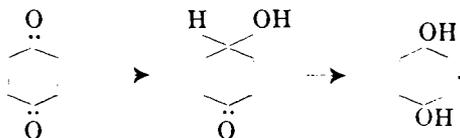


Auch für die Chinone im engeren Sinne, das Benzochinon, Naphtochinon etc., ist die Möglichkeit des Vorhandenseins eines asymmetrischen primären Reductionsproductes nicht ausgeschlossen.



Allerdings hat man derartige Gebilde noch nicht gefasst, da sie sich offenbar rasch in die symmetrischen Isomeren umlagern. In ihren Derivaten sind sie jedoch z. Th. beständig, wie die Körperklasse der Chinole ¹⁾ beweist, welche als Abkömmlinge des asymmetrischen Hydrochinons aufzufassen sind.

Freiburg i. B.

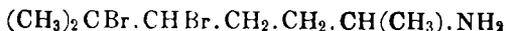
497. O. Wallach: Ueber cyclische Basen aus Methylheptonon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 7. August 1905.)

Mit Bezugnahme auf die im letzten Heft dieser Berichte erschienene Abhandlung von Lipp und Widmann²⁾, in welcher die Aufspaltbarkeit des Tetrahydropicolins beim Benzoyliren u. s. w. besprochen und auf die Lage der Kohlenstoffdoppelbindung zum Stickstoffatom zurückgeführt wird, möchte ich darauf hinweisen, dass ich vor einiger Zeit eine synthetisch aus Methylheptonon dargestellte Base beschrieben habe³⁾, welche ein durchaus analoges Verhalten wie die von den Genannten untersuchten Basen zeigt.

Die l. c. beschriebene Base entsteht, wenn man eine saure Lösung von Methylheptenylamin (gewonnen durch Reduction von Methylheptononoxim) mit 1 Mol. Brom versetzt und das Product, in welchem die Verbindung



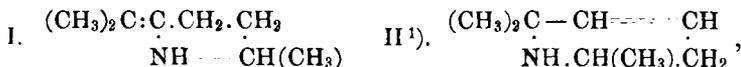
enthalten ist, eindampft.

¹⁾ Vgl. das Kapitel Chinole in Meyer-Jacobson's Lehrbuch Bd. II, 835.

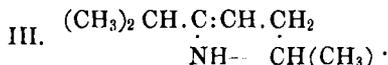
²⁾ Diese Berichte 38, 2471 [1905].

³⁾ Ann. d. Chem. 309, 28 [1899]; 319, 104 [1901].

Für die dabei unter Ringschluss sich bildende neue Base $C_8H_{15}N$ kamen zunächst folgende Formeln in Betracht:



und durch Bindungsverschiebung könnte, wie l. c. auch schon angedeutet ist, aus I auch entstehen:



Als charakteristisch für die Base $C_8H_{15}N$ wurde ermittelt: dass sie bei Behandlung mit salpetriger Säure unter Ringsprengung in ein mit dem Methylhepton isomeres Keton $C_8H_{14}O$ übergeht; dass eine entsprechende Ringsprengung unter Eliminierung des Stickstoffs beim Alkyliren eintritt; dass beim Benzoyliren ausser Benzoyl ein Molekül Wasser aufgenommen wird; dass sich Benzaldehyd einfach an die Base addiren lässt.

Die Interpretation, welche ich hinsichtlich des Verhaltens der Base $C_8H_{15}N$ und der Constitution des aus ihr entstehenden Ketons [wahrscheinlich: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}:\text{CO}:\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_3$] seiner Zeit gab, hat in der Hauptsache jedenfalls das Richtige getroffen. Nur das Argument, welches ich gegen Formel II glaubte geltend machen zu dürfen, nämlich »dass die Pyridinringsysteme so fest gefügt sind, dass ihre Aufsprengung durch salpetrige Säure in der Kälte zu einem Fettketon nicht anzunehmen sei«, muss jetzt eine Einschränkung erfahren, nachdem einerseits durch die Versuche von Lipp und Widmann, andererseits durch die in letzter Zeit im hiesigen chemischen Institut ausgeführten (in diesem Heft der »Berichte« zur Veröffentlichung gelangenden Untersuchungen von v. Braun und Steindorff über das Conicein die leichte Spaltbarkeit gewisser hydrirter Pyridinringe mit benachbart zum Stickstoff liegender Aethylenbindung bewiesen worden ist.

Nichts destoweniger bleibt Formel II für die Base $C_8H_{15}N$ ziemlich ausgeschlossen, weil sie die Ringsprengung nicht gut zu deuten erlaubt, und ferner, weil bei intramolekularer Alkylierung die Entstehung von Pyrrolidinringen bevorzugt zu werden pflegt. Man wird also nur zwischen den Formeln I und III schwanken können, die bei der Ringsprengung durch salpetrige Säure zu demselben Keton oben angegebener Constitution führen. Beide Formeln weisen nun im Pyrrolidinring eine entsprechende Lage der Kohlenstoffdoppelbindung zum Stickstoffatom auf, wie sie im Pyridinring bei den von Lipp

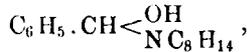
¹⁾ Bezüglich der Stelle der Doppelbindung in II ist l. c. ein Druckfehler stehen geblieben, der, nebst anderen, schon Ann. d. Chem. 320, 345 berichtigt ist.

und von v. Braun untersuchten Basen vorliegt. Damit correspondirt das analoge Verhalten. Auch dass die von der Base $C_8H_{15}N$ abgeleitete Benzoylverbindung $C_{15}H_{21}NO_2$ keine Ringverbindung mehr ist, darf als höchst wahrscheinlich bezeichnet werden.

Einer Analogie ermangelte bisher das Verhalten der Base $C_8H_{15}N$ gegen Benzaldehyd. Man könnte geneigt sein, auch bei Entstehung dieser nach der Gleichung



entstandenen, gut krystallisirenden Verbindung das Eintreten einer Ringsprengung anzunehmen, und in ihr eine benzoylirte Fettbase oder ein offenes Amidoketon zu suchen. Das Verhalten der Verbindung, welche bei längerem Aufbewahren in die Componenten zerfällt, spricht aber mehr dafür, dass man es mit einem Benzylhydrat,



zu thun hat, also mit einer Verbindung von ähnlichem Typus, wie solche unter Anwendung von Formaldehyd und secundären Basen u. a. von Henry¹⁾ und von Sachs²⁾ erhalten wurden.

Ich möchte nun die Gelegenheit benutzen, um an dieser Stelle einige weitere Versuche kurz mitzutheilen, die ich schon vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. Petros Rhoussopoulos durchgeführt habe³⁾.

Indem wir nämlich an das Methylheptenylamin 2 Mol. Bromwasserstoff oder 2 Mol. Salzsäure addirten und die entstandene Verbindung der trocknen Destillation unterwarfen, erhielten wir, neben einem sehr schnell Sauerstoff absorbirenden Kohlenwasserstoff C_8H_{14} (Siedepunkt um 130°), eine mit Coniin isomere Base $C_8H_{15}:NH$ von folgenden Eigenschaften:

Sdp. $150-151^{\circ}$, $d = 0.823$, $n_D = 1.4398$ bei 20° . Das luftbeständige Chlorhydrat, $C_8H_{17}N.HCl$, schmilzt bei $218-220^{\circ}$, das Chlorplatinat bei $221-223^{\circ}$.

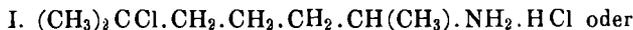
Bei der erschöpfenden Methylierung entsteht aus der Base leicht ein quaternäres Jodid, welches sich durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gut reinigen lässt, bei $242-243^{\circ}$ schmilzt und die Zusammensetzung $C_8H_{16}N(CH_3)_2J$ besitzt, woraus die secundäre Natur der neuen Base folgt. Dementsprechend lässt sich aus ihr eine Nitrosoverbindung $C_8H_{16}N.NO$ herstellen, welche unter 10 mm Druck bei 114° siedet, ferner ein Sulfonamid, $C_8H_{16}N.SO_2.C_6H_5$, vom Schmp. $76-78^{\circ}$.

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 13, 158.

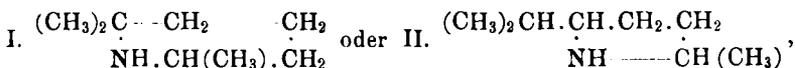
²⁾ Diese Berichte 31, 3230 [1898].

³⁾ Kurz mitgetheilt Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Juli 1903.

Je nachdem man für das als Ausgangsmaterial dienende Bichlorhydrat des Methylheptenylamins, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{NH}_2$, die Formel



annimmt, kommt man für die secundäre Base $\text{C}_8\text{H}_{16}:\text{NH}$ zu den Formeln:



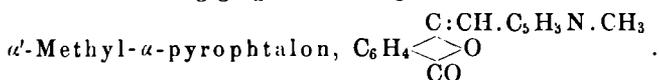
von denen II die grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat, u. a., weil auch bei dieser Ringschliessung die Bildung des Pyrrolidinderivates mehr zu erwarten ist.

Ob die beiden, oben formulirten Hydrochloradditionsproducte des Methylheptenylamins isolirbar sind, mag dahingestellt bleiben. Vielleicht können sie bei höherer Temperatur in einander übergehen, und in diesem Fall wäre die Annahme zulässig, dass nur aus II die cyclische Base sich bildet, während aus I der gleichzeitig entstehende Kohlenwasserstoff C_8H_{14} resultirt.

498. A. Scholze: Ueber α' -Methyl- α -pyrophtalon.

[Aus dem landes-technologischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. August 1905.)



Es wurde der von Huber¹⁾ und Gaebelé²⁾ für die Herstellung des Pyrophtalons vorgeschlagene Weg auch hier gewählt.

Ein Mol.-Gew. reines α, α' -Lutidin³⁾ und 2 Mol.-Gew. Phtalsäureanhydrid wurden unter Zugabe einiger Körnchen frisch geschmolzenen Chlorzinks auf dem Graphitbade in einem Kolben am Rückflusskühler 8 Stunden lang auf 170° erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde noch flüssig in einen Mörser gegossen, darin erstarren gelassen und gepulvert.

Durch mehrfaches Auskochen mit Wasser konnte der Rückstand von anhängendem Phtalsäureanhydrid und ungebundenem Lutidin, darauf durch Verreiben mit wenig Aceton von den Schmieren befreit werden.

¹⁾ Diese Berichte 36, 1653 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 36, 3913 [1903].

³⁾ Ahrens, diese Berichte 38, 155 [1905].