

Das Lacton ist nach allen diesen Beobachtungen verschieden von dem α -Aethylbutyrolacton von Fittig und Chanlaroff¹⁾ und demgemäss zu betrachten als β -Aethyl-butyrolacton. Die Reduction des Aethylbernsteinsäureanhydrids verläuft also nach dem Schema:



und schliesst sich nicht dem Verlauf der Reduction des Methylbernsteinsäureanhydrids²⁾ an, sondern demjenigen des von E. E. Blaise studirten *asymm.* Dimethylbernsteinsäureanhydrids³⁾, welches nach



β -Dimethylbutyrolacton liefert.

Die

Reduction des α -Methyl-glutarsäureanhydrids

wurde wie oben durchgeführt und ergab ein Methyl- δ -valerolacton vom Sdp. 104—108° bei 13—14 mm Druck.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 63.16, H 8.77.

Gef. » 62.81, » 8.61.

Titration: 0.1162 verbrauchten 10.1 statt 10.13 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge.

Die Bestimmung der Constitution dieses nur in schlechter Ausbeute erhaltenen Lactons musste unterbleiben.

Basel, April 1903. Universitätslaboratorium I.

235. H. Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen.

[Dreizehnte Mittheilung: Einwirkung von Alkalien auf Chinolinjodmethylate.]

(Eingegangen am 30. März 1903.)

Bis heute ist das 5-Nitro-3-brom-2-Oxy-1-methyl-1.2-Dihydrochinolin, das ich aus dem entsprechenden Nitrobromchinolinjodmethylat⁴⁾ vor längerer Zeit erhielt, der einzige Repräsentant der aus den Chinoliniumhydroxyden durch Isomerisation sich bildenden Oxydihydrochinoline, welcher krystallisirt und vollkommen rein ge-

¹⁾ Ann. d. Chem. 226, 335 [1884]. ²⁾ Diese Berichte 29, 1194 [1896].

³⁾ Compt. rend. 126, I, 1153; Chem. Centralblatt 1898, I, 1170.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 45, 178. Es sind dort noch die alten, inzwischen verlassenen Formeln angewandt.

wonnen werden konnte. Da seitdem die alte La Coste'sche¹⁾ Ansicht, dass sich bei Einwirkung von Alkali auf Chinolinjodmethylat eine nicht dem Ammoniumhydroxyd, sondern dessen Anhydrid in ihrer empirischen Zusammensetzung entsprechende dimolekulare Verbindung bildet, wiederum vertreten²⁾ wird, hielt ich es nicht für überflüssig, das Nitrobromoxymethylhydrochinolin einer sorgfältigen Analyse zu unterwerfen, um zu sehen, ob ihm nicht doch die um $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser ärmere Formel zukommen konnte.

Die Substanz wurde nach der angegebenen³⁾ Methode mit Ammoniak bereitet und im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet. Nach einer Woche stellte sie schöne, glänzende, gelbe Nadeln dar, die in verdünnter Essigsäure ohne Rückstand sich zum Chinoliniumsalz lösten und keine Asche enthielten.

0.2222 g Subst. (mit CuO und Silberspirale): 0.3426 g CO₂, 0.0644 g H₂O. —
 0.2660 g Subst. (mit CuO und Silberspirale): 0.4101 g CO₂, 0.0786 g H₂O. —
 0.2434 g Subst. (nach der Kalkmethode): 0.1576 g Ag Br. — 0.2696 g Subst.:
 23 ccm N (16°, 725.3 mm)

C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₃ Br.	Ber. C 42.10,	H 3.16,	N 9.80,	Br 28.04.
[C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂ Br] ₂ O.	» » 43.46,	» 2.90,	» 10.14,	» 28.98.
	Gef. » 42.02,	42.10,	» 3.22,	3.28,
			» 9.60,	» 27.52.

Die Verbindung hat also die ihr zugeschriebene Constitution, und es ist ausgeschlossen, dass hier ein um $\frac{1}{2}$ H₂O ärmerer Körper vorliegt.

Ich habe versucht, aus einer grossen Anzahl substituierter Chinolinjodmethylate die Oxydihydroverbindungen krystallinisch und rein darzustellen. In den meisten Fällen tritt, wie beim Chinolin selbst, die Isomerisation der Ammoniumbase bei Anwendung von schwacher Natronlauge nicht sehr schnell ein. Es befindet sich die gebildete Oxyhydrobase also stets in Gegenwart von kaustischem Chinoliniumhydroxyd oder Alkali; dies sind aber die Bedingungen, die ihre weitere Zersetzung begünstigen. Die Leichtigkeit der Isomerisation steigt mit Einführung saurer Gruppen in das Chinolinmolekül; so lassen z. B. alle isomeren Nitrobromchinolinjodmethylatlösungen, mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, die Carbinolbasen fallen, die unter diesen Umständen dem Einfluss von Alkalien entzogen bleiben.

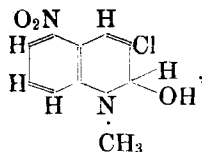
Doch blieben alle untersuchten Verbindungen, was ihre Krystallisationsfähigkeit betrifft, hinter dem soeben beschriebenen Körper

¹⁾ Diese Berichte 15, 195 [1882].

²⁾ Diese Berichte 33, 3118 [1900].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 45, 178.

zurück, bis auf das 5-Nitro-3-chlor-2-oxy-1-methyl-1.2-Di-hydrochinolin,



das ich in Gemeinschaft mit Hrn. J. Born aus dem 5-Nitro-3-chlor-chinolin von Edinger¹⁾ dargestellt habe. Es wurde genau dieselbe Vorschrift wie beim analogen Bromderivat eingehalten und das Product in noch besser krystallisirten, gelben, glänzenden Nadeln erhalten.

0.1530 g Sbst.: 0.2800 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — 0.1471 g Sbst.: 0.0873 AgCl.

C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₃ Cl.	Ber.	C 49.9,	H 3.75,	Cl 14.76.
[C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂ Cl] ₂ O.	»	» 51.8,	» 3.45,	» 15.39.
	Gef.	» 49.8,	» 3.74,	» 14.60.

Die Kohlenstoffzahlen zeigen bestimmt, dass hier wie im vorhergehenden Falle das Carbinol und nicht der Aether vorliegt. Ich erinnere auch daran, dass aus dem Phenylacridiniodmethylat ebenfalls mit Sicherheit die Bildung des Carbinols nachgewiesen ist.

Der neue Körper ist etwas löslicher als sein Bromanalogou: Er färbt sich etwa bei 110° dunkler und schmilzt unter Zersetzung und Gasentwicklung bei 120—130° zu einer schwarzen Masse. Mit Alkoholen erwärmt, giebt er eine Reihe von gut krystallisirten Alkoholäthern (Alkoholaten), und bei der Oxydation ein Chinolon. Ueber diese Körper werde ich Näheres berichten.

Die Zahlen, die La Coste vor 20 Jahren bei der Analyse des Niederschlags von Chinolin-Jodmethylat mit Alkali erhielt und die ungefähr auf die Formel eines Methylchinoliniumanhydrids stimmen, stammten aus Präparaten, über deren krystallinische Structur dieser Autor nichts Bestimmtes aussagt.

Nachdem seit 1892 angenommen wird, dass die Oxydhydroverbindung sich weiter nach der Gleichung $2C_9H_8(NCH_3)(H)(OH) = C_9H_8(NCH_3)(:O) + C_9H_8(NCH_3)(H_2) + H_2O$ zersetzt, konnten diese Resultate nicht mehr räthselhaft erscheinen; denn das Gemisch der beiden, nach obiger Gleichung entstehenden Verbindungen hat ja genau die Zusammensetzung des »Oxyds.« Zudem lässt sich aus der Arbeit von La Coste im Falle des 3-Bromchinolins²⁾ direct ersehen, dass er hier durch Krystallisation des vermeintlichen Oxyds zu 3-Brommethylchinolon gelangt ist, das er, ohne der Veränderung gewahr zu werden, mit richtigem Schmelzpunkt und Eigenschaften beschrieben

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 54, 351.

²⁾ Diese Berichte 15, 189 [1882].

hat. Ein ähnlicher Fall waren die sogenannten Cinchoxinsäuren von Claus¹⁾.

Hantzsch und Kalb²⁾ haben die Analysenresultate von La Coste bestätigt und die neue Thatsache mitgeteilt, dass sie die Fällung krystallinisch erhalten haben, was sie zur Auffassung derselben als Individuum und Aufstellung einer den heutigen Anforderungen entsprechenden Carbinolätherformel geführt hat.

Ich habe nun die Fällungen von Chinolinjodmethylat mit Natronlauge unter vielfacher Aenderung der Verhältnisse und Concentrationen versucht. $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{20}$ - normal-Lösungen des Jodmethylats fällte ich mit $\frac{1}{20}$ -, $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{1}$ - normal-Natronlauge, vom 20-fachen Ueberschuss der Letzteren bis zur Hälfte der nothwendigen Mengen bei jeder Concentration herabsteigend. Es bilden sich immer sofort oder in 1 — 12 Stunden milchige Trübungen, die sich zu flockigen Niederschlägen absetzen und nach einiger Zeit bei oberflächlicher Betrachtung für krystallinisch gehalten werden können. Das Mikroskop zeigte aber in 20 Fällen stets dieselbe Erscheinung — keine Spur von Krystallen, sondern Aggregate von gleich grossen, zu sprödem Harz erstarrten, gelben Oeltropfen. Ebenso konnten durch Untersuchung der Niederschläge unter dem Mikroskop im polarisirten Lichte keine Krystalle entdeckt werden. Bei allen diesen Versuchen konnten in den Filtraten mit 20-procentiger Natronlauge stets noch Fällungen erhalten werden. So geben z. B. 40 ccm normal-Natronlauge in 200 ccm Jodmethylatlösung ($\frac{1}{10}$ -normal) nach 24 Stunden nur eine Fällung von 0.567 g, statt 3.22 g, welche ein vollständig gefälltes Oxydihydrochinolin wiegen würde. Dieser Niederschlag wurde mit $\frac{1}{20}$ -normal-Salzsäure digerirt; es bleiben harzige Theile ungelöst, und Zurücktitriren ergibt, dass nur 12 pCt. derjenigen Menge Salzsäure verbraucht worden ist, die nothwendig wäre, wenn der Niederschlag aus dem angeblichen Aether oder der Carbinolbase bestehen würde.

Eine Fällung von $\frac{1}{10}$ -normal-Jodmethylat und der 4-fachen Menge normal-Natronlauge habe ich nach 3-tägigem Stehen im Exsiccator analysirt (I). Dieselbe Base nach 4-tägigem Stehen (II). Fällung $\frac{1}{10}$ -normal-Lösung des Jodmethylats mit grossem Ueberschuss von Normal-Natronlauge (III). Dasselbe nach nochmaligem wöchentlichem Stehen im Exsiccator (IV). Alle Fällungen wurden nach dem Verschwinden der Chlorreaction gewaschen.

I. 0.1418 g Sbst.: 0.4117 g CO₂, 0.0857 g H₂O. — II. 0.1620 g Sbst.: 0.4599 g CO₂, 0.0940 g H₂O. — III. 0.2264 g Sbst.: 0.6454 g CO₂, 0.1310 g H₂O. — IV. 0.1902 g Sbst.: 0.5348 g CO₂, 0.1078 g H₂O.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 222.

²⁾ Diese Berichte 33, 3118 [1900]. Uebrigens enthält die Originaldissertation von Kalb, Würzburg 1899, diese Angaben nicht.

	Gef.:	I.	II.	III.	IV.
	C	78.62	77.44	77.76	76.67.
	H	6.66	6.44	6.44	6.29.
Ber.:	$C_{20}H_{20}N_2O$	$C_{10}H_{11}NO$	$C_{10}H_9NO$	$C_{10}H_{11}N$	
	Oxyd	Carbinol	Chinolon	CH ₃ -Dihydrochinolin	
	C	78.96	74.52	75.5	82.70
	H	6.57	6.27	5.6	7.58.

Die Niederschläge färben sich an der Luft bald rosa bis schmutzig braun. Das Verhalten in der Hitze deutet auf nichts weniger als auf eine einheitliche Verbindung hin, denn schon unter 70° fängt Sinterung an und die Masse wird allmählich weich, ohne dass sich ein bestimmter Schmelzpunkt beobachten lässt.

Um Chinolon darin nachweisen zu können, habe ich dessen Eigenschaften etwas näher studirt. In kaltem Wasser löst sich 1-Methylchinolon zu 1.5 pCt. Aus diesen Lösungen wird es von concentrirter Natronlauge gefällt, und zwar erzeugt 4—5-procentige Natronlauge noch gerade eine Trübung. Mit Wasser zerfließt das Chinolon, wie bekannt, zu einem Oel, das eine Lösung von Wasser in Methylchinolon oder ein flüssiges Hydrat darstellt. Mit 20-proc. Natronlauge zerfließen die Krystalle nicht mehr, obwohl in solchen Lösungen das Chinolon sich noch stets als Oel abscheidet. Mit Pikrinsäure verbindet es sich nicht. Kleine Mengen lassen sich sehr scharf qualitativ erkennen, wenn man die Benzollösung der Base verdunsten lässt und die zurückbleibende Oelschicht mit Methylchinolonkrystallen impft. Sofort tritt deutliche, strahlige Krystallisation ein.

Die bei obigen Versuchen gewählten Concentrationen liegen nun so, dass das sich bildende Chinolon in Lösung bleiben muss, und die Fällungen in Folge dessen keine erheblichen Mengen davon enthalten sollten. Dasselbe ist auch stets in den Filtraten nachzuweisen. Der Umstand, dass concentrirte Jodmethylatlösungen mit 10-procentiger Natronlauge flüssige Fällungen liefern, hat seinen Grund darin, dass das Chinolon ebenfalls ausfällt.

Dagegen wird unter den angewandten Bedingungen die Ansammlung der Reductionsproducte in den Fällungen begünstigt, deren Oxydations- und Polymerisations-Producte sowie unverändertes Oxymethyldihydrochinolin, das sich an der Luft allmählich zu Methylchinolon oxydirt, können die wechselnden Bestandtheile dieser Fällungen ausmachen. Das Vorhandensein der Carbinolbase würde die theilweise Rückbildung der Chinoliumsals mit Säuren erklären¹⁾. Aber selbst wenn 50 pCt. da-

¹⁾ Die von Claus, Himmelmann, Tosse etc. früher erhaltenen Resultate bei den verschiedenen Chinolinhalogenalkylaten finden in derselben Weise ihre Erklärung.

von durch den Titerverlust von Salzsäure nachzuweisen wären (ich fand nur 12 pCt.), so würden die Zahlen der Verbrennungen noch nicht die Annahme der Existenz eines »Oxyds« resp. Carbinoläthers nothwendig machen, denn derselbe müsste ja quantitativ Ammoniumsalz zurückgeben. So lange aber das Molekulargewicht nicht bekannt ist, während das Verhalten in der Wärme auf ein Gemenge hinweist, liegt kein entscheidender Grund vor, hier etwas Anderes zu sehen als Gemische, deren Entwirrung schliesslich wenig Interesse hat, und noch weniger, dafür eine Constitutionsformel aufzustellen. Mag eine solche auch noch so scharfsinnig von der von mir festgestellten Tendenz der Carbinole, mit Alkoholen zu reagiren, abgeleitet sein — mit der im Anfange dieser Abhandlung sicher festgestellten Thatsache, dass bei Chinolinderivaten Carbinole entstehen, die keinerlei Tendenz zeigen, mit einem zweiten gleichen Molekül Aether zu bilden (durchaus wie dies in der Phenylacridinreihe nachgewiesen ist), wird sie nicht im Einklange stehen.

Verhalten des Chinolinmethyliumhydroxyds zu Aether.

Ist die Annahme richtig, dass die Oxyhydrocyclamine in wässriger Lösung sich wiederum theilweise in die Cyclammoniumbasen umlagern, wie das für das Cotarnin \rightarrow Cotarniumhydroxyd¹⁾ nicht unwahrscheinlich zu sein scheint, so ist zu erwarten, dass in den Fällen, wo nicht die vollkommene Unlöslichkeit der Carbinolbase (z. B. beim Phenylacridinjodmethylat) die Reaction quantitativ in einer Richtung bis zu ihrer vollkommenen Ausscheidung verlaufen lässt, ein Gleichgewichtszustand sich einstellen wird, und die beiden isomeren Formen würden neben einander in der Lösung existiren. Würde nun die Carbinolbase, sei es durch Oxydation, sei es durch Zersetzung in Folge der Einwirkung von Alkali oder der kaustischen Ammoniumhydroxydlösung aus der Lösung verschwinden, so würde sie durch neue, aus der Ammoniumform sich bildende Mengen ersetzt werden und schliesslich die ganze Menge der Ammoniumbase unter Titerrückgang aufgebraucht werden. Genau dieselben Vorgänge müssten sich beim Ausschütteln des Systems mit Aether oder Benzol abspielen; schliesslich müsste die Gesamtheit der Base in diesen Lösungsmitteln in Carbinolform vorhanden, der ganze Alkaliverlust der wässrigen Lösung aber in der ätherischen nach Versetzen mit Säuren wiederzufinden sein.

Es war nichts bekannt, was dieser Auffassung widerspräche. Ich wollte mich jedoch von ihrer Richtigkeit durch folgenden Versuch überzeugen. $\frac{1}{10}$ -normal-Chinolinjodmethylatlösung wurde mit der molekularen Menge Normal-Natronlage versetzt und mit gewöhnlichem Aether ausgeschüttelt. In der That ging in der erwarteten Weise die

¹⁾ Diese Berichte 33, 2273 [1900].

ganze organische Substanz in die mehrfach erneuerten Mengen Aether, unter Rückgang des Titors der wässrigen Lösung, wie zahlreiche titrimetrische Bestimmungen zeigten. Da der Versuch in wenigen Minuten durchzuführen ist, aus den Versuchen von Kalb und Hantzsch aber folgt, dass das Chinoliniumhydroxyd viel längere Zeit in der Wasserlösung beständig bleibt, glaubte ich bereits den Beweis für das Vorhandensein des Gleichgewichtszustandes in der Lösung in Händen zu haben, als der weitere Verfolg der Titrations mich über das Trügerische dieses Schlusses aufklärte. Als ich nämlich aus dem Aether die Base mit titrirter Salzsäure als neutrales Chinolinchlor-methylat extrahiren wollte und den Ueberschuss von Säure zurücktitrirte, zeigte sich, dass kein Titerverlust, bei allen Versuchen übereinstimmend, stattgefunden hatte, also keine Carbinolbase in der ätherischen Lösung vorhanden war. Ich titrirte nun direct ein Gemisch von Chinolinjodmethylat + Natronlauge und gewöhnlichem Aether, das nach kräftigem Durchschütteln mit überschüssiger Salzsäure versetzt war, mit Natronlauge zurück; es stellten sich von der Menge des angewandten Aethers abhängige, grosse Alkaliverluste heraus, deren Maximum zur vorhandenen Jodmethylatmenge stimmte. Es handelt sich um eine Oxydationswirkung der im gewöhnlichen Aether enthaltenen Superoxyde, welche schliesslich die ganze Menge des Ammoniumhydroxyds wegoxydiren. Die genau mit denselben Mengenverhältnissen und unter genau denselben Umständen ausgeführten Versuche mit reinem Aether und Benzol zeigten, dass sich in diesem Falle der Wasserlösung nichts entziehen lässt, und die Titrations ergaben einen vollkommen unveränderten Titer.

Es wird jetzt allgemein angenommen, dass bei Oxydation der Jodmethylate mit alkalischer Ferricyankaliumlösung zu Pyridonen, Chinolonen etc. es die sich secundär aus dem Ammoniumhydroxyd bildende Carbinolbase ist, welche diese Oxydation erleidet; denn die im Anfange dieser Mittheilung beschriebenen analysenreinen Carbinolbasen lassen sich auf diesem Wege leicht in die entsprechenden Chinolone verwandeln. Dieser Auffassung widersprechen nun die von Hantzsch und Kalb mitgetheilten Messungen, nach denen die Pyridiniumhydroxyde und Chinoliniumhydroxyde geraume Zeit als solche sich in der Lösung befinden, während sich diese Lösungen in einigen Minuten zum Chinolon oxydiren lassen. Nun sind meine früheren, diesbezüglichen Versuche mit einem (wegen der Ferrocyankaliumbildung) unvermeidlichen Ueberschuss von Alkali ausgeführt worden, der den Isomerisationsprocess beschleunigt. Die zufällig beobachtete Oxydation mit einem neutralen Mittel, wie gewöhnlicher Aether, hatte den grossen Vortheil, dass ich die Oxydation genau unter derselben Concentration des Systems Chinolinjodmethylat + Natronlauge ($\frac{1}{16}$ -normal

und 25°) ausführen konnte, für welches die Messungen von Hantzsch und Kalb vorlagen. Es ergaben nun zwei parallele Versuchsreihen, dass der reine Aether unter diesen Umständen nichts aufnimmt und den Titer nicht verändert, während der superoxydhaltige Aether, in denselben Mengen angewandt, in weniger als 10 Minuten sämtliches Chinoliniumhydroxyd oxydirt¹⁾ und aufgenommen hatte, sodass der Titer um den Werth des Letzteren gesunken war.

Während also der erste Versuch zu beweisen scheint, dass unter diesen Umständen in der Lösung keine Carbinolbase als solche sich vorfindet und es sich nicht um einen labilen Gleichgewichtszustand handelt, lässt der zweite darnach nur die Deutung zu, dass nicht nur die Carbinolbase, sondern auch die Ammoniumbase oder ein dritter, mit Aether aus Wasser nicht zu extrahirender Körper die Oxydation erleidet.

Einwirkung von Natronlauge auf Chinolinjodmethylat in der Wärme.

(In Gemeinschaft mit O. Eliasberg.)

Lässt man in eine kochende Doppelnormallösung von Natron eine normale Lösung von Chinolinjodmethylat oder Aethylat fließen, so geht mit Wasserdämpfen ein flüchtiges, zuerst nach Campher und Alkylanilin²⁾ riechendes, dann aber die Nasenschleimhäute äusserst stark reizendes Oel über; später folgen schwerer flüchtige, schwach riechende Antheile, die hauptsächlich aus Alkylchinolonen bestehen, welche zum grössten Theil in Wasser gelöst bleiben und durch Abdampfen mit Säuren als Chlorhydrat rein gewonnen werden können. Im Destillirkolben bleibt ein schwarzes Harz übrig, das nach dem Erkalten fest wird und einen rothen Farbstoff enthält. Das übergegangene Oel wird mit Benzol aufgenommen, mit Pottasche gewaschen und fractionirt. Man erhält Fractionen hauptsächlich von 235—265° und 295—325°, Letztere bestehen aus krystallisirbaren Chinolonen.

¹⁾ Uebrigens erfolgt die Oxydation der Jodäthylate des Chinolins mit den Superoxyden aus dem Aether auch ohne Zusatz von Alkali: Untersucht man eine Lösung des Jodids mit Aether, so tritt, wie ich zuerst mit Hrn. Perepelkin beobachtet habe, nach dem Schütteln in einigen Augenblicken, während sich der Aether über der zuerst klaren Lösung sammelt, eine Trübung auf, und die Lösung wird opalescirend. Die Trübung wird durch Schütteln vom Aether aufgenommen, aber nach einigen Augenblicken tritt sie wieder auf etc., bis die ganze kohlenstoffhaltige Substanz im Aether gelöst ist. Die Lösung reagirt natürlich sauer, und in ihr lässt sich freies Jod nachweisen, welches ihr auch die Farbe giebt.

²⁾ Diesen Geruch haben bereits Williams, Babo, Claus, La Coste und Andere beobachtet.

Die Ersteren, welche die stechend riechende Base enthalten, oxydiren sich sehr leicht an der Luft unter Rothfärbung; salpetrige Säure färbt die salzsaure Lösung orange; mit Eisenchlorid erhält man eine rothe Färbung. Beim weiteren Fractioniren der niedrig siedenden Antheile wurde bemerkt, dass trotz des Trocknens über Baryumoxyd sich immer wieder Wasser bildet und immer wieder höher als 300° siedende Fractionen auftreten; schliesslich hinterblieb (beim Aethylderivat) eine constant bei 235—238° (b = 760 mm) siedende Fraction, die jedoch weder den charakteristischen Geruch, noch die Farbenreactionen des ursprünglichen Oeles besass. Die Analyse und das Tartrat (Schmp. 125°) liessen sie als Chinolin erkennen. Diese zum Theil schon 1893 ausgeführten Versuche haben mich zur Annahme geführt, dass hier die jetzt in vielen Fällen nachgewiesene Zersetzung der secundär gebildeten Oxyalkylhydrocyclamine in Alkylhydrocyclamin und Alkylketo cyclamin stattgefunden hat, dass also die stechend riechenden Basen die 1-Alkyl-1.2-Dihydrochinoline seien, welche sich an der Luft wahrscheinlich zu Alkylchinolon¹⁾ oxydiren, ehe sie von dem nahesiedenden Chinolin getrennt werden können.

Ich habe nun die Untersuchung des Dihydromethylchinolins mit Hrn. O. Eliasberg neu aufgenommen und unter Ausschluss von Luftsauerstoff im Wasserstoffstrome das Jodmethylat mit 4 Mol.-Gew. $\frac{1}{2}$ -normaler Natronlösung mit Wasserdämpfen destillirt, bis das Destillat nicht mehr milchig überging. Dasselbe wurde schwach angesäuert, wobei bis auf einen geringen Rest alles klar in Lösung ging, und diese unter Ausschluss von Luft, an der sie sich grün färbt, bis zur Krystallisation eingedampft; in Alkohol gelöst, geben die Krystalle mit alkoholischer Pikrinsäurelösung nach einigen Augenblicken ein schön krystallisirbares, in Wasser lösliches, aus alkoholischer Lösung durch Aether fällbares, in Benzol unlösliches Pikrat, das nach mehrfachem Umkrystallisiren den Schmp. 169 $\frac{1}{2}$ ° N.-T. zeigte. Seine Eigenschaften deuteten auf Methylchinolinumpikrat, für das in der Literatur der Schmp. 164° angegeben ist. Wir haben uns durch den directen Vergleich mit einem aus Chinolinjodmethylat und alkoholischer Pikrinsäure dargestellten Präparat überzeugt, dass es mit unserem identisch ist und dem reinen Körper der höhere Schmelzpunkt zukommt. Die Gegenwart dieser Verbindung ist wohl auf die Flüchtigkeit des Oxydihydrochinolins zurückzuführen, und zu gleicher Zeit wird durch diesen Befund erklärt, woher das im vorhergehenden Versuche auftretende Chinolin stammt, denn der Oxydihydrokörper zersetzt sich, wie ich früher für das 5-Nitro-3-Bromchinolin und in der Phenylacridinreihe

¹⁾ Analog der Oxydation und Methylidihydroacridins zu Methylacridon von Pictet und Patry.

nachgewiesen habe, in der Wärme unter Rückbildung von Cyclamin¹⁾. Uebereinstimmend damit fanden wir bei diesen Versuchen unter den Destillationsproducten mit Wasserdämpfen kein Chinolin.

Das angesäuerte und eingedampfte Gemenge von Basen enthält also nur die Salze des Methylchinoliniums, des Methylhydrochinolins und des Methylchinolons. Ein 5-proc. Sodalösung zersetzt nun das erste nicht, und es genügt, die wässrige Lösung damit zu versetzen und mit Benzol auszuschütteln, um nur noch ein Gemenge der beiden Letzteren zu haben, die sofort durch Destillation oder besser durch Pikrinsäure getrennt werden können, mit welcher das Methylchinolon sich nicht vereinigt, während das Methylhydrochinolin ein gut krystallisirbares, in Benzol leicht lösliches Pikrat von Schmp. 145° (unter Schwarzwerden) liefert. In Aether ist es unlöslich und entwickelt beim Kochen damit den stechenden Geruch der Base; in heissem Alkohol ist es leicht löslich, an der Luft färbt es sich bald schwarz. Auf diese Löslichkeitsverhältnisse gestützt, gelingt es auch bei Gegenwart von Chinolin, dessen Pikrat in Benzol ebenso wie das des Methylchinoliniums unlöslich sind, die Trennung der vier Basen durchzuführen. Näheres über die Hydrobase, ihre Oxydation und Reductionsproducte hoffen wir demnächst berichten zu können.

In dem Wasserdampfdestillate treten mitunter in kleinen Mengen weisse Körper auf, die selbst in heisser, 18-procentiger Salzsäure unlöslich und in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Ein derartiges Product färbt sich an der Luft allmählich rosa und braun, giebt mit Chromsäure rothe Färbungen, beginnt bei 80° zu sintern und ist bei 180° flüssig. Um über seine empirische Zusammensetzung Aufschluss zu erlangen, haben wir es verbrannt.

0.1077 g Sbst.: 0.3165 g CO₂, 0.0752 g H₂O. — 0.0700 g Sbst.: 0.2050 g CO₂, 0.0482 g H₂O.

C₁₀H₁₁N (Methylhydrochinolin). Ber. C 82.7, H 7.58.
Gef. » 80.15, 79.87, » 7.75, 7.65.

Die Analyse deutet auf ein sauerstoffhaltiges Umwandlungsproduct des Methylhydrochinolins hin. Körper von sehr ähnlichen Eigen-

¹⁾ Destillirt man das Oel, welches beim Fällen in der Kälte von concentrirter Jodmethylatlösung mit mehrfachem Ueberschuss von 10-proc. Natronlauge, Ausschütteln nach 24 Stdn. mit Benzol, Trocknen und Abtreiben des Benzols, zurückbleibt, so tritt etwas über 100° Reaction unter Entwicklung von Wasserdämpfen ein, und die bis 270° destillirenden Fractionen enthalten hauptsächlich Chinolin; dann folgt Chinolon und über 360° noch eine erhebliche Menge hochmolekularer Basen. Dies zeigt, dass in der Benzollösung noch ein grosser Theil Carbinol vorhanden war. Diese Versuche stimmen mit früher von Bernthsen unter ähnlichen Umständen erhaltenen Resultaten überein.

schaften hinterblieben auch, wenn man die Fällung von Chinolinjodmethylatlösungen mit schwacher Natronlauge nach einigen Tagen in Säuren löste. Die 4 Analysen-Präparate enthielten ebenfalls in Säuren unlösliche Substanzen.

In der Natronlauge von der Destillation mit Wasserdämpfen findet sich reichlich Methylchinolon gelöst, während der unlösliche Theil sich zu einem feinen Pulver am Boden des Kolbens abgesetzt hat. Dasselbe stellt mikroskopische, gleich grosse, durchsichtig gelbe Harzkügelchen dar, die mit einer dünnen Oxydationsschicht eines rothen Farbstoffes überdeckt sind. Die Lösung in concentrirter Salzsäure lässt mit Wasser reichlich unlösliche Producte ausfallen. Das Methylchinolon konnte bei unserem Versuche in einer Menge von 20 pCt. des angewandten Jodmethylats nachgewiesen werden, während das Dihydrochinolon in bedeutend kleineren Mengen zu constatiren war; es musste also in diesem Körper ein Gemisch von Reductionsproducten vermuthet werden. Die Analyse dieses Gemisches giebt Zahlen, die auf Gemenge von Carbinolbase und Hydromethylchinolin oder weiteren Umwandlungsproducten derselben ebenso gut stimmt, wie natürlich auch auf La Coste's Oxydformel.

$C_{20}H_{20}N_2O$. Ber. C 78.96, H 6.57.
Gef. » 79.45, 79.04, » 6.64, 6.59.

Genf, Universitätslaboratorium.

236. Ludwik Garbowski: Anwendung höherwerthiger Phenole, Phenolsäuren, Aldehyde und Phenolaldehyde zur Herstellung der Hydrosole von Gold, Platin und Silber.

[Landwirthschaftliche Versuchsstation Dublany bei Lemberg.]

(Eingegangen am 8. April 1903.)

Vor Kurzem wurde eine »Methode zur Herstellung colloïdaler Metalllösungen«¹⁾ mittels zwei- und drei-werthiger Phenole beschrieben. Da ich eine beiläufige Beobachtung gemacht habe, dass Tannin gegen Gold sich ebenfalls als Colloïdator verhält, so stellte ich mehrere Versuche mit einigen organischen Verbindungen an, um sie einerseits auf die Eigenschaft der Hydrosolbildung zu prüfen, andererseits den Einfluss verschiedener Atomgruppen auf die genannte Eigenschaft zu erkennen.

Was die allgemeinen Schlüsse anbetrifft, welche sich in Bezug auf das Verhalten der Salzlösungen von Gold, Platin und Silber gegen

¹⁾ Ferd. Heurich, diese Berichte 36, 609 [1903].