

unveränderter Substanz befreit und aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Der Vergleich der Eigenschaften und die Analyse erwiesen die Identität mit Carbostyryl.

0.1500 g Sbst.: 0.4083 g CO₂, 0.0658 g H₂O. — 0.1101 g Sbst.: 9.2 ccm N (18.5°, 750 mm).

C₉H₇ON. Ber. C 74.45, H 4.86, N 9.66.

Gef. » 74.24, » 4.91, » 9.46.

411. Gustav Heller: Über Dihydro-chinaldin-Basen. II.

[Mitteilung aus dem Laborat. für angew. Chemie der Univers. Leipzig.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1914.)

Es hat sich gezeigt, daß die Reihe der Dihydro-chinaldin-Basen, welche durch Reduktion von Chinaldin und Homologen mit Zink und Salzsäure¹⁾ entstehen und sämtlich bimolekular sind, dadurch erweitert werden kann, daß man die Chloralkylate der Basen der Wasserstoffzufuhr unterwirft. Die Jodalkylate geben, auch bei Gegenwart von Chlornatrium, selten reine und halogenfreie Produkte, und man ist in der Regel gezwungen, die Pseudobase auszufällen und in Salzsäure zu lösen. Es entstehen meist mehrere Hydroverbindungen neben einander, von denen immer nur je eine, diese aber sehr leicht kristallisiert und durch Abspaltung von Halogen und Addition eines Wasserstoffatoms gebildet ist.

Die Substanzen sind auch bimolekular, schwach, aber etwas stärker basisch als die Reduktionsprodukte der tertiären Basen und nicht leicht oxydierbar; von Reduktionsmitteln, selbst Natrium und Alkohol, werden sie nicht angegriffen.

Erwähnt sei noch, daß sauerstoffhaltige Basen, wie Carbostyryl und α -Oxy-lepidin, sowie Carbonsäuren, wie Chinaldinsäure und α -Methyl-cinchoninsäure, von Zinkstaub und Salzsäure nicht verändert werden, ebensowenig Isochinolin.

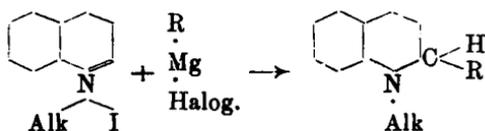
Die Tatsache, daß die bimolekularen *N*-Alkyl-dihydrobasen sich ganz so verhalten, wie die nicht alkylierten Substanzen, deutet darauf hin, daß diese sekundärer Natur sind, wofür auch die Nichtadditionsfähigkeit von Jodmethyl spricht. Zur allgemeinen Charakterisierung diene noch, daß sie mit salpetriger Säure anscheinend Nitrosobasen bilden; Nitrosamine können es nicht sein, da die *N*-Alkyl-dihydrobasen ganz ähnliche Substanzen geben, also tritt wohl, da die Bildung nur in Gegenwart von rauchender Salzsäure stattfindet, so

¹⁾ B. 44, 2106 [1911].

fort Umlagerung ein. Infolge der amorphen Beschaffenheit der Substanzen mußte eine eingehende Untersuchung unterlassen werden.

Entscheidend für die Formulierung der bimolekularen Dihydrochinaldinbasen war ihr Zusammenhang mit den monomolekularen Dihydrochinolin-Basen von Freund¹⁾ und Freund und Richard²⁾.

Die Bildung dieser Verbindungen ist einer ausgedehnten Anwendung fähig und findet, wie nachgewiesen ist, nach folgendem Schema statt:



Doch sind die hier in Betracht kommenden Substanzen, mit Ausnahme des *N*-Methyl- α -phenyl-dihydrochinolins, ölig und geben auch nur vereinzelt krystallisierte Derivate. Was den letzten Punkt anbelangt, so sind die Verbindungen nach unseren Beobachtungen nicht ganz beständig und vertragen anscheinend die Destillation bei gewöhnlichem Druck nicht. Von den beiden Substanzen, die wir dargestellt, aber nicht destilliert haben, wurde die eine in Kältemischung fest und beide gaben einheitliche Pikrate.

Der Zusammenhang der Freundschens Basen mit den hier beschriebenen Verbindungen konnte nun zunächst in folgender Weise festgestellt werden. Als das Jodmethylat des α -Phenyl-chinolins mit Zink und Salzsäure reduziert wurde, entstand neben amorphem *N*-Methyl- α -phenyl-dihydrochinolin in geringer Menge *N*-Methyl- α -phenyl-tetrahydrochinolin, welches sich mit der von Freund durch Reduktion seines Dihydrokörpers erhaltenen Substanz³⁾ identisch erwies.

Schon früher ist erwähnt worden⁴⁾, daß bei der Reduktion der Chinaldinbasen mit Zink und Salzsäure fast stets etwas Tetrahydroverbindung sich bildet, so also auch hier. Durch diese Beobachtung wurde es nun wahrscheinlich, daß die bimolekularen Dihydroverbindungen sich so bilden, daß zuerst monomolekulare Dihydroverbindung entsteht, wovon ein kleiner Teil zur Tetrahydroverbindung reduziert wird, die als solche beständig ist, während die Hauptmenge eine Polymerisation erleidet, die teilweise krystallisierte bimolekulare Substanzen liefert, teilweise amorphe Produkte. Dann sollten sich aber auch die Freundschens Substanzen unter den hier gewählten Reduk-

¹⁾ B. 37, 4666 [1904].

²⁾ B. 42, 1101 [1909].

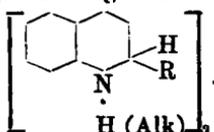
³⁾ B. 37, 4669 [1904].

⁴⁾ B. 44, 2107 ff. [1911].

tionsbedingungen in dieselben Kondensationsprodukte umwandeln lassen. Das war nun in der Tat der Fall. Wie im experimentellen Teile näher ausgeführt ist, geht das von Freund beschriebene *N*-Methyl-dihydro-chinaldin unter der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff zum Teil in das hier beschriebene bimol. *N*-Methyl-dihydro-chinaldin über und ebenso die nach der Methode des genannten Forschers dargestellte *N*-Äthyl-Verbindung in die entsprechende bimolekulare Verbindung.

Somit werden also die primär entstehenden monomolekularen Dihydrobasen durch den naszierenden Wasserstoff zu bimolekularen Verbindungen katalysiert. Eine derartige Wirkung scheint neu zu sein und sie kommt dem molekularen Wasserstoff und dem Ion nicht zu (siehe experimentellen Teil).

Damit ist dann auch die Konstitution der bimolekularen Dihydro-chinaldin-Basen festgelegt und folgendermaßen zu formulieren:



Vergleicht man die bisher bekannten Polymerisationserscheinungen mit einander, so findet man bezüglich der Reversibilität die größten Unterschiede, beginnend mit den durch die Lichtenergie sich polymerisierenden und im Dunkeln sich regenerierenden Substanzen bis zu den nur unter ganz extremen Bedingungen verlaufenden pyrogenetischen Kondensationen, wie Bildung von Benzol aus Acetylen und Rückverwandlung.

Mit den in der Haftfestigkeit dazwischen stehenden Substanzen, wie Paraldehyd, Cyamelid und Cyansäure u. a. ist die Ähnlichkeit der bimolekularen Dihydro-chinaldin-Basen nur gering, da eine Rückverwandlung in die monomolekularen Verbindungen bisher nicht gelungen ist und nur bei Reaktionen stattfindet. Bestimmt nachgewiesen ist dies für die Oxydation, wobei in allen Fällen die monomolekularen Chinaldinbasen entstehen. Am ähnlichsten sind noch die Truxillsäuren, deren Rückwandlung in Zimtsäuren allerdings auch bei der Destillation stattfindet. Wesentliche Unterschiede zeigen auch die kondensierten Nitrile.

Übrigens ist vielleicht doch eine geringe Depolymerisation bei der Destillation der Dihydro-chinaldine anzunehmen, wobei, wie schon B. 44, 2108 [1911] angegeben ist, das Dihydro-chinaldin zwar größtenteils unverändert bleibt, aber Chinaldingeruch auftritt, was durch Oxydation primär gebildeter monomolekularer Substanz zu erklären wäre.

Experimenteller Teil.

(Mit L. Bub und Max Kopetzky.)

Bimol. *N*-Methyl-dihydro-chinaldin.

Die aus 22 g Chinaldin-jodmethylat mit Natronlauge ausgefällte Pseudobase wurde rasch abgesogen, in der zehnfachen Menge Salzsäure und ebensoviel Wasser gelöst und mit überschüssigem Zinkstaub zunächst kurze Zeit auf dem Wasserbade, dann drei Stunden über freier Flamme am Rückflußkühler erhitzt und noch heiß vom Zinkstaub abfiltriert. Aus dem Filtrat scheidet sich in Flocken ein Zinkdoppelsalz ab, dessen Base asche- und halogenfrei erhalten werden kann und den Charakter der Dihydrochinaldin-Basen besitzt, aber nicht krystallisiert. Der gut ausgewaschene und getrocknete Zinkstaub wird mit heißem Alkohol extrahiert, worauf sich nach dem Erkalten 4.5 g eines gut krystallisierten *N*-Methyl-dihydro-chinaldins abscheiden. (Der Rest des angewandten Chinaldin-chlormethylates scheint den Ammoniumcharakter bewahrt zu haben und war nicht isolierbar.)

0.1741 g Subst.: 0.5271 g CO₂, 0.1326 g H₂O. — 0.1557 g Subst.: 0.4734 g CO₂. — 0.1807 g Subst.: 13.7 ccm N (15.5°, 746 mm).

C₁₁H₁₃N. Ber. C 83.02, H 8.18, N 8.81.

Gef. » 82.57, 82.92, » 8.47, » 8.69.

0.0941 g Subst. in 19 g Benzol gaben eine Gefrierpunktsdepression von 0.116°, 0.2609 g von 0.260°, 0.4615 g von 0.434°.

Mol.-Gew. Ber. 318. Gef. 214, 264, 280.

0.1439 g Subst. in 14.5 g Aceton gaben eine Siedepunktserhöhung von 0.068°, 0.3150 g von 0.143°, 0.4826 g von 0.203°.

Mol.-Gew. Ber. 318. Gef. 246, 260, 280.

Zu beachten ist das Ansteigen der Molekulargröße mit der wachsenden Konzentration der Lösung. Nicht ganz so stark zeigte sich das schon beim *o*-Tolu-dihydro-chinaldin¹⁾.

Die Substanz löst sich leicht in Aceton, Äther, Benzol, Chloroform, weniger leicht in heißem Eisessig, Alkohol und Ligroin. Letztere drei Lösungsmittel eignen sich zum Umkrystallisieren. Die Verbindung ist nur schwach basisch, aber stärker als Dihydrochinaldin und schmilzt bei 179—180°. *N*-Methyl-dihydro-chinaldin entsteht auch bei der Reduktion des Jodmethylates in salzsaurer Lösung, am besten unter Zugabe von Chlornatrium, ist aber so nicht leicht rein und halogenfrei zu erhalten.

Wird die Substanz in rauchender Salzsäure gelöst, so erfolgt auf tropfenweise Zugabe von Natriumnitrit Gelbfärbung; beim Verdünnen

¹⁾ B. 44, 2111 [1911].

mit Wasser bleibt die Lösung klar, färbt sich aber nach Zugabe von essigsauerm Natrium dunkelrot und scheidet dunkle Flocken ab, die sich in verdünnter Salzsäure wieder lösen. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Dihydrochinaldin, wenn man die feingepulverte Substanz in viel rauchender Salzsäure suspendiert und langsam Natriumnitrit zugebt; auf Zugabe von Wasser erfolgt klare Lösung, die nach dem Neutralisieren gelbbraune Flocken abscheidet.

Aus der Lösung des *N*-Methyl-dihydro-chinaldins in heißem Alkohol krystallisiert auch nach Zugabe eines größeren Überschusses von Natrium beim Abkühlen die Substanz wieder aus. Auch Zinn und Salzsäure sind ohne Einwirkung. Eine Oxydation erfolgt zwar in Eisessig mit Chromsäure, doch ließ sich nichts Charakteristisches isolieren.

Bimol. *N*-Äthyl-dihydro-chinaldin.

Die Reindarstellung der Verbindung setzt ein ganz reines Chinaldin jodäthylat voraus, welches aus Kahlbaumschem Chinaldin und Jodäthyl bereitet und aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

10 g Chinaldin-jodäthylat wurde in die Pseudobase verwandelt und diese sofort in 75 g konzentrierter Salzsäure und 75 g Wasser gelöst und mit überschüssigem Zinkstaub auf dem Wasserbade und zwei Stunden über freier Flamme erhitzt und heiß filtriert. Das Hauptprodukt ist im Filtrat enthalten, aber amorph, und scheidet sich teils sofort ab, teils auf Zusatz von Natriumacetat. Aus dem Zinkstaub ließ sich durch wiederholtes Extrahieren mit heißem absolutem Alkohol 0.5 g bimol. *N*-Äthyl-dihydro-chinaldin in einheitlichen Nadeln vom Schmp. 186—187° erhalten, die beim weiteren Umkrystallisieren nicht höher schmelzen.

0.1792 g Sbst.: 0.5472 g CO₂, 0.1428 g H₂O. — 0.1379 g Sbst.: 10.15 ccm N (23.5°, 760 mm).

C₁₂H₁₅N. Ber. C 83.24, H 8.67, N 8.09.
Gef. > 83.28, > 8.85, > 8.23.

In den Lösungsverhältnissen entspricht die Substanz der Methylverbindung, ebenso gegen salpetrige Säure. Jodmethyl wird selbst bei 100° nicht addiert.

Bimol. *N*-Propyl-dihydro-chinaldin.

Die Verbindung wurde in der beschriebenen Weise aus selbst dargestelltem Chinaldin-jodpropylat¹⁾ vom Schmp. 166—167° erhalten. Auch hier ließ sich nur durch Extrahieren des Zinkstaubes mit Al-

¹⁾ A. 242, 306 [1887].

kohol die Dihydrobase mit geringer Ausbeute in kurzen Nadeln, aus Ligroin in vierseitigen Prismen von Schmp. 187° isolieren.

0.0985 g Sbst.: 6.60 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{12}H_{17}N$. Ber. N 7.48. Gef. N 7.50.

Bimol. *N*-Methyl-2.4-dimethyl-dihydro-chinolin.

Das Jodmethylat des 2.4-Dimethyl-chinolin¹⁾ vom Schmp. 226° lieferte bei obiger Reduktion durch Extraktion des Zinkstaubes in geringer Ausbeute farblose Nadeln vom Schmp. 252°.

Bei der Reduktion von Chinolin-chlormethylat und Chinolin-chloräthylat wurden nur amorphe Substanzen erhalten.

Nichtreduzierbarkeit von Chinolinbasen mit sauren Gruppen.

Die Behandlung von Carbostyryl und α -Oxy-lepidin unter den erwähnten Reduktionsbedingungen zeigte, daß sie unverändert blieben.

Die α -Methyl-cinchoninsäure²⁾ wurde ebenso reduziert und, da keine Ausscheidung erfolgte, mit Ammoniak übersättigt, mit Essigsäure angesäuert, das Zink mit Schwefelwasserstoff entfernt und eingedampft, worauf die angewandte Substanz zum großen Teile wieder erhalten wurde.

Chinaldinsäure, dargestellt nach Besthorn mit der Abänderung, daß das rohe salpetersaure Salz über das Bariumsalz gereinigt wurde³⁾, lieferte nach der Reduktion und Filtration einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich als Zinkdoppelsalz der unveränderten Säure erwies.

Reduktion von 2.4-Dimethyl-chinolin.

2 g der nach C. Beyer dargestellten Base wurden mit 20 g Wasser, 20 g 23-prozentiger Salzsäure und 6 g Zinkstaub zwei Stunden erhitzt und heiß filtriert. Aus dem Filtrat schied sich beim Stehen eine geringe Menge Chlorzink-Doppelsalz der unveränderten Substanz ab, sowie wenig amorphes Produkt. Durch Extraktion des Zinkstaubes mit heißem Alkohol und Zufügen von Wasser konnten 1.8 g bimol. Dihydro-2.4-dimethyl-chinolin erhalten werden. Die Verbindung wurde in derselben Art umkrystallisiert, schmolz bei 176° und wurde von allen Lösungsmitteln leicht aufgenommen.

0.1740 g Sbst.: 0.5282 g CO_2 , 0.1253 g H_2O . — 0.1115 g Sbst.: 9.0 ccm N (20°, 744 mm).

¹⁾ J. pr. [2] 33, 406 [1886].

²⁾ J. pr. [2] 56, 283 [1897].

³⁾ B. 16, 2472 [1883].

$C_{11}H_{13}N$. Ber. C 82.97, H 8.23, N 8.81.
Gef. » 82.78, » 8.06, » 8.99.

0.1094 g Sbst. in 11.1 g Benzol gaben eine Siedepunktserhöhung von 0.076° , 0.1874 g von 0.130° .

Mol.-Gew. Ber. 318. Gef. 333, 339.

Die Substanz ist sehr schwach basisch. Die mit Natriumnitrit versetzte salzsaure Lösung bleibt auf Zusatz von Wasser klar und gibt mit Natriumacetat braungelbe Flocken.

Als 0.5 g bimol. Dimethyl-dihydro-chinolin in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst, mit 1.5 g Chromtrioxyd in 5 g Wasser versetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wurden, schieden sich nach dem Erkalten 0.5 g 2.4-Dimethyl-chinolin-Chromat ab, welches nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den richtigen Schmp. 172° zeigte. Auch durch mehrstündiges Erhitzen der Dihydrobase mit Cumol und Quecksilberoxyd konnte die Oxydation durchgeführt werden ¹⁾.

Bei der Reduktion von γ -Chlor-chinaldin scheidet sich aus dem wäßrigen Filtrat ein Zinkdoppelsalz in geringer Ausbeute ab, welches eine schlecht charakterisierte chlorfreie Base gibt. Durch Natriumacetat wurde eine zweite Base gefällt, die sich durch das Pikrat reinigen ließ, aber ebenfalls schlecht charakterisiert ist.

Die Reduktion von α -Phenyl-chinolin lieferte nach halbstündigem Kochen ein helles Produkt, welches dem Zinkstaub beigemischt war. Die mit Wasser bis zur Trübung versetzte alkoholische Lösung liefert beim Stehen ein farbloses Krystallpulver, welches allmählich bräunlich wird und gegen 170° schmilzt. Unlöslich in 36-prozentiger Salzsäure, schwer in Alkohol und Aceton, leichter in Chloroform und Eisessig.

Isochinolin wird von Zink und Salzsäure nicht angegriffen.

Beziehung der monomolekularen Dihydro-chinaldin-Basen von Freund zu den bimol. Dihydro-chinaldin-Basen.

1 g α -Phenylchinolin-jodmethylat wurde in 10 g Wasser gelöst, $\frac{1}{2}$ g Chlornatrium und 10 g 23-prozentiger Salzsäure zugegeben und mit 2 g Zinkstaub $2\frac{1}{4}$ Stunden erhitzt. Es schied sich allmählich eine farblose, schwach basische Substanz ab, die nicht krystallisiert werden konnte. Aus dem sauren Filtrate wurde auf Zugabe von essigsauerm Natrium eine Verbindung erhalten, welche beim Stehen krystallinisch wurde. 0.06 g. Sie krystallisierte gut aus Alkohol und

¹⁾ Siehe B. 44, 2108 [1911].

zeigte den Schmp. 102—103°, der sich auch nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin nicht änderte.

Das von Freund beschriebene *N*-Methyl- α -phenyl-tetrahydrochinolin wurde nach den Angaben dargestellt und zeigte auch nach wiederholtem Umkrystallisieren denselben Schmp. 102—103° (Freund 106—107°) und der Vergleich und Mischprobe ergaben die Identität der beiden Verbindungen. Die Substanz bildet anthracen-artige, schwach bläulich fluoreszierende Blättchen; sie ist schwach basisch, etwas stärker als *N*-Methyl- α -phenyl-dihydrochinolin, löst sich nicht in verdünnter Salzsäure, leicht in 23-prozentiger und trübt sich auf Zugabe von Wasser nur schwach, während aus der Lösung der Dihydroverbindung auf Zusatz von Wasser die Base sofort wieder ausfällt. Die salzsaure Lösung der Tetrahydrobase gibt mit Natriumnitrit eine blutrote Färbung; nach dem Verdünnen mit Wasser scheiden sich auf Zusatz von Natriumacetat rote Flocken ab.

Überführung von *N*-Methyl-dihydro-chinaldin in die bimolekulare Verbindung.

Die Darstellung der monomolekularen Substanz nach Freund¹⁾ wird zweckmäßig so ausgeführt daß die 1½ bis zweifache Menge der berechneten Grignard-Lösung hergestellt wird und davon so lange zu dem Jodmethylat allmählich zugegeben, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Die isolierte Base wurde in einer Kältemischung fest, schmolz aber wieder unterhalb Zimmertemperatur; eine Reinigung durch Destillation wurde unterlassen, da die Angabe von Freund, es ließe sich kein krystallisiertes Derivat der Base erhalten, darauf schließen ließ, daß bei der Destillation keine weitere Reinigung erfolgte, dagegen gibt die Rohbase mit alkoholischer Pikrinsäurelösung sofort ein in Nadeln krystallisiertes Pikrat. Dieses liefert mit Natronlauge die Base zurück, erleidet aber beim Umkrystallisieren eigenartige Umlagerungserscheinungen, die noch näher untersucht werden. Beim Erhitzen färbt sich das Pikrat rot und schmilzt gegen 130°.

0.1043 g Sbst.: 13.1 ccm N (15°, 758 mm).

$C_{17}H_{16}O_7N_4$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.60.

Um zu ermitteln, ob und unter welchen Bedingungen die Überführung der monomolekularen in die bimolekulare Base gelingt, wurden folgende Versuche angestellt. 1 g der Base wurde mit 10 Tln. Wasser und 10 Tln. 23-prozentiger Salzsäure mehrere Stunden gekocht, wobei keine Veränderung eintrat, ebensowenig nach Zugabe von Chlorzink. Dagegen trat Kondensation ein, als Zinkstaub zugegeben wurde, doch

¹⁾ B. 37, 4672 [1904]; 42, 1109 [1909].

verlief die Reaktion nicht glatt und lieferte nur Spuren krystallisierbarer Produkte. Günstiger war der Verlauf, als die Einwirkung von naszierendem Wasserstoff bei niedriger Temperatur vorgenommen wurde.

5 g Base wurde mit der angegebenen Reduktionsmischung aus Salzsäure und Zinkstaub zunächst unter Eiskühlung, dann mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei die Bildung einer weißen Substanz am Zinkstaub zu beobachten war. Es wurde dann filtriert und aus dem Filtrat der größte Teil der Base unverändert wieder gewonnen. Aus dem Zinkstaub ließ sich durch Extraktion mit Alkohol nach Zusatz von Wasser und längerem Stehen 1.2 g eines Gemisches einer amorphen und einer krystallisierten Substanz erhalten. Es wurde in wenig heißem Alkohol gelöst, nach einigen Stunden vom ausgeschiedenen amorphen Produkt abfiltriert und wieder mehrere Tage krystallisieren gelassen. Der nun ausgeschiedene Anteil erreichte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmp. 179—180° des reinen bimol. *N*-Methyl-dihydro-chinaldins und war damit nach Mischprobe und Eigenschaften identisch.

0.0571 g Sbst.: 4.50 ccm N (14.5°, 743 mm).

$C_{11}H_{13}N$. Ber. N 8.81. Gef. N 9.00.

Es wurde dann noch 1 g der Freundschens Base in alkoholisch wäßriger Lösung 14 Tage mit Zinkstaub stehen gelassen, sowie längere Zeit Wasserstoff durch eine salzsaure Lösung der Substanz bei Zimmertemperatur geleitet. Da in diesen Fällen keine Spur bimol. Base entstand, muß der naszierende Wasserstoff als polymerisierendes Agens angesehen werden.

Monomol. *N*-Äthyl-dihydro-chinaldin.

Mit Übertragung der Arbeitsmethode Freunds wurde eine Grignard-Lösung aus 21.3 g Jodmethyl, 3.6 g Magnesium und 225 ccm Äther auf 28.5 g mit Äther überschichtetem Chinolin-jodäthylat in Reaktion gebracht, wobei die Substanz völlig in Lösung ging. Nach der Zersetzung mit Wasser wurde die ätherische Schicht wiederholt mit mäßig konzentrierter Salzsäure ausgeschüttelt, mit Natronlauge übersättigt, wieder in Äther aufgenommen und dieser mehrmals mit kleinen Mengen Wasser gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Die Base wurde so in einer Ausbeute von 14 g erhalten; sie krystallisiert in der Kälte nicht, lieferte aber ebenfalls in alkoholischer Lösung ein Pikrat, welches sich in hellgelben Körnern ausscheidet, beim Zerlegen mit Lauge die Base zurückliefert, aber schon beim Erhitzen sich umlagert, was bei größeren Mengen manchmal bald bei gewöhnlicher Temperatur eintritt.

0.1056 g Sbst.: 12.9 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{18}H_{18}O_7N_4$. Ber. N 13.93. Gef. N 14.01.

Umwandlung des monomol. in das bimol. *N*-Äthyl-dihydro-chinaldin.

Die Umwandlung geht hier langsam vonstatten, wenn die Base (5 g), wie vorhin beschrieben, mit Salzsäure und Zinkstaub zunächst unter Eiskühlung und dann 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen bleibt. Der getrocknete Zinkstaub lieferte beim Extrahieren mit Alkohol 0.25 g Krystalle, welche sofort den Schmelzpunkt des oben beschriebenen bimol. *N*-Äthyl-dihydro-chinaldins zeigten und nach Mischprobe und Eigenschaften damit identisch waren.

0.0865 g Sbst.: 6.10 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{12}H_{15}N$. Ber. N 8.09. Gef. N 8.11.

Das alkoholische Filtrat schied auf Zusatz von Wasser ein amorphes Nebenprodukt ab.

Eine andre Art der Kondensation, durch Wasserstoff-Ion oder molekularen Wasserstoff ließ sich nicht verwirklichen.

412. W. Borsche und Mathilde Gerhardt: Untersuchungen über die Bestandteile der Kawa-Wurzel. I. Über Yangonin.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1914.)

Seit einigen Jahren wird die Wurzel des Kawa-Strauches (*Piper methysticum*), die bis dahin nur den Südseeinsulanern zur Herstellung ihres berausenden Nationalgetränkes Kawa-Kawa gedient hatte, von der Firma J. D. Riedel A.-G. in größeren Mengen nach Deutschland eingeführt und auf die in ihr enthaltenen »Kawa-Harze« verarbeitet, die in Sandelöl gelöst das wertvolle und vielgebrauchte Antigonorrhoeicum »Gonosan« ergeben. Dadurch sind sowohl diese Harze wie auch die übrigen in der Kawawurzel enthaltenen Verbindungen, Methysticin, Yangonin, Kawain usw., deren Erforschung bisher durch die Schwierigkeit der Materialbeschaffung aufs äußerste erschwert war, bequem zugänglich geworden. Und da einige von ihnen, namentlich das Methysticin, das nach Pomeranz ein γ -Piperinoyl-essigsäure-methylester, $H_2C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$ ist, nahe verwandt zu sein schienen mit dem mehrfach