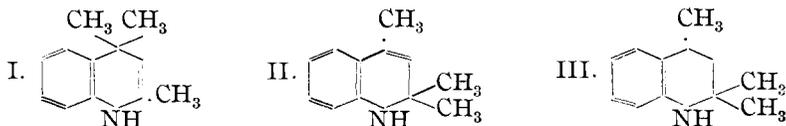


11. K. v. Auwers: Zur Abhandlung von G. Reddelien und Alfred Thurm: „Über das angebliche Aceton-anil“.

(Eingegangen am 5. Dezember 1932.)

Bei einer spektrochemischen Untersuchung über die Struktur der Schiffischen Basen¹⁾ hatte sich für das nach Knoevenagel²⁾ dargestellte „Aceton-anil“ ergeben, daß diese Substanz in ihrer Molrefraktion den Anilen des Isobutyr- und Trimethylacet-aldehyds ähnele, in ihrer Moldispersion dagegen in unerwarteter Weise von ihnen abweiche. Inzwischen haben Reddelien und Thurm³⁾ mitgeteilt, daß die Knoevenagelsche Verbindung in Wirklichkeit eine ganz andere procentische Zusammensetzung besitzt und aller Wahrscheinlichkeit nach ein Trimethyl-dihydrochinolin ist, für das die Formeln I und II in Betracht kommen.



Rechnet man die früheren Beobachtungen an „Aceton-anil“ und dessen *N*-Methyl-Derivat auf die neuen Formeln um, so erhält man die im folgenden zusammengestellten Werte. Beigefügt sind die Werte aus Kontrollbestimmungen an Präparaten, die ich Hrn. Reddelien verdanke. Auch das Reduktionsprodukt III konnte untersucht werden, da Hr. Reddelien auch diese Substanz freundlichst zur Verfügung stellte.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{15}N^{III} \frac{1}{4}$ (173.13)	54.56	54.95	1.28
Gef. „ { altes Präparat	57.19	57.81	2.26
{ neues „	57.19	57.80	2.26
EM (Mittel)	+2.63	+2.85	+0.98
$E\Sigma$ („)	+1.52	+1.65	+77 %
Ber. für $C_{13}H_{17}N^{III} \frac{1}{4}$ (187.15)	59.49	59.90	1.40
Gef. „ { altes Präparat	61.99	62.67	2.48
{ neues „	62.13	62.82	2.51
EM (Mittel)	+2.57	+2.85	+1.095
$E\Sigma$ („)	+1.37	+1.52	+78 %
Ber. für $C_{12}H_{17}N^{II} \frac{1}{3}$ (175.15)	55.06	55.41	1.19
Gef.	56.82	57.29	1.68
EM	+1.76	+1.88	+0.49
$E\Sigma$	+1.01	+1.07	+41 %

Der letzte Körper, das Reduktionsprodukt, wurde bei höherer Temperatur (65.3⁰) untersucht; nach Anbringung der erforderlichen Korrektur erhält man $E\Sigma_2^{23} = +0.9$ und $E\Sigma_1^{23} = +0.95$. Aus den seinerzeit für eine Reihe von Tetrahydro-chinolin-Derivaten mitgeteilten Beobachtungen⁴⁾

¹⁾ Auwers u. Wunderling, B. **65**, 70 [1932].

²⁾ B. **54**, 1722 [1921].

³⁾ B. **65**, 1511 [1932].

⁴⁾ Auwers u. Kraul, Ztschr. physikal. Chem. **116**, 456 [1925].

ergeben sich als Mittelwerte $E\Sigma_{\alpha} = +0.85$, $E\Sigma_{\beta} = +0.9$ und $E(\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}) = +44\%$. Nach seinen spektrochemischen Konstanten paßt also das Reduktionsprodukt vortrefflich in diese Körpergruppe hinein.

Wären die Dihydro-Derivate nach Schema I gebaut, so sollten sie ähnliche Exaltationen aufweisen wie die vierfach hydrierte Verbindung, da die isoliert liegende vierte Doppelbindung keine besondere Wirkung ausüben kann. Die bedeutende Steigerung der Exaltationen sowohl des Brechungs-, wie des Zerstreuungsvermögens beweist, daß diese Doppelbindung sich in Konjugation befindet, daß also das „Aceton-anil“ der Formel II entsprechen muß, wie Reddelien und Thurm bereits mitteilten.

Ein Vergleich der Konstanten dieser Substanzen mit denen anderer 1,2-Dihydro-chinoline ist vorläufig nicht möglich, da noch keine Vertreter dieser Körperklasse spektrochemisch untersucht worden sind. Zwar beabsichtigten Freund und Richard⁵⁾, die Molrefraktion solcher Verbindungen zu bestimmen, fanden aber ihre Veränderlichkeit an der Luft und ihre Zähigkeit so groß, daß sich das spez. Gewicht nicht genau ermitteln ließ. Das Knoevenagelsche „Aceton-anil“ verfärbt sich zwar auch allmählich an der Luft, doch bietet die Bestimmung seiner Konstanten keine Schwierigkeit. Die größere Haltbarkeit wird vermutlich durch die *gem.*-Dimethylgruppe bedingt, da durch sie die Autoxydation des Körpers erschwert wird. Zweifel an der Richtigkeit der von Reddelien und Thurm für die Substanz aufgestellten Formel brauchen durch diese Verschiedenheit nicht erweckt zu werden. Immerhin wäre es vielleicht nicht überflüssig, wenn die Konstitution des Körpers auch durch oxydativen Abbau⁶⁾ und durch Synthese seines Methyl-Derivates aus 2,4-Dimethyl-chinolin nach dem Freundschens Verfahren völlig sicher erwiesen würde.

Im folgenden sind die an den Reddelienschen Präparaten erhaltenen Beobachtungsdaten zusammengestellt.

2.2.4-Trimethyl-dihydro-chinolin: $d_4^{18.2} = 1.01097$. — $n_{\alpha} = 1.58241$, $n_{He} = 1.59010$, $n_{\beta} = 1.61096$ bei 18.2°).

1.2.2.4-Tetramethyl-dihydro-chinolin: $d_4^{20.2} = 1.0042$. — $n_{\alpha} = 1.58123$, $n_{He} = 1.58912$, $n_{\beta} = 1.61026$ bei 20.2° .

2.2.4-Trimethyl-tetrahydro-chinolin: $d_4^{15.4} = 0.95317$. — $n_{\alpha} = 1.53055$, $n_{He} = 1.53592$, 1.54947 bei 65.4° .

Marburg, Chemisches Institut.

⁵⁾ B. **42**, 1113 [1909].

⁶⁾ vergl. Freund, B. **37**, 4666 [1904].

⁷⁾ Bestimmungen von Hrn. Dr. Wunderling.