetzte. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen, die bei $196-197^{\circ}$ zu einem röthlichen Oel zusammenschmelzen. Auch hier löste sich das Reactionsproduct vollkommen in kalter, verdünnter Natronlauge, sodass unter den gegebenen Umständen kein Ester gebildet wird.

0.1065 g Sbst.: 0.273 g CO_2 , 0.0726 g H_2O .

$C_{12}H_{15}NO_2$. Ber. C 70.2, H 7.3.

Gef. » 69.9, » 7.6.

Tetrahydrochinolin-*m*-carbonsäure. Dieselbe wurde aus der bei 247° schmelzenden Chinolinmetacarbon-säure, welche wir aus Metatoluchinolin gewannen, durch 2-3-stündige Reduction mit Zinn und Salzsäure bei $40-50^{\circ}$ erhalten. Das in concentrirter Salzsäure schwer lösliche Zinndoppelsalz wurde durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure vollkommen abgeschieden. Die Krystalle lösten wir in lau-warmem Wasser, entzinnten mit Schwefelwasserstoff, versetzten das

Filtrat mit überschüssigem, essigsauerm Natrium und extrahirten die Hydrosäure mit Aether. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Holzgeist und Chloroform, schwerer in Aether, Benzol und Ligroin, schwer in Wasser. Aus verdünntem Alkohol wurde sie in kleinen, weissen Blättchen vom Schmp. 189^o erhalten.

Die Ausbeuten sind in diesem Falle bedeutend besser als bei der Orthosäure, da die Tetrhydrochinolinmetacarbonsäure gegen heisse Salzsäure viel beständiger ist.

0.210 g Sbst.: 0.5225 g CO₂, 0.123 g H₂O.

C₁₀H₁₁NO₂. Ber. C 67.7, H 6.2.

Gef. » 67.8, » 6.5.

Die Lösung des neutralen Ammoniumsalzes gab mit Silbernitrat einen weissen, lichtempfindlichen

- » Quecksilberchlorid einen gelblich-weissen voluminösen
- » Eisenchlorid einen fleischfarbigen
- » Kupferchlorid einen hellgrünen
- » Bleiacetat einen weissen krystallinischen
- Chlorcalcium u. Chlorbaryum in verdünnter Lösung keinen

} Niederschlag.

Nitrosamin. Dasselbe fällt aus der kalten Lösung der Säure in verdünnter Schwefelsäure krystallinisch aus. Aus Benzol, worin es ziemlich schwer löslich ist, schied es sich in gelblich-weissen Prismen ab, welche sich bei 191^o zersetzten.

0.166 g Sbst.: 20.0 ccm N (16^o, 731 mm).

C₁₀H₁₀N₂O₃. Ber. N 13.6. Gef. N 13.5.

Kairolin-*m*-carbonsäure und *N*-Aethyltetrahydrochinolin-*m*-carbonsäure. Dieselben wurden genau so wie die entsprechenden Orthosäuren (s. o.) gewonnen. Die Erstere krystallisirt aus Benzol in weissen, vierseitigen Säulen vom Schmp. 185^o.

0.133 g Sbst.: 0.337 g CO₂, 0.0835 g H₂O.

C₁₁H₁₃NO₂. Ber. C 69.04, H 6.87.

Gef. » 69.1, » 6.97.

Die Aethylverbindung krystallisirt aus Benzol, worin sie ziemlich leicht löslich ist, in farblosen Prismen vom Schmp. 163—164^o.

0.0824 g Sbst.: 0.2117 g CO₂, 0.0564 g H₂O.

C₁₂H₁₅NO₂. Ber. C 70.2, H 7.3.

Gef. » 70.0, » 7.6.

Ester konnten auch hier nicht nachgewiesen werden, da beide Säuren sich glatt in eiskalter verdünnter Natronlauge lösten.

Tetrahydrochinolin-*p*-carbonsäure. Die durch Oxydation von *p* Toluchinolin mittels Chromsäure dargestellte Chinolin-*p*-carbonsäure liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure ebenfalls ein in Salzsäure schwer lösliches Zinndoppelsalz der Hydrosäure, das sich in büschelförmig vereinigten Nadeln abschied. Dasselbe wurde in

wenig lauwarmem Wasser aufgenommen, dann entzinnt und das Filtrat mit essigsauerm Natrium versetzt. Die Hydrosäure scheidet sich dabei meist ab, der Rest wurde durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Die Hydrosäure löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, wenig in kaltem, sie ist ferner leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sie krystallisirt in weissen Nadeln, die sich bei ca. 170° unter Kohlensäureentwicklung zersetzen.

0.164 g Sbst.: 0.4095 g CO₂, 0.0944 g H₂O.

C₁₀H₁₁NO₂. Ber. C 67.7, H 6.2.

Gef. » 68.0, » 6.38.

Die Lösung des neutralen Ammoniumsalzes giebt mit Silbernitrat einen weissen, lichtempfindlichen, mit Bleiacetat einen gelblichen, mit Kupfersulfat einen lichtgrünen Niederschlag. Calcium- und Baryum-Salze sind in Wasser leicht löslich. Ihr Nitrosamin bildet aus Benzol schöne Prismen von gelblich-weisser Farbe; es zersetzt sich gegen 181°.

0.1462 g Sbst.: 17.9 ccm N (18°, 734 mm).

C₁₀H₁₀N₂O₃. Ber. N 13.6. Gef. N 13.6

Kairolin-*p*-carbonsäure. Dieselbe wurde nach demselben Recept wie die anderen Methylcarbonsäuren erhalten. Sie bildet aus Benzol weisse, vierseitige Säulen, welche bei ca. 224° unter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol, wenig in kaltem Wasser.

0.1875 g Sbst.: 0.4738 g CO₂, 0.1205 g H₂O. — 0.153 g Sbst.: 9.8 ccm N (20°, 742 mm).

C₁₁H₁₃NO₂. Ber. C 69.04, H 6.87, N 7.3.

Gef. » 68.9, » 7.1, » 7.2.

Die entsprechende *N*-Aethyltetrahydrochinolin-*p*-carbonsäure krystallisirt aus Benzol in Blättchen, welche gegen 200° unter Zersetzung zu einem rothen Oel schmelzen.

0.1013 g Sbst.: 0.2615 g CO₂, 0.0698 g H₂O.

C₁₂H₁₅N₂O. Ber. C 70.2, H 7.3.

Gef. » 70.4, » 7.6.

Bemerkenswerth ist, dass sich unter den angegebenen Bedingungen aus allen vier Tetrahydrochinolinbenzcarbonsäuren mit Jodmethyl oder Jodäthyl keine Ester bilden, sowie dass die Schmelzpunkte resp. Zersetzungspunkte der methylirten Hydrosäuren stets höher liegen als die der nicht methylirten.