

Mol. Ammoniak ärmer, als zu erwarten war. Über die Konstitution dieser Substanz, die außer in Ligroin und Petroläther in allen Lösungsmitteln leicht löslich ist und keine basischen Eigenschaften zeigt, können wir noch nichts angeben.

$C_{16}H_{18}ON_3Cl$ (normales Semicarbazon).

	Ber. C 63.24,	H 5.97,	N 13.8,	Cl 11.7.
$C_{16}H_{18}N_2Cl$	» » 67.00,	» 5.27,	» 9.8,	» 12.4.
	Gef. » 67.02, 66.96,	» 5.20, 5.41,	» 9.7,	» 12.4.

275. Gustav Heller: Über Dihydro-chinaldin-basen.

[Mitteil. aus dem Laboratorium f. angew. Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 10. Juli 1911.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde die Beobachtung angegeben, daß Chinaldin mit Salzsäure und Zinkstaub zu einer Dihydroverbindung reduziert werden kann. Es ist das die erste krystallisierte sauerstofffreie dihydrierte Base der Chinolinreihe. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß das Dihydrochinaldin von Doebner andere Eigenschaften zeigt. Bei näherer Prüfung der Angaben stellte sich Folgendes heraus:

Er schreibt²⁾: »Durch trockne Destillation für sich wird die Hydroglaukoninsäure größtenteils in Dihydrochinaldin und Kohlensäure gespalten . . . die Base siedet bei 245—247°, liefert ein bei etwa 187° schmelzendes Pikrat und ein in rötlichen Nadeln ausfallendes Platinsalz. Es sei hierbei bemerkt, daß das Dihydrochinaldin, über welches bisher keine Mitteilungen vorliegen, am besten durch Erhitzen des Chinaldinchlorhydrats mit Zinkstaub gewonnen werden kann.«

Diese Angaben sind, soweit sie die Darstellung aus Chinaldin betreffen, mangels detaillierter Mitteilungen, nicht recht verständlich. Die wäßrige salzsaure Lösung gibt die beschriebene krystallisierte Base von ganz anderen Eigenschaften und das feste salzsaure Chinaldin war damals noch nicht bekannt, vergl. G. Heller und A. Sourlis³⁾

¹⁾ B. 41, 2695, 2702 [1908].

²⁾ B. 31, 690 [1898].

³⁾ B. 41, 2701 [1908]. Um auch damit den Versuch anzustellen, wurde Chinaldin mit Salzsäure eingedampft und der Rückstand bei 130° getrocknet. Das feste Pulver wurde mit Zinkstaub erhitzt. Es destillierte ein Öl ab, welches mit Äther aufgenommen und mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt wurde. Das ausfallende Pikrat wurde aus Benzol umkrystallisiert und zeigte den Schmelzpunkt des reinen Chinaldinpikrats (191°) und die Mischprobe ergab keine Depression. Nimmt man dazu die Tatsache, daß reines Chinaldin bei 246—247° siedet, so ergibt sich, daß die Doebnersehe Base nichts weiter als etwas verunreinigtes Chinaldin gewesen ist.

In analoger Weise soll sich Dihydro-*p*-methyl-chinaldin durch Erhitzen von Dihydro-*p*-methyl-glaukoninsäure mit Natronkalk¹⁾, sowie durch Destillation des Chlorhydrates des *p*-Methylchinaldins mit Zinkstaub bilden.

Auch hier liegt derselbe Irrtum vor. Die Dihydrobase soll bei 262—264° sieden und intensiven Anisgeruch zeigen. Letzterer ist aber gerade für *p*-Methyl-chinaldin charakteristisch, und dessen Siedepunkt wird zu 266—267° angegeben. Die Angaben über die Dihydrochinaldinbasen von Doebner sind demnach aus der Literatur zu streichen und es bedürfen ebenso die Hydroglaukoninsäuren einer Nachprüfung.

Bezüglich der Eigenschaften der hier beschriebenen Dihydroverbindungen sei auf den experimentellen Teil verwiesen. Es sei nur erwähnt, daß sie alle bimolekular sind und bemerkenswerterweise nicht als Zwischenprodukte der Tetrahydrobasen anzusehen sind, da sie sich in diese nicht überführen lassen, dagegen sind alle zu den Ausgangsbasen zurückoxydierbar.

Über die genauere Struktur ließ sich bisher nichts ermitteln. Einerseits wegen der Bimolekularität, andererseits wegen der chemischen Indifferenz. Es konnte nicht einmal mit Sicherheit festgestellt werden, welche Funktion der Stickstoff in den Basen besitzt. Einerseits ist er nicht mehr tertiär, denn die leichte Verbindungsfähigkeit mit Jodmethyl ist nicht vorhanden, andererseits konnte kein Nitrosamin und keine Acetylverbindung erhalten werden.

Auch die von A. Reißert²⁾ angegebene Methode zur Aufspaltung von Chinolinbasen mit Alkali und Benzoylchlorid versagte beim Dihydrochinaldin und in Pyridinlösung ergab dieses nur in sehr geringer Menge ein Reaktionsprodukt.

Experimenteller Teil (nach Versuchen von Siegmund Schmeja). Dihydro-chinaldin.

Die Base wird am besten in folgender Weise dargestellt. In Portionen von 5—10 g wird ein Teil Chinaldin mit 10 Tln. konzentrierter Salzsäure, 10 Tln. Wasser und überschüssigem Zinkstaub, unter Rückfluß erhitzt, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, was nach ungefähr $\frac{3}{4}$ Stunden der Fall ist; man versetzt dann in der Hitze mit dem gleichen Volumen Wasser und etwas Natriumacetat. Das Dihydrochinaldin scheidet sich beim Erkalten zuweilen zum Teil krystallinisch ab, doch ist die Hauptmenge dem Zinkstaub in Form harziger Klumpen beigemischt. Nebeubei bildet sich etwas Tetra-

¹⁾ B. 33, 678 [1900].

²⁾ B. 38, 1603, 3415 [1905].

hydroverbindung, wie sich aus der charakteristischen blutroten Färbung ergibt, welche die Flüssigkeit mit Oxydationsmitteln gibt. Man saugt den gesamten Niederschlag ab, wäscht gut aus und trocknet vollständig. Das zerriebene Gemenge von Zinkstaub und reduzierter Base wird mit absolutem Alkohol extrahiert, filtriert und aus der hellgelben Lösung das Rohprodukt mit Wasser ausgefällt. Aus reinem Chinaldin erhält man so eine Ausbeute bis 95%. Durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Zusatz von Wasser bis zur Trübung oder durch Krystallisation aus Ligroin wird die Base in der Regel rein vom Schmp. 178° erhalten.

Präparate, die aus nicht ganz einwandfreiem Chinaldin dargestellt sind, lassen sich meist noch durch das salzsaure Salz reinigen.

(Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und weitere Eigenschaften siehe B. 41, 2702 [1908].)

Salzsaures Dihydro-chinaldin.

Die Base löst sich in verdünnter Salzsäure nicht, nur langsam in konzentrierter, leichter beim Erwärmen, und diese Lösung wird durch Quecksilberchlorid gefällt. Löst man die Dihydroverbindung in wenig Alkohol oder Eisessig und gibt die Lösung zu der doppelten Menge erwärmter Salzsäure, so scheiden sich glänzende Krystallnadeln aus, die nach dem Abnutschen und Trocknen sich von 210° ab bräunen und gegen 250° unter Zersetzung schmelzen.

0.1526 g Sbst.: 0.1241 g AgCl.

$C_{10}H_{11}N.HCl$. Ber. Cl 19.53. Gef. Cl 19.63.

Mit Wasser dissoziiert die Verbindung; infolgedessen wird durch Zufügen von wenig Wasser zu der mit Alkohol, Eisessig oder Aceton erhitzten Substanz die Lösung erleichtert; gibt man dann Natriumacetatlösung zu, so scheidet sich beim Erkalten das freie Dihydrochinaldin in großer Reinheit ab.

Schwefelsaures Dihydrochinaldin. Das Salz wird in analoger Weise dargestellt und bildet glänzende, naphtholähnliche Blättchen, die sich gegen 210° bräunen und um 240° zersetzen.

0.1554 g Sbst.: 0.0952 g $BaSO_4$.

$(C_{10}H_{11}N)_2H_2SO_4$. Ber. S 8.26. Gef. S 8.41.

Oxydation des Dihydrochinaldins zu Chinaldin.

Die Oxydation erfolgt bei längerem Stehen schon in geringer Menge durch die Wirkung des Luftsauerstoffs, so daß die Präparate sich allmählich bräunen und nach Chinaldin riechen. Etwas stärker wird der Geruch durch Destillation, wobei aber die Hydrobase größtenteils unzersetzt gegen 330° übergeht.

Oxydation mittels Quecksilberoxyd. 1 Tl. Dihydrochinaldin wird mit der achtfachen Menge Camol und 5 Tln. gelben Quecksilberoxyds mehrere

Stunden auf dem Sandbade rückfließend erhitzt, wobei deutliche Spiegelbildung eintritt. Man filtriert ab und schüttelt mit Salzsäure aus. Nach dem Alkalisieren läßt sich das gebildete Chinaldin in einer Ausbeute von 42 % des angewandten Dihydrokörpers mit Wasserdampf abtreiben; es wurde durch das Pikrat und Bichromat identifiziert.

Oxydation mit Chromsäure. Glatter noch gestaltete sich die Oxydation, als 0.5 g Dihydrochinaldin in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und eine gleiche Menge Wasser, sowie 1.5 g Chromtrioxyd zugegeben wurde. Man erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade, wobei nur anfänglich schwache Gasentwicklung auftritt, gibt dann noch etwas Wasser zu und läßt erkalten, worauf sich Chinaldinchromat allmählich in langen Nadeln abscheidet.

Bemerkenswerterweise läßt sich Dihydrochinaldin nicht zur Tetrahydrobase weiter reduzieren. So wurde die Verbindung mit Salzsäure und Zinnchlorür längere Zeit rückfließend erhitzt, ohne daß eine Veränderung bemerkbar wurde; auch nach dem mehrstündigen Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor ließ sich in der verdünnten Lösung mit Eisenchlorid keine Tetrahydrobase nachweisen, doch schien eine andere Reaktion eingetreten zu sein.

Dihydrochinaldin zeigt auch, ähnlich dem Chinaldin, Neigung zur Kondensation mit Chloralhydrat, Formaldehyd, sowie Phthalsäureanhydrid, doch konnten in keinem Falle kristallisierte Derivate erhalten werden.

Die Hydrobase gab keine Nitroverbindung, als 0.5 g in wenig Alkohol gelöst und unter Kühlung etwas Amylnitrit und alkoholische Salzsäure zugegeben wurde. Das sich allmählich abscheidende Kristallpulver war das Hydrochlorid der Base.

Ferner gab Jodmethyl bis 150° kein Additionsprodukt, aber auch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat blieb die Base unverändert und konnte unverändert zurückgewonnen werden; ebenso trat keine Reaktion ein, als sie mit verdünnter Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt wurde. Als aber 1 Tl. Hydrobase in 8 Tln. Pyridin mit 2 Tln. Benzoylchlorid vorsichtig versetzt wurde, zeigte sich bei der Aufarbeitung, daß ein geringer Teil des Produkts in Ligroin sehr schwer löslich war. Eine weitere Untersuchung steht noch aus.

Einwirkung von Brom auf Dihydrochinaldin.

1 g Dihydrochinaldin wird in 6 Tln. Chloroform gelöst und allmählich Brom im gleichen Solvens zugegeben, wobei unter Erwärmen und Bromwasserstoffentwicklung sich eine farblose Substanz abscheidet. Unter Verreiben wird so lange Bromlösung zugesetzt, bis die Flüssigkeit die gelbe Färbung beibehält. Man erwärmt dann noch eine Zeit lang, saugt ab und wäscht mit Chloroform aus. Das getrocknete

Bromderivat wird dann mit wenig Alkohol fein verrührt und nochmals abgesogen. Nunmehr läßt sich das feine Pulver aus siedendem Toluol krystallisieren und scheidet sich dann in glänzenden, farblosen Nadeln ab. Ausbeute bis 75 % der Theorie. Von anderen Lösungsmitteln wird die Substanz nur sehr schwer aufgenommen. Läßt man die Bromierung in einem anderen Lösungsmittel vor sich gehen, Eisessig oder Alkohol, so gestaltet sich die nachherige Reinigung schwieriger.

Der Analyse nach muß die Substanz als Dibrom-dihydrochinaldin angesprochen werden. Bei der Molekulargewichtsbestimmung ergab sich für die Benzollösung keine merkliche Siedepunkterhöhung, so daß die Verbindung entweder polymerisiert ist oder eine kolloidale Lösung vorliegen muß.

Von alkoholischer Kalilauge wird das Produkt auch bei längerem Kochen nicht angegriffen; auch gegen Reduktionsmittel erwies die Substanz sich sehr resistent, so daß vielleicht das Brom in den Benzolkern eingetreten ist. Sie wird von rauchender Salzsäure nicht gelöst. Bei dem Versuch, die Substanz durch mehrstündiges Erhitzen in Cumollösung mit Quecksilberoxyd zu Dibromchinaldin zu oxydieren, zeigte sich, daß sie unverändert blieb, daß aber eine geringe Verunreinigung weggenommen wurde, denn der vorher bei 214° anscheinend konstante Schmelzpunkt (konstant wegen des eigentümlichen plötzlichen Schmelzens) stieg nun auf 242° (unter Dunkelfärbung).

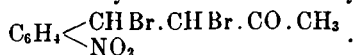
0.1930 g Sbst.: 0.2810 g CO₂, 0.0568 g H₂O. — 0.2060 g Sbst.: 0.2999 g CO₂, 0.0609 g H₂O. — 0.1536 g Sbst.: 6.55 ccm N (19°, 744 mm). — 0.1943 g Sbst.: 0.2426 g AgBr.

C₁₀H₉NBr₂. Ber. C 39.62, H 2.97, N 4.63, Br 52.80.
Gef. » 39.71, 39.71, » 3.27, 3.30, » 4.80, » 53.14.

Die Substanz wird von Jodmethyl bei 100° nicht gelöst und erst bei 160° tiefgreifend verändert.

Ein Versuch, die Verbindung durch die folgende Synthese herzustellen, verlief negativ.

o-Nitro-cinnamyl-dibromid-methylketon,



0.95 g *o*-Nitro-cinnamyl-methylketon¹⁾ in Eisessig wurden allmählich mit Brom im gleichen Lösungsmittel versetzt, bis eine schwach gelbe Färbung bestehen blieb, und dann die Substanz durch Zusatz von Wasser ausgeschieden. Zur Reinigung wurde sie zunächst aus Alkohol durch Zusatz von Wasser umkrystallisiert und dann aus

¹⁾ Dargestellt nach A. Baeyer und V. Drowsen, B. 15, 2858 [1882].

heißem Ligroin, wobei farblose Nadeln vom Schmp. 102° sich bildeten. Die Verbindung ist in organischen Solventien leicht löslich.

0.4354 g Sbst.: 15.4 ccm N (19° , 750 mm). — 0.1810 g Sbst.: 0.1925 g AgBr.

$C_{10}H_9O_3NBr_2$. Ber. N 3.99, Br 45.58.

Gef. » 4.00, » 45.27.

Die Reduktion ließ sich mit Zinkstaub und Eisessig oder alkoholisch wäßriger Salzsäure durchführen, doch erwies sich die erhaltene Base als bromfreies Chinaldin, neben etwas Tetrahydrochinaldin.

Reduktion von *o*-Toluchinaldin.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials aus *o*-Toluidin und Paraldehyd geschah nach Doebner und v. Miller¹⁾, wobei darauf zu achten ist, daß im Anfang langsam erwärmt wird. Es wurden so aus 50 g Toluidin bis 60 g Rohbase erhalten, die durch Fraktionieren gereinigt wurde.

Bei der Reduktion wurden dieselben Verhältnisse eingehalten, wie beim Chinaldin. Es entstand ebenfalls etwas Tetrahydrobase, während als Hauptprodukt sich die Dihydroverbindung in Form eines weißen, krystallinischen Niederschlages in einer Ausbeute bis 85 % abschied. Nach gutem Auswaschen und Trocknen wird die Substanz durch nicht zu kurzes Auskochen mit absolutem Alkohol vom Zinkstaub befreit, worauf sie sich beim Erkalten ausscheidet. Durch erneutes Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel werden farblose Nadeln vom Schmp. 216 — 217° erhalten. Die Verbindung ist nur in Ligroin schwer löslich und besitzt keine basischen Eigenschaften; sie gab kein Pikrat und selbst beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung und Zufügen von Äther keine Abscheidung.

0.2966 g Sbst.: 0.8970 g CO_2 , 0.2191 g H_2O . — 0.2223 g Sbst.: 17.3 ccm N (19° , 750 mm).

$(C_{11}H_{13}N)_2$. Ber. C 83.02, H 8.18, N 8.80.

Gef. » 82.48, » 8.21, » 8.82.

Molekulargewichtsbestimmung. 0.1250 g Sbst. in 17.7 g Benzol gaben eine Depression von 0.135° , 0.2350 g von 0.243° , 0.3727 g von 0.369° .

Mol.-Gew. Ber. 318. Gef. 267, 279, 291.

Das *o*-Tolu-dihydro-chinaldin ist demnach auch dimolekular.

Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in Cumollösung wurden 35 % an *o*-Toluchinaldin erhalten, welches durch das Pikrat identifiziert wurde. Auch mit Essigsäure und Chromtrioxyd ist die Oxydation in der oben beschriebenen Weise durchführbar, wobei 43 % der Theorie an Base erhalten wurden.

¹⁾ B. 16, 2469 [1883]; 23, 2259 [1890].

Einwirkung von Brom auf *o*-Tolu-dihydro-chinaldin.

Läßt man Brom auf die Lösung der Substanz in Chloroform oder Benzol bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so entsteht ein durch große Schwerlöslichkeit ausgezeichnetes Produkt, welches sich nicht umkrystallisieren ließ, infolgedessen nicht ganz einheitlich war und unscharf zwischen 240° und 250° schmolz. Der Analyse zufolge sind 2 Atome Brom in das Molekül eingetreten.

Wird zur Lösung der Verbindung in heißem Alkohol oder Eisessig die doppelte Menge Brom bis zur bleibenden Färbung zufließen gelassen und noch einige Zeit erhitzt, so erfolgt lebhaft Bromwasserstoffentwicklung und beim Erkalten scheiden sich glänzende Krystallblättchen ab. Die Substanz löst sich im allgemeinen schwer, etwas besser in heißem Benzol und Eisessig, sowie in Schwefelkohlenstoff und wird aus diesem Solvens nach dem Konzentrieren durch Zusatz von Ligroin in schwefelgelben, verwachsenen Krystallen vom Schmp. 171—172° erhalten. Von alkoholischer Kalilauge wird die Verbindung nur sehr langsam angegriffen. Ob sie als Tetrabrom-*o*-tolu-dihydro-chinaldin anzusehen ist, oder weniger Wasserstoff enthält, kann durch die Analyse nicht entschieden werden.

0.1584 g Sbst.: 4.3 ccm N (16°, 746 mm). — 0.1061 g Sbst.: 0.1681 g AgBr.

$C_{11}H_9NBr_4$. Ber. N 2.96, Br 67.35.

Gef. » 3.12, » 67.42.

Nimmt man die Bromierung in etwas verdünnterer Lösung vor, so bleibt im Alkohol eine Substanz gelöst, die durch Wasser fällbar ist, aus Alkohol krystallisiert, bei 121—122° schmilzt und ein Tribromderivat darstellt.

0.1066 g Sbst.: 0.1513 g AgBr.

$C_{11}H_{10}NBr_3$. Ber. Br 60.60. Gef. Br 60.40.

Reduktion des *p*-Tolu-chinaldins.

Die Darstellung der Base erfolgte nach Doebner und Miller¹⁾, und sie wurde in krystallisiertem Zustande verwandt. Die Reduktion wurde mit Mengen von 10 g durchgeführt, wobei man einen Erlenmeyer-Kolben von mindestens 300 ccm zu wählen hat. Man übersättigt zweckmäßig mit Natronlauge und destilliert mit Wasserdampf. Der Rückstand wird nach dem Erkalten abgesogen und getrocknet. Man extrahiert mit 35 g und dann nochmals mit 15 g absolutem Alkohol, läßt auf ca. 60° abkühlen und scheidet durch Zusatz von Wasser die krystallinische Dihydroverbindung aus. (Etwas Tetrahydroverbindung entsteht auch hier.) Die Verbindung löst sich mit Ausnahme

¹⁾ B. 16, 2470 [1883]; vergl. Jacobsen u. Reimer, B. 16, 2603 [1883].

von Ligroin leicht, läßt sich aber durch Krystallisation nicht weiter reinigen und schmilzt von ca. 80—105°; es ist zur Läuterung der Umweg über ein Salz notwendig. Auch hier ist der Basencharakter nur schwach.

Das Hydrochlorid, wie oben dargestellt, bildet weiße Krystallnadeln, die sich gegen 205° bräunen und bei weiterem Erhitzen nicht scharf schmelzen.

0.1642 g Subst.: 0.1222 g AgCl.

$C_{11}H_{13}N.HCl$. Ber. Cl 18.23. Gef. Cl 18.40.

Das bromwasserstoffsäure Salz bildet glänzende Nadeln, die sich gegen 215° bräunen und gegen 260° schmelzen. Das schwefelsäure Salz krystallisiert in Blättchen, welche gegen 206° braun werden und um 220° unter Zersetzung schmelzen.

0.1231 g Subst.: 0.0679 g $BaSO_4$.

$(C_{11}H_{13}N)_2H_2SO_4$. Ber. S 7.74. Gef. S 7.57.

Aus den Salzen läßt sich die Base, wie vorhin, in Freiheit setzen; sie bedarf eventuell einer nochmaligen Überführung in ein Salz, bevor die Konstanz des Schmp. 143° erreicht wird.

0.0626 g Subst.: 4.95 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{11}H_{13}N$. Ber. N 8.80. Gef. N 8.90.

0.1342 g Subst. in 19.4 g Benzol gaben eine Depression von 0.101°, 0.2443 g von 0.187°, 0.4152 g von 0.332°.

Mol.-Gew. Ber. 318. Gef. 341, 336, 321.

Die Base ist also ebenfalls dimolekular.

Durch Quecksilberoxyd ließ sich die Dihydroverbindung zu 36%, durch Chromsäure zu 65% in das durch seinen Anisgeruch und das Pikrat charakterisierte *p*-Toluchinaldin zurückverwandeln.

Die Substanz konnte durch längeres Erhitzen mit der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure und Zinnfolie nicht zum Tetrahydrokörper reduziert werden.

Das Verhalten gegen Brom ist analog dem des *o*-Tolu-hydrochinaldins. In Chloroform entsteht ein sehr schwer lösliches Produkt, in heißem Eisessig vorwiegend ein Tetrabromderivat, welches durch Lösen in Chloroform und Zusatz von Ligroin gereinigt wurde, wobei schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 172° erhalten wurden.

0.1076 g Subst.: 0.1689 g AgBr.

$C_{11}H_9NBr_4$. Ber. Br 67.35. Gef. Br 66.80.

Reduktion des *m*-Tolu-chinaldins.

Die in krystallisiertem Zustande zur Verwendung gelangte Base¹⁾ wurde den gleichen Versuchen unterworfen, wobei keine bemerkens-

¹⁾ Dargestellt nach Doebner und Miller, B. 16, 2471 [1883]; Rist, B. 23, 3483 [1890].

werten Abweichungen auftraten. Tetrahydrobase bildete sich anscheinend auch nicht in Spuren und die Dihydroverbindung blieb amorph und konnte wegen zu geringer Basizität nicht in ein Salz übergeführt werden. Sie wurde deshalb nicht näher untersucht; aber es wurde konstatiert, daß sie sich mit Quecksilberoxyd zurückoxydieren ließ.

Reduktion von Chinolin.

Die Reduktion¹⁾ erfolgt hier außerordentlich leicht und schon bei Zimmertemperatur, wie bekannt, wenn man 1 Tl. Base mit 10 Tln. konzentrierter Salzsäure, der gleichen Menge Wasser und überschüssigem Zinkstaub 2—3 Tage stehen läßt und ab und zu umschüttelt. Es bildet sich auch etwas Tetrahydroverbindung. Man alkalisiert, destilliert mit Wasserdampf, saugt den Rückstand ab, trocknet und zieht mit Methylalkohol aus; durch Einengen oder Ausfällen mit Wasser erhält man die amorphe Substanz, die von ungefähr 60—100° schmilzt. Extrahiert man mit Äthylalkohol, so erhält man ein höher schmelzendes, aber gelbes Produkt, welches weiter polymerisiert zu sein scheint. Die Reinigung durch ein Salz gelang in keinem Falle.

Reduktion von *o*-Methyl-chinolin.

Die nach Skraup²⁾ dargestellte Base wurde nach der früheren Vorschrift durch Erhitzen unter Rückfluß reduziert. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung wird mit Wasser und Natriumacetat versetzt, abgesogen und die getrocknete Masse mit Methylalkohol ausgezogen, durch Wasser läßt sich die reduzierte Verbindung ausfällen. Sie ist basischer als die Dihydro-tolu-chinaldine und muß durch ein Salz gereinigt werden.

Salzsaures *o*-Tolu-dihydro-chinolin scheidet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die konzentrierte absolut alkoholische Lösung der Base aus und schmilzt gegen 278°.

0.1470 g Sbst.: 0.1148 g AgCl.

$C_{10}H_{11}N.HCl$. Ber. Cl 19.53. Gef. Cl 19.31.

Im Gegensatz zu den obigen Basen fällt das *o*-Tolu-dihydro-chinaldin bei Zugabe von Wasser zu den Lösungen in Alkohol, Aceton oder Eisessig nicht aus, sondern erst auf Zugabe von Natriumacetat. Die eventuell nochmals durch das Salz gereinigte Base schmilzt bei 144°.

0.2136 g Sbst.: 18.8 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{10}H_{11}N$. Ber. N 9.65. Gef. N 9.89.

¹⁾ Vergl. Königs, B. 12, 101, 252 [1879]; 14, 99 [1881]. Wyszynegradsky, B. 12, 1481 [1879]. Hoffmann, B. 16, 728 [1883]. Ahrens, Z. El. Ch. 2, 577. Oechsner, J. 1882, 1079. Vincenti, G. 24, II, 97.

²⁾ M. 2, 153.

Die Rückoxydation mit Quecksilberoxyd ist leicht mit 40% Ausbeute ausführbar, dagegen nicht mittels Chromtrioxyd.

Reduktion von *p*-Tolu-chinolin.

Die Darstellung der Base geschah nach Skraup¹⁾ und die Reduktion wurde nach der beim Chinolin beschriebenen Methode durchgeführt. Auch hier ist zu beobachten, daß bei der Extraktion mit Äthylalkohol ein gelbes, höher schmelzendes Produkt erhalten wird, während mit Methylalkohol ein farbloses Dihydroderivat resultiert, allerdings schmilzt dasselbe nicht scharf von etwa 60–105° und läßt sich auch, da wegen schwacher Basizität die Isolierung von Salzen nicht gelang, nicht weiter reinigen.

Um über die Art der Uneinheitlichkeit einen Anhalt zu bekommen, haben wir das wiederholt mit Methylalkohol und Wasser umgelöste Präparat Molekulargewichtsbestimmungen unterworfen und fanden dabei für die dimolekulare Beschaffenheit stimmende Zahlen. Es liegt also jedenfalls nicht ein teilweise höher polymerisiertes Präparat vor, sondern eine Isomerie in der Art der Reduktion oder der Verkettung zum Doppelmolekül.

0.1844 g Sbst. in 13.9 g Aceton gaben eine Siedepunkterhöhung von 0.074°, 0.3039 g von 0.125°, 0.4052 g von 0.170°.

Mol.-Gew. Ber. 290. Gef. 306, 317, 293.

0.208 g Sbst. in 19.9 g Benzol haben eine Depression von 0.182°, 0.4929 g von 0.409°.

Mol.-Gew. Gef. 290, 302.

Die Oxydation zu *p*-Tolu-chinolin mit Quecksilberoxyd gelang mit 50% Ausbeute, mit Chromsäure aber nicht.

276. H. Thoms und W. Siebeling: Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylgallussäure und deren Methyl-ester und über die Konstitution des Antiarols.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Juli 1911.)

H. Schiffer²⁾ hat im Hantzschschen Institut in Zürich die Einwirkung der Salpetersäure auf Derivate der Gallussäure und des Pyrogallols studiert. Wir haben ähnliche Versuche neuerdings von dem Gesichtspunkte aus aufgenommen, um festzustellen, ob Salpetersäure unter gewissen Bedingungen Methoxygruppen der Trimethylgallussäure zu beseitigen vermag.

¹⁾ Vergl. Fußnote 2, S. 2114.

²⁾ B. 25, 721 [1892].