

Tetrabenzoyl- $\beta$ -*h*-methyl-glucosid.

20 g Tetrabenzoyl-*h*-glucose wurden in wenig Methylalkohol gelöst und 12 Stdn. bei 45° mit Silberoxyd und Jodmethyl behandelt. Nach der Extraktion mit Methylalkohol wurde die Methylierung wiederholt, der wieder extrahierte Sirup bei 50° im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Substanz enthielt 1 Mol. Methylalkohol:

0.3736 g Subst.: 0.2767 g AgJ.

$C_{35}H_{30}O_{10}$ ,  $CH_3.OH$ . Ber.  $OCH_3$  9.66. Gef.  $OCH_3$  9.78.

$[\alpha]_D^{20} = -48.6^0$  (Chloroform,  $c = 0.9768$ ).

*h*-Methyl-glucosid.

6 g Tetrabenzoyl- $\beta$ -*h*-methyl-glucosid wurden in 200 ccm absol. Methylalkohol gelöst, bei 0° mit Ammoniak gesättigt, 24 Stdn. in einer Druckflasche bei 20° stehen gelassen, der Alkohol im Vakuum verdampft und der Rückstand mit wenig Wasser und Äther aufgenommen. Die abgetrennte wäßrige Lösung wurde bei 50° zur Trockne verdampft und zur Entfernung geringer Mengen Benzamid mit Benzol ausgekocht. Das in fast quantitativer Ausbeute erhaltene *h*-Methyl-glucosid wurde im Hochvakuum destilliert:

$[\alpha]^{20} = -16.4^0$  (Wasser,  $c = 1.07$ ).

0.1223 g Subst.: 0.1712 g AgJ. —  $C_7H_{14}O_6$ . Ber.  $OCH_3$  15.98. Gef.  $OCH_3$  18.48.

Tetramethyl-*h*-glucose.

3 g *h*-Methyl-glucosid wurden in der üblichen Weise mit Silberoxyd und Jodmethyl zum Tetramethyl-*h*-methyl-glucosid methyliert: Sdp.<sub>12</sub> 142–144°,  $n_D^{20} = 1.4472$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -17^0$ . 2.2 g Pentamethyl-*h*-glucose wurden durch 3-stdg. Erhitzen mit 0.3-proz. Salzsäure auf dem Wasserbade hydrolysiert: Sdp.<sub>0,1</sub> 100–110°,  $n_D^{20} = 1.4450$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -27.5^0$  (Chloroform,  $c = 1.052$ ). Von F. Micheel und K. Hess<sup>11)</sup> ist gefunden worden:  $[\alpha]_D^{19} = -28.8^0$  (Chloroform,  $c = 1.180$ ).

**368. Heinrich Wieland, Otto Hettche und Toshio Hoshino: Über den roten Chinolin-Farbstoff von Besthorn.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1928.)

Vor längerer Zeit haben E. Besthorn und J. Ibele<sup>1)</sup> im hiesigen Laboratorium gefunden, daß beim Erhitzen von Chinaldinsäure mit Essigsäure-anhydrid sich unter  $CO_2$ -Entwicklung ein roter Farbstoff bildet, der sich durch prächtige Fluoreszenz und große Licht-Empfindlichkeit auszeichnet. Derselbe Farbstoff wurde auch aus Chinaldinsäure-chlorid und Chinolin gewonnen<sup>2)</sup>, eine Reaktion, die gleichzeitig eine gute Dar-

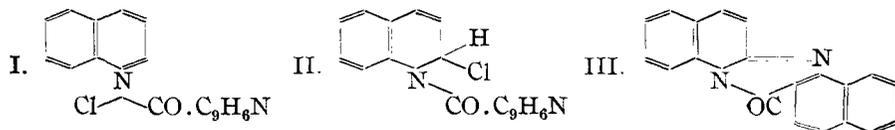
<sup>11)</sup> A. 450, 29 [1926].

<sup>1)</sup> B. 37, 1236 [1904].

<sup>2)</sup> Besthorn und Ibele, B. 38, 2127 [1905].

stellungsmethode in sich schließt. Die Verbindung hat die Zusammensetzung eines Chinaldoyl-chinolins,  $C_{19}H_{12}ON_2$ , und ist schwach basisch. Bei der Spaltung mit konz. Schwefelsäure wurden Chinaldinsäure und Carbo-styryl gefunden, mit Bromwasserstoff entstanden Chinaldinsäure und Chinolin. Die zunächst liegende Annahme, daß in dem Farbstoff  $\alpha, \alpha'$ -Dichinolyl-keton vorliege<sup>3)</sup>, wurde von Besthorn mit aller Bündigkeit ausgeschlossen, da er aus  $\gamma$ -Phenyl-chinaldinsäurechlorid und Chinolin einen anderen Farbstoff erhielt als aus Chinaldinsäure-chlorid und  $\gamma$ -Phenyl-chinolin<sup>4)</sup>. Das Molekül ist also zweifellos asymmetrisch gebaut. Dies führte J. Ibele zu nachstehender Auffassung über Bildung und Konstitution des interessanten Farbstoffs:

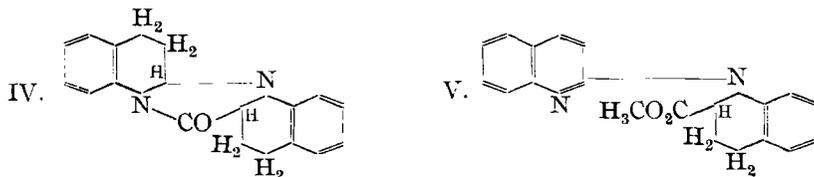
Chinaldinsäure chlorid addiert sich zuerst an den Stickstoff des Chinolins zu I. Unter Abwanderung von Chlor nach dem benachbarten C-Atom im Sinne der Deckerschen Umlagerung entsteht das unbeständige Zwischenprodukt II, das unter HCl-Abspaltung 2 Valenzen frei macht, die dann in Gestalt einer Doppelbindung den Stickstoff des angelagerten Chinaldoyl-Restes zum Ring binden. Dies führt zur Formel III für den roten Farbstoff von Besthorn.



Es bedarf noch der Erwähnung, daß, wie Besthorn festgestellt hat, nur die Chloride von  $\alpha$ -Carbonsäuren mit Chinolinen mit freier  $\alpha$ -Stellung Farbstoffe dieser Art liefern.

Obwohl kaum andere Möglichkeiten der Struktur als III für den Besthornschen Farbstoff zur Diskussion stehen, und obwohl ihr Besthorn selbst durch seine Untersuchungen einen sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit verliehen hat, haben wir uns bei der Eigenartigkeit der Formel, deren eines N-Atom mit 5 Valenzen nicht polar an Kohlenstoff gebunden ist, bemüht, sie durch weitere Beweise zu begründen. Der eine von uns (Wieland) hat damit gleichzeitig eine Freundespflicht gegenüber dem am 15. November 1921 gestorbenen Entdecker erfüllt.

Besthorn hat in seiner letzten Abhandlung noch über ein Hydrierungsprodukt des roten Farbstoffs berichtet. Während die üblichen Reduktionsmittel auf ihn nicht einwirken, gelingt es, mit elementarem Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumschwarz  $3H_2$  zu addieren. Das farblose Hydrierungsprodukt  $C_{19}H_{18}ON_2$  läßt sich durch vorsichtige Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig wieder zum Farbstoff oxydieren, enthält also noch dessen strukturelles Gerüst. Von Formel III für den Farbstoff abgeleitet, besäße die Hydro-Verbindung Formel IV. Im Einklang damit

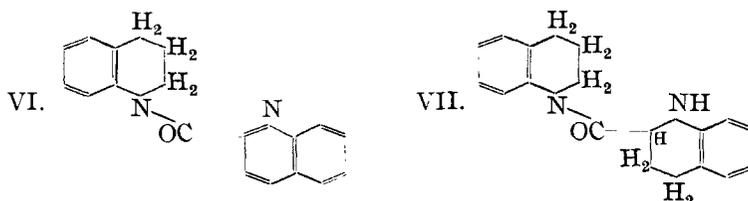


<sup>3)</sup> Die vor 6 Jahren von G. Scheibe und G. Schmidt (B. 55, 3157 [1922]) dargestellte Verbindung hat ganz andere Eigenschaften als der Farbstoff.

<sup>4)</sup> B. 46, 2762 [1913].

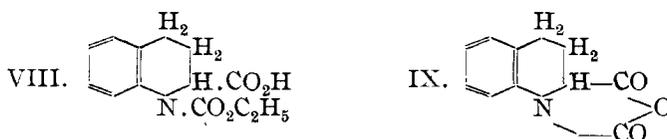
sind die beiden N-Atome tertiär. Weder bildet sich mit salpetriger Säure eine Nitroso-Verbindung, noch mit Acetylchlorid oder Essigsäure-anhydrid ein Acetyl-Derivat. Der basische Charakter von IV ist äußerst schwach.

Den Konstitutionsbeweis für dieses charakteristische Hydrierungsprodukt haben wir zuerst auf synthetischem Wege zu führen gesucht. Chinaldinsäure-methylester wurde katalytisch zur Tetrahydro-Verbindung hydriert; diese sollte dann mit  $\alpha$ -Chlor-chinolin zu V kondensiert werden, so wie dies Friedländer und Weinberg<sup>5)</sup> mit Tetrahydro-chinolin geglückt war. Nach Hydrierung und Verseifung der Estergruppe sollte sich dann der innere Ring zu IV schließen. Die Durchführung dieser Synthese scheiterte an der ersten Phase. — Man beabsichtigte nun, zuerst die beiden Hälften durch die CO-Gruppe zu vereinigen und stellte aus Chinaldinsäure-chlorid und Tetrahydro-chinolin das Amid VII dar. Dieses ließ sich aber

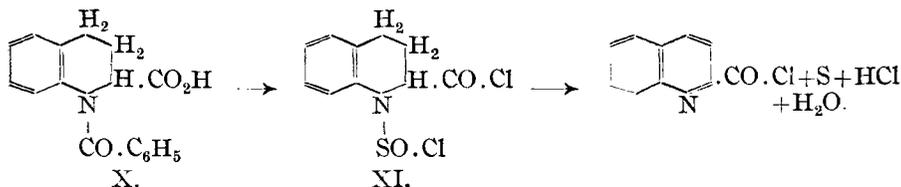


weder, wie beabsichtigt war, hydrieren, noch auch durch direkte Oxydation in den Besthornschen Farbstoff überführen.

Das beiderseits hydrierte Amid VII, das man besonders leicht zu IV oder zum Farbstoff oxydieren zu können hoffte, war auch auf andere Weise nicht zu erhalten. Man hatte daran gedacht, die gut zugängliche Tetrahydro-chinaldinsäure durch Substitution am Wasserstoff zu schützen und das Chlorid dieses Derivats mit Tetrahydro-chinolin zur Umsetzung zu bringen, um schließlich den Substituenten wieder abzuspalten. Das Urethan VIII, mit dem man zuerst operierte, versagte bei der Säure-chlorid-Bildung; es entstand das Anhydrid IX, das hier nicht weiter zu gebrauchen war.



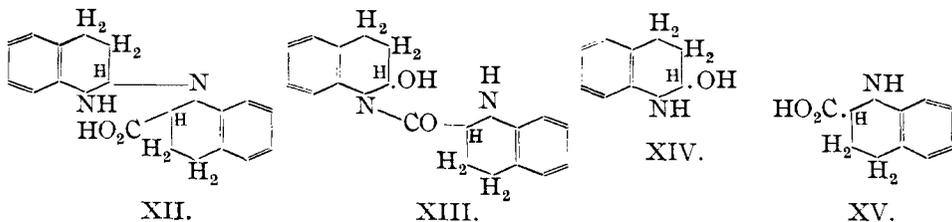
Völlig unerwartet verhielt sich die *N*-Benzoyl-tetrahydro-chinaldinsäure (X) bei der Einwirkung von Thionylchlorid. Die Benzoylgruppe wurde alsbald als Benzoylchlorid abgetrennt, und man erhielt einen sehr labilen S-haltigen Stoff (XI), der elementaren Schwefel abgab, um schließlich in Chinaldinsäure-chlorid überzugehen:



<sup>5)</sup> B. 18, 1533 [1885].

Auch vom Nitrosamin der Tetrahydro-chinaldinsäure aus verlief die Reaktion nicht planmäßig.

War so der Aufbau des Hydrierungsproduktes IV erfolglos geblieben, so versuchte man jetzt den Abbau durch hydrolytische Spaltung. Es war daran zu denken, daß der mittlere Ring sich entweder einfach zu XII oder XIII werde öffnen lassen, oder daß, so wie dies Besthorn bereits am Farbstoff durchgeführt hat, zwei Spaltstücke, nämlich Tetrahydro-carbostyryl (XIV) und Tetrahydro-chinaldinsäure (XV), auftreten würden.



Die Hydro-Verbindung (IV) verhält sich gegen alkalische Mittel sehr widerstandsfähig; sie wird nicht leicht aufgespalten, erfährt aber schon beim Erwärmen mit mäßig konzentriertem alkoholischem Kali eine Umwandlung, die für die Konstitutionsfrage von großer Bedeutung ist. Es entsteht nämlich ein schön krystallisiertes Isomeres von anderem Schmelzpunkt und anderer Löslichkeit, das durch vorsichtige Oxydation den Besthornschen Farbstoff zurückgibt, und das auch durch saure Spaltung in gleicher Weise umgesetzt wird, wie das Ausgangsmaterial. Von dieser Spaltung wird nachher die Rede sein.

Offenbar hat sich also bei der Bildung der „ $\beta$ -Verbindung“ keine konstitutionelle, sondern nur eine sterische Umformung vollzogen. Sie findet in Formel IV ihren klaren Ausdruck. Nehmen wir ihren asymmetrischen Bestandteil, d. h. den Imidazolinon-Ring heraus, so ergeben sich aus der verschiedenen gegenseitigen Bindung der jeweils in einer Ebene liegenden Systeme 1, 2, 3 und 4, 5 an den beiden hydrierten Ringen, die beiden isomeren Formen A und B:

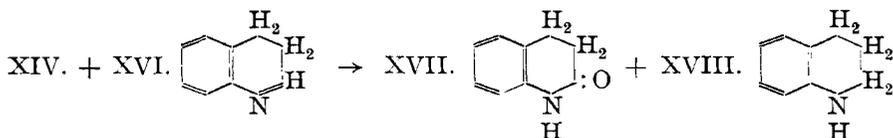


Das Baeyer-Aschan-Hückelsche Prinzip läßt erkennen, daß durch intermediäre Enolisierung zwischen 3 und 4 eine Umstellung von CO und H an 4 veranlaßt werden kann. Wenn wir annehmen, daß die *trans*-Form die stabilere sei, so wäre die Konfiguration A der  $\alpha$ -Hydro-Verbindung, B der  $\beta$ -Verbindung zu geben.

Erhitzt man die Hydro-Verbindung ( $\alpha$ - oder  $\beta$ -) mit 20-proz. Salzsäure unter  $\text{CO}_2$  5 Stdn. im Einschlußrohr auf  $150^\circ$ , so ist das Einsatzmaterial vollkommen verändert. Aus der klaren gelben Lösung haben sich folgende Stoffe

isolieren lassen: In geringer Menge Dihydro-carbostyryl (XVII), ferner Tetrahydro-chinolin (XVIII), Chinolin und Tetrahydro-chinaldinsäure (XV).

Man hatte im wesentlichen nach Formel IV Tetrahydro-carbostyryl (XIV) und Tetrahydro-chinaldinsäure erwartet. Zur Unstimmigkeit des ersten Spaltstücks ist Folgendes zu bemerken: Tetrahydro-carbostyryl ist bisher nicht beschrieben. Man wird annehmen müssen, daß diese Substanz als Amino-carbinol-Derivat  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{OH})-$  sehr leicht Wasser abspaltet. Das ebenfalls nicht bekannte Dihydro-chinolin (XVI) wird als Spaltprodukt ebensowenig gefunden, wie Tetrahydro-carbostyryl; vielleicht ist es,



wie aus dem Versuchsteil hervorgeht, in polymerer Form vorhanden. Man kommt zu der Vorstellung, daß diese beiden Verbindungen sich gegenseitig unter Dehydrierung von XIV und Hydrierung von XVI zu Hydro-carbostyryl und Tetrahydro-chinolin umsetzen. Gleichzeitig ist an die Disproportionierung von XVI zu Chinolin und Tetrahydro-chinolin zu denken. Die ermittelten Mengenverhältnisse entsprechen ungefähr diesem Verlauf.

Auf der Grundlage der Besthornschen Beweisführung halten wir durch die hier gebrachten Beiträge die Konstitution des Farbstoffs im Sinne der von Ibele aufgestellten Formel III für gesichert.

Eine Beobachtung, die den Vorgang der von Besthorn genau studierten Autoxydation des Farbstoffs im Licht weiter beschreibt, sei hier noch angeführt, da sie uns der Erwähnung wert erscheint. H. Kahlenberg hat unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit 0.5 g des Farbstoffs in 20 ccm Benzol (über Natrium getrocknet) unter 80 ccm Sauerstoff in eine Glasröhre eingeschmolzen. Die Lösung wurde auch bei längerer Bestrahlung durch direktes Sonnenlicht nicht entfärbt, obwohl zur Autoxydation 2 Mol.  $\text{O}_2$  zur Verfügung standen. Daraus geht hervor, daß bei der photochemischen Ausbleichung des Farbstoffs neben  $\text{O}_2$  Wasser zugegen sein muß. Daß die Angriffsstelle des Sauerstoffs die Doppelbindung im mittleren Ring ist, hat Besthorn dadurch bewiesen, daß er  $\alpha$ -Oxy-chinolin aus der gebleichten Lösung isolieren konnte. Man hat wohl anzunehmen, daß das primäre Per-

oxyd in einem Dissoziations-Gleichgewicht:  $\begin{array}{c} \text{O}-\text{O} \\ | \quad | \\ \text{C}-\text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{C}=\text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} + \text{O}_2$  steht, aus dem durch die hydrolytische Wirkung anwesenden Wassers die linke Seite herausgeholt wird.

Mit Grignardschem Reagens reagiert der Farbstoff, wie auch sein Hydrierungsprodukt unter Bildung von primären Anlagerungsprodukten<sup>6)</sup>, die auch nach längerem Erhitzen auf  $100^\circ$  bei der Spaltung durch Wasser die Ausgangsstoffe zurückgeben. Die Nebenvalenz-Verbindung aus dem Farbstoff ist gelb gefärbt.

<sup>6)</sup> Meisenheimer, A. **442**, 180 [1925], **446**, 76 [1925].

### Beschreibung der Versuche.

#### Hydrierung des Farbstoffs (IV).

Besthorn hat den Farbstoff in alkohol. Lösung mit Palladiummohr und  $H_2$  hydriert. Die geringe Löslichkeit und die Langsamkeit der Hydrierung verlangen Erwärmung auf  $50-60^\circ$ . Auch so brauchen 3 g in 80 ccm absol. Alkohol 6—8 Stdn. Mit dem Platin-Katalysator von Adams kommt man in weniger als 1 Stde. zum Ziel; die Lösung wird nicht farblos. Das Hydrierungsprodukt krystallisiert aus der auf 20 ccm eingeeengten Lösung in derben Krystallen aus, die aus Alkohol oder Essigester umkrystallisiert werden. In Äther ist die Substanz schwer löslich. Nadeln vom Schmp.  $155^\circ$  unter Rosafärbung. Ausbeute 50%. Aus der Mutterlauge der Hydrierung ließ sich in geringer Menge Hydro-carbostyryl vom Schmp.  $163^\circ$  isolieren.

Analysen und Mol.-Gew.-Bestimmung (E. Besthorn): 4.421, 4.440 mg Sbst.: 12.725, 12.795 mg  $CO_2$ , 2.37, 2.47 mg  $H_2O$ . — 3.113 mg Sbst.: 0.267 ccm N ( $19.5^\circ$ , 735 mm). — 0.2109 g Sbst. in 15 g Benzol erniedrigten den Gefrierpunkt um  $0.2585^\circ$ .

$C_{19}H_{18}ON_2$  (290). Ber. C 78.57, H 6.25, N 9.65, Mol.-Gew. 290.  
Gef. „ 78.44, 78.59, „ 6.00, 6.23, „ 9.68, „ 277.

Die Substanz ist in wäßrigen Säuren nicht zum Salz löslich, auch nicht in konz. Salzsäure. Von konz. Schwefelsäure wird sie gelöst. Nach 24 Stdn. wird durch Aufgießen der Lösung auf Eis die unveränderte Verbindung wieder ausgeschieden. Die Beständigkeit ist also groß, die Basizität sehr gering. Erhitzt man die Verbindung im Gemisch mit Bleiglätte im Vakuum, so läßt sich aus dem roten Sublimat der Farbstoff mit Benzol extrahieren (Besthorn). Durch Oxydation in konz. Eisessig-Lösung mit einem kleinen Überschuß an  $CrO_3$  läßt sich der Farbstoff krystallisiert erhalten. Als 2 g des Hydroprodukts, in 30 ccm Eisessig suspendiert, in der Kälte mit 8 ccm 30-proz. Hydroperoxyd versetzt wurden, trat unter Erwärmung bald Lösung ein. Aus der braunen Lösung wurden 0.4 g Hydro-carbostyryl und in geringerer Menge Chinaldinsäure isoliert.

#### Das $\beta$ -Isomere des hydrierten Farbstoffs (O. Hettche).

1 g der  $\alpha$ -Verbindung wird in der Lösung von 0.3 g KOH in 15 ccm Methylalkohol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die klar gewordene Lösung läßt beim Erkalten 0.85 g der  $\beta$ -Verbindung in warzenförmigen Krystallen herauskommen, die aus absol. Alkohol zu großen Blättchen umgereinigt werden. Schmp.  $133-134^\circ$  unter schwacher Rosafärbung. Durch Oxydation mit  $PbO_2$  wird auch aus dem Isomeren der Farbstoff gebildet, der an der Fluorescenz seiner Benzol-Lösung und an der großen Licht-Empfindlichkeit leicht erkannt wird.

0.1458 g Sbst.: 0.4196 g  $CO_2$ , 0.0853 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{18}ON_2$  (290). Ber. C 78.57, H 6.25. Gef. C 78.42, H 6.54.

#### N-Chinaldoyl-tetrahydro-chinolin (VI) (O. Hettche).

2 g Chinaldinsäure-chlorid werden mit 2.7 g Tetrahydro-chinolin in Benzol-Lösung vermischt. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wird von dem ausgeschiedenen Chlorhydrat des Tetrahydro-chinolins abgesaugt und die — durch Gegenwart von etwas Chinolin — meist rot gefärbte Lösung im Vakuum eingedampft. Der Rückstand krystallisiert beim Anreiben mit Petroläther. Man krystallisiert das Rohprodukt aus Ligroin oder besser aus Alkohol um. Derbe, farb-

lose Prismen vom Schmp. 115—116°. Die Tafelsche Reaktion ist positiv. Ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in Aceton, Benzol, Chloroform.

0.1291, 0.1256 g Sbst.: 0.3728, 0.3640 g CO<sub>2</sub>, 0.0667, 0.0624 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub> (288). Ber. C 79.13, H 5.60. Gef. C 78.75, 79.05, H 5.78, 5.56.

Das intensiv gelbe Chlorhydrat schmilzt bei 160—162°. Durch 1-stdg. Kochen mit 20-proz. Salzsäure wird das Amid in Tetrahydro-chinolin (Schmp. des Chlorhydrats 181°) und Chinaldinsäure (Cu-Salz) gespalten. Diese leichte Spaltbarkeit erklärt, weshalb bei der Hydrolyse des Farbstoffs und seiner Hydro-Verbindung kein Amid als Zwischenprodukt faßbar ist. Die Hydrierung des hier behandelten Stoffs hat kein befriedigendes Resultat ergeben.

#### Tetrahydro-chinaldinsäure (XV) (T. Hoshino).

10 g reine Chinaldinsäure werden, in 120 ccm Eisessig suspendiert, mit 0.3 g Platin-Katalysator nach Adams unter Wasserstoff geschüttelt. Der Inhalt der Birne wird dabei auf 50—60° erwärmt. Zu Anfang werden in jeweils 5 Min. 300—400 ccm H<sub>2</sub> aufgenommen, die Lösung färbt sich braun. Nach 1/2 Stde. verringert sich die Geschwindigkeit der Reaktion, aber auch nach 1 Stde., wenn bereits 2 Mol. H<sub>2</sub> absorbiert sind, geht die Hydrierung weiter. Wenn die theoretische Aufnahme (2.6 l) überschritten und die Farbe der Lösung heller geworden ist, fügt man überschüssige konz. Salzsäure hinzu, saugt durch ein Glasfilter vom Katalysator ab, dampft die Lösung im Vakuum ein, wobei die Krystallisation des Chlorhydrats bald beginnt. Aus dem stark salzsauren Rückstand (Vol. 20—30 ccm) erhält man gut 10 g des schön krystallisierten Salzes. Aus verd. Salzsäure oder aus wenig Wasser umkrystallisiert, schmilzt es bei 200° (unt. Zers.), nachdem es bei 115—120° unter Abgabe von Krystallwasser sich verflüssigt hat und dann wieder fest geworden ist.

0.4082 g Sbst. verloren bei 110° in der Trockenpistole 0.061 g; ber. für 2H<sub>2</sub>O: 0.059 g.

Die Lösungen des Chlorhydrats in Wasser oder Alkohol färben sich bei Luft-Zutritt rasch braun, überschüssige Salzsäure hemmt die Autoxydation stark. Das Bariumsalz ist in Wasser löslich.

Die freie Säure gewinnt man nach Hettche durch Zersetzung einer wäßrigen Salzlösung unter Stickstoff mit der berechneten Menge Silberacetat. Die vor Berührung mit Luft geschützte Lösung hinterläßt nach dem Eindampfen im Vakuum-Exsiccator bräunlich gefärbte Krystallrosetten; durch Umkrystallisation aus Benzol kommt man zur reinen Tetrahydro-chinaldinsäure. Schmp. 112—113°.

0.0996 g Sbst.: 0.2466 g CO<sub>2</sub>, 0.0566 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N (183). Ber. C 67.79, H 6.22. Gef. C 67.53, H 6.36.

Nitrosamin (O. Hettche): Die wäßrige Lösung des Chlorhydrats, der man eine kleine Menge Salzsäure zugefügt hat, läßt auf Zusatz von Nitrit-Lösung einen bräunlichen, öligen Niederschlag ausfallen, der bald fest wird. Durch Umkrystallisation aus Alkohol, Essigester oder Benzol fast farblose Nadelchen vom Zers.-Pkt. 132°.

3.945 mg Sbst.: 8.44 mg CO<sub>2</sub>, 1.80 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (206). Ber. C 58.22, H 4.89. Gef. C 58.35, H 5.10.

Tetrahydro-chinaldinsäure-methylester (T. Hoshino): Die Veresterung erfolgt schon beim Kochen des Chlorhydrats der Säure in Methylalkohol. Nach 3-stdg. Kochen von 1 g in der 10-fachen Menge Methanol und nach dem Erkalten der Lösung

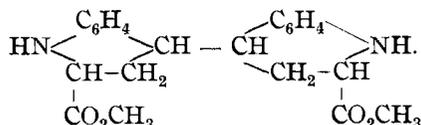
krystallisieren 0.8 g des Ester-Chlorhydrats aus, die zuerst mit Methylalkohol, dann mit Methylalkohol-Äther und zuletzt mit Äther gewaschen werden. Schmp. 191°.

3.449 mg Sbst.: 7.34 mg CO<sub>2</sub>, 1.84 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, HCl (227.5). Ber. C 58.00, H 6.20. Gef. C 58.04, H 5.97.

Der leichten Bildung des Esters entspricht seine leichte Verseifbarkeit. Fügt man zu der wäßrigen Lösung verd. NaOH, so entsteht eine milchige Trübung, die nach kurzer Zeit wieder verschwindet.

O. Hettche hat den Ester durch katalytische Hydrierung von Chinaldinsäure-ester dargestellt. 7 g Ester wurden in 60 ccm Alkohol mit Palladiumschwarz unter Wasserstoff geschüttelt. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich ein krystallisierter Körper aus, von dem nach vollendeter H<sub>2</sub>-Aufnahme abgesaugt wird. Er wird dem Katalysator durch Benzol entzogen und aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert. Blättchen vom Schmp. 175—176°. Ausbeute 2 g. Nach der Molekulargew.-Bestimmung ist diese Substanz dimolekular, nach der Analyse sind in ihr 2 Mol. Ester, wahrscheinlich in  $\gamma$ -Stellung, zusammen hydriert zu einem  $\gamma$ -Di-tetrahydro-chinoly- $\alpha$ -dicarbonsäure-dimethylester,



0.1178 g Sbst.: 0.3010 g CO<sub>2</sub>, 0.068 g H<sub>2</sub>O. — 0.1620 g Sbst.: 11.2 ccm N (27°, 739 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (380). Ber. C 69.47, H 6.32, N 7.36. Gef. C 69.70, H 6.46, N 7.48.

0.1197 g Sbst. in 17.58 g Benzol: Depression 0.096°. Mol.-Gew. ber. 380, gef. 362.

Aus dem Filtrat von diesem Nebenprodukt wurde der Tetrahydro-chinaldinsäure-ester nach dem Abdampfen des Alkohols durch Destillation im Hochvakuum (Sdp. 110°) isoliert. Unter 15 mm Druck liegt der Sdp. bei 180°. Der ölige Ester gab mit Salzsäure das oben beschriebene Chlorhydrat.

Benutzte man an Stelle von Pd-Schwarz das Adamssche Platinoxid, so trat das dimolekulare Nebenprodukt nicht auf, es entstand quantitativ der einfache Ester.

Äthylurethan der Tetrahydro-chinaldinsäure (VIII) (T. Hoshino).

Zur Lösung von 1 g Tetrahydro-chinaldinsäure-Chlorhydrat in 15 ccm 5-proz. Natronlauge setzt man unter Eiskühlung und lebhaftem Schütteln tropfenweise 1 g Chlor-ameisensäure-äthylester. Während der Reaktion wird die Lösung schwach alkalisch gehalten. Wenn der Geruch des Säure-chlorids verschwunden ist, säuert man mit Salzsäure an und nimmt die ausgeschiedene, bräunliche Masse in Äther auf. Nach dem Trocknen der Äther-Lösung mit CaCl<sub>2</sub> wird der Äther verdampft und der Rückstand durch Anreiben mit Petroläther, der wenig Benzol enthält, zur Krystallisation gebracht. Die Reinigung geschieht durch Lösen des Rohprodukts in wenig Benzol und vorsichtigen Zusatz von Petroläther zu dieser Lösung. Feine, farblose Prismen vom Schmp. 96—97°. Ausbeute 1 g.

Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, ziemlich schwer in Petroläther, fast unlöslich in Wasser. Von Alkali wird das Urethan aufgenommen, nicht von verdünnten Säuren.

3.484 mg Sbst.: 8.04 mg CO<sub>2</sub>, 1.87 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N (249). Ber. C 62.62, H 6.07. Gef. C 62.94, H 6.01.

Mit Bichromat-Schwefelsäure gibt das Urethan, ebenso auch das nachstehende Anhydrid eine prachtvolle Violettfärbung.

*N*-Carboxy-tetrahydro-chinaldinsäure-anhydrid (IX) (T. Hoshino).

Das Urethan reagiert in der Kälte nicht mit Thionylchlorid. Erhitzt man aber 1 g mit 5 ccm SOCl<sub>2</sub> auf dem mäßig siedenden Wasserbade, so setzt bald die Reaktion ein, die nach 5—10 Min. zu Ende ist. Jetzt wird das noch vorhandene Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus heißem Benzol umkrystallisiert. Beim Erkalten scheiden sich farblose, prismatische Krystalle ab (0.5 g), die bei 155—156° schmelzen.

3.632 mg Sbst.: 8.69 mg CO<sub>2</sub>, 1.48 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N (203). Ber. C 65.00, H 4.47. Gef. C 65.25, H 4.56.

Das Anhydrid ist schwerer löslich als das Urethan, unlöslich in Wasser. Erhitzt man mit verd. Salzsäure, so geht die Verbindung unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung in Lösung. Aus der Lösung wurde Tetrahydro-chinaldinsäure als Chlorhydrat isoliert. Ebenso führt Kochen mit verd. Lauge zur Lösung, wobei ebenfalls Kohlensäure abgespalten wird.

*N*-Acetyl-tetrahydro-chinaldinsäure (T. Hoshino).

Die Lösung von 1 g Tetrahydro-chinaldinsäure-Chlorhydrat in 3 ccm Pyridin, mit 1.6 g Essigsäure-anhydrid versetzt, wird 5 Min. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Die erkaltete Lösung, in 10 ccm Wasser, dem 6 ccm konz. HCl zugesetzt sind, eingegossen, scheidet das krystallinische Reaktionsprodukt (1 g) aus, das aus wenig Alkohol umkrystallisiert wird. Prismen vom Schmp. 175—176°. Leicht löslich in Aceton, schwerer in Äther und Benzol, schwer in Petroläther, nicht unerheblich in Wasser.

3.791 mg Sbst.: 9.19 mg CO<sub>2</sub>, 2.06 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N (219). Ber. C 65.72, H 5.98. Gef. C 66.12, H 6.08.

*N*-Benzoyl-tetrahydro-chinaldinsäure (X) (T. Hoshino).

1.8 g Tetrahydro-chinaldinsäure-Chlorhydrat wird in 20 ccm kalter 6-proz. Natronlauge gelöst und nach Schotten-Baumann mit 1.6 g Benzoylchlorid zur Umsetzung gebracht. Wenn das Chlorid verbraucht ist, säuert man mit Salzsäure an, saugt den nach und nach krystallin werdenden Niederschlag ab, wäscht mit etwas Äther (trocken 2.1 g) und krystallisiert aus 5 ccm Alkohol um. Durch Wiederholung dieser Reinigung gewinnt man das Benzoylderivat rein. Schmp. 187—188° unt. Zers. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, ziemlich schwer in Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Zum Umkrystallisieren eignet sich auch Benzol.

3.860 mg Sbst.: 10.27 mg CO<sub>2</sub>, 1.90 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N (281). Ber. C 72.57, H 5.38. Gef. C 72.56, H 5.51.

Die Benzoylgruppe wird schwierig abgespalten, 1-stdg. Erhitzen mit 7-proz. HCl oder 10-proz. NaOH auf dem Wasserbade ließ eine Probe nahezu unverändert.

*N*-Benzoyl-tetrahydro-chinaldinsäure und Thionylchlorid  
(T. Hoshino).

1 g der Substanz wird mit 5 ccm Thionylchlorid übergossen; die Reaktion wird durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade eingeleitet und ist unter diesen Bedingungen nach etwa 10 Min. beendet. Das überschüssige Thionylchlorid wird jetzt im Vakuum weggenommen, es hinterbleibt ein rotbraunes

Öl, das bald zum größten Teil krystallinisch erstarrt. Man zieht, am besten noch ehe die Krystallisation erfolgt ist, einige Male mit kaltem, niedrig siedendem Petroläther aus und erhält in diesen Auszügen nach kurzer Zeit Krystalle eines farblosen, sehr labilen Körpers, der nach dem Absaugen und Trocknen seine Löslichkeit in organischen Mitteln verliert, und der nach der qualitativen Probe stark schwefelhaltig ist. Die Ausbeute bei einem Versuch überstieg nie 0.2 g. Ein frisch dargestelltes Präparat wurde in Benzol mit Chinolin zusammengebracht. Sofort trat intensive Rotfärbung auf. Man erhitzte noch 5 Min. auf dem Wasserbade, saugte noch heiß den Niederschlag ab, den man mit Benzol und hernach, zur Entfernung von Chinolin-Chlorhydrat, mit Wasser wusch. Auch in diesem Rohprodukt (0.3 g) war noch Schwefel nachzuweisen. Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus wenig Eisessig erhielt man schöne rote Krystalle vom Schmp. 240—245°, die die Mischprobe mit dem Besthornschen Farbstoff hielten. Die Identität wurde durch die Analyse weiter belegt.

3.856 mg Subst.: 11.31 mg CO<sub>2</sub>, 1.51 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub> (284). Ber. C 80.25, H 4.26. Gef. C 79.99, H 4.38.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches trat unverkennbar der Geruch des Benzoylchlorids auf. Zu seinem exakten Nachweis wurde das erste Petroläther-Extrakt, in dem die Hauptmenge davon enthalten sein mußte, nach Entfernung der Krystallisation bis zum Verschwinden des Geruchs mit verd. Natronlauge geschüttelt. Aus der alkalischen Lösung wurde 0.12 g Benzoesäure isoliert.

#### Spaltung der Hexahydro-Verbindung IV durch Salzsäure (T. Hoshino).

Es wurde jeweils 1 g Substanz mit 20 ccm 20-proz. Salzsäure unter CO<sub>2</sub> im Einschmelzrohr 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Kürzere Zeit genügt nicht, um vollständig zu spalten. Die klare gelbe Lösung wurde zur Entfernung des nicht basischen Hydro-carbostyrils (XVII) 3-mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die so isolierten braunen Krystalle, 0.06 g, ließen sich aus Alkohol zu schönen farblosen Nadeln umreinigen. Schmp. 163—164°.

3.560 mg Subst.: 9.60 mg CO<sub>2</sub>, 2.00 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON (147). Ber. C 73.46, H 6.17. Gef. C 73.54, H 6.29.

Die mit Chloroform extrahierte salzsaure Lösung wird mit heiß gesättigtem Barytwasser alkalisch gemacht, wobei sich ein gelbbraunes Öl abscheidet. Es wird in Äther aufgenommen, die stark fluorescierende Äther-Lösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdampfen hinterbleibt ein Öl (0.4—0.5 g), das der Wasserdampf-Destillation unterworfen wird. Aus dem mit Äther isolierten öligen Destillat erhielt man mit wenig alkoholischer Salzsäure farblose Prismen eines Chlorhydrates vom Schmp. 181°. Nach Schmelzpunkt und Mischprobe liegt das Chlorhydrat von Tetrahydro-chinolin vor.

Bei einem zweiten Versuch wurde das übertriebene Öl in Salzsäure gelöst und diese Lösung mit überschüssiger konz. Natriumnitrit-Lösung versetzt. Das zuerst ausgeschiedene rotbraune Öl krystallisierte auf Reiben mit dem Glasstab nach einiger Zeit. Aus Alkohol erhält man die Substanz in gelbbraunen Krystallen vom Schmp. 142—143° (unt. Zers.). Sie ist iden-

tisch mit *N*-Nitroso-nitro-tetrahydrochinolin<sup>7)</sup>, was durch Mischprobe mit einem Vergleichspräparat und durch Analyse bewiesen wurde.

3.605 mg Sbst.: 6.89 mg CO<sub>2</sub>, 1.47 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (207). Ber. C 52.15, H 4.38. Gef. C 52.12, H 4.57.

Die salzsaure Lösung, aus der das Nitrosamin ausgefällt war, wurde wieder alkalisch gemacht. Das abgeschiedene Öl nahm man in Äther auf und führte den Inhalt der eingedampften Äther-Lösung mit Methyljodid in ein Jodmethylat über, das, aus wenig Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet, den Schmp. vom Chinolin-Jodmethylat (133–134<sup>0</sup>) besaß und, mit dieser Substanz gemischt, den Schmp. hielt.

Der basische Anteil aus der Salzsäure-Spaltung hat sich nur etwa zur Hälfte in Tetrahydro-chinolin und Chinolin aufteilen lassen, die erste Base wurde in größerer Menge erhalten. Bei der Wasserdampf-Destillation blieb eine harzige gelbe Masse zurück, vermutlich polymerisiertes Dihydro-chinolin.

Tetrahydro-chinaldinsäure: Aus der mit Ba(OH)<sub>2</sub> alkalisch gemachten Spaltlösung, der die in Äther löslichen Basen entzogen waren, wurde alsbald mit Schwefelsäure das überschüssige Ba<sup>++</sup> ausgefällt, und zwar so, daß keine Schwefelsäure in die Lösung hineinkam. Dampfte man jetzt im Vakuum bei 30–40<sup>0</sup> ein, so kamen bei einem Volumen von etwa 5 ccm aus der stark salzsauren Lösung derbe Prismen heraus, die nach einiger Zeit abgesaugt und durch Waschen mit konz. Salzsäure farblos wurden. Es waren 0.5 g. Das Salz schmolz bei 115–125<sup>0</sup>, wurde bei weiterem Erhitzen wieder fest und zersetzte sich bei 200<sup>0</sup> unter Braunfärbung.

Beim Trocknen in der mit Toluol geheizten Trockenpistole wurden 2 Mol. H<sub>2</sub>O abgegeben.

0.5248 g Sbst.: 0.0756 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, HCl + 2H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 14.44. Gef. H<sub>2</sub>O 14.29.

Im Gemisch mit den auf anderem Wege dargestellten Präparaten von Tetrahydro-chinaldinsäure-Chlorhydrat trat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

Schließlich wurde von dem Produkt der Spaltung noch das Nitrosamin bereitet. Aus Alkohol Schmp. 132<sup>0</sup> (unt. Zers.).

3.546 mg Sbst.: 7.63 mg CO<sub>2</sub>, 1.57 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (206). Ber. C 58.22, H 4.89. Gef. C 58.68, H 4.96.

<sup>7)</sup> B. 16, 730 [1883].