

2. Acetophenon und Dimethylanilin verbinden sich zu der Base  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ , daneben entsteht in kleiner Menge Tetramethyldiamidodiphenylmethan  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$  und Triphenylbenzol.

3. Benzophenon und Dimethylanilin ergeben die Base  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{H} \end{matrix}$ .

4. Aus Methylhexylketon und Dimethylanilin wurden erhalten die Base  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$  und eine Base  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}$ , die ein Hexyldimethylanilin zu sein scheint.

5. Diäthylketon und Dimethylanilin gaben hauptsächlich die Base  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$ .

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.

(Eingelaufen den 12. August 1887.)

## 1) Verwandlung der Indole in Hydrochinoline\*);

von *Emil Fischer* und *Albert Steche*.

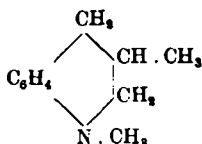
Die Methoden für die Synthese von Chinolinen sind so zahlreich und variationsfähig, dafs es kaum lohnend erscheint, dieselben zu vermehren. Durch energische Reduction lassen sich ferner die Chinoline in Tetrahydroverbindungen überführen. Dagegen war bisher keine irgendwie einfache Reaction zur Darstellung von Dihydrochinolinen bekannt. Wir haben dieselbe zufällig gefunden in der Wirkung der Halogenalkyle auf die Indole. Der Vorgang wurde am sorgfältigsten untersucht beim Methylketol und Jodmethyl. Dieselben vereinigen

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 818 und 2199.

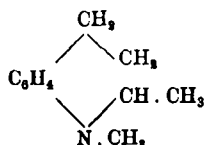
sich unter den später beschriebenen Bedingungen nach der Gleichung :



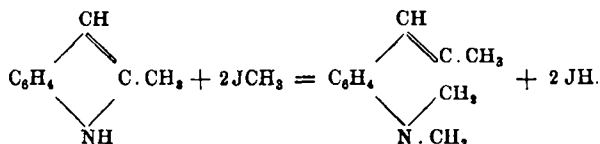
Das Product ist eine starke tertiäre Base, welche unzweifelhaft der Chinolinreihe angehört. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie in die Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$  verwandelt. Die letztere hat die Zusammensetzung eines Dimethyltetrahydrochinolins. Ihre Constitution entspricht der Formel :



wie sich aus folgenden Betrachtungen ergibt. Die Base ist tertiär; sie enthält ferner das aus dem Indol herstammende Methyl; sie ist endlich verschieden von dem gleich zusammengesetzten Dimethyltetrahydrochinolin, welches von O. Döbner und W. von Miller \*) aus dem Chinaldin gewonnen wurde, und mithin die Constitution :



besitzt. Die Wechselwirkung zwischen Methylketol und Jodmethyl vollzieht sich also im Sinne folgenden Schemas :



Aus dem Indolring wird durch Einschlebung von Methylen der Chinolinring und zugleich findet die Methylierung der Imidgruppe statt. Diese beiden Reactionen, welche sich

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 2468.

hier zu gleicher Zeit abspielen, stehen jedoch in keinem **ursächlichen** Zusammenhang ; denn sie **lassen sich** in anderen Fällen getrennt von einander ausführen. Bei den **complicirteren** Indolen gelingt es zuweilen , **secundäre** Hydrochinoline zu gewinnen, und andererseits **läßt sich auch** im Methylketol der Imidwasserstoff allein durch Alkyle, z. B. Aethyl ersetzen.

Die Entstehung der Chinoline aus den Indolen erscheint auf den ersten Blick ganz analog der **merkwürdigen Umwandlung** des Pyrrols in Pyridinderivate, **welche** C i a m i c i a n und D e n n s t e d t \*) mit Hülfe von Chloroform, Bromoform, Methylenjodid und Benzalchlorid ausgeführt haben. Entgegen den **gewöhnlichen** Erfahrungen über die **Beständigkeit** der Kohlenstoff-Stickstoffringe sehen wir in dem einen, wie in dem anderen **Falle** ein Kohlenstoffatom als neues Glied in den Ring eintreten. Bei **näherer** Betrachtung zeigt sich indessen, dafs zwischen beiden **Vorgängen** ein wesentlicher Unterschied besteht. Nach den interessanten Beobachtungen von C i a m i c i a n und S i l b e r \*\*) wird beim Pyrrol das **fiinfte Kohlenstoffatom** in die Metastellung zum Stickstoff, oder mit andren Worten, zwischen iwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome eingeschoben. Bei der Methylierung der Indole dagegen wird **vorübergehend** die Stickstoff-Kohlenstoffbindung **gelöst**, und durch das eintretende **Methylen** der Ring von neuem **geschlossen**. Ein weiterer **Unterschied** zwischen beiden **Reactionen** liegt in dem Umstande, dafs **bei** der Pyridinsynthese stets die Imidgruppe des Pyrrols oxydirt wird, wodurch der Vorgang den Charakter einer complexen Reaction **erhält**, **während** bei der Bildung der Hydrochinoline alle **übrigen** Atomgruppen des Indols **unverändert** bleiben und in Folge dessen der **Procefs** fast quantitative Ausbeuten liefert.

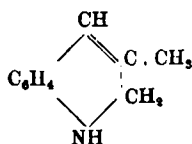
---

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1181.

\*\*) Daselbst 20, 191.

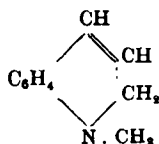
Die Bildung der Hydrochinoline aus den Indolen ist eine allgemeine Reaction. Sie wurde genauer untersucht bei dem Methylketol, dem Pr. 2-3-Dimethylindol und dem Pr. 2-3-Dimethyl- $\beta$ -naphtindol. Sie wurde ferner qualitativ nachgewiesen bei dem Skatol und dem Pr. 1<sup>n</sup>-Methylindol und dem Pr. 2-Phenylindol. Als Halogenalkyle kamen zur Anwendung das Jodmethyl und Chlormethyl, das Jodäthyl und Benzylchlorid.

Am leichtesten gelingt die Reaction bei Anwendung des Jodmethyls. Dasselbe wirkt am besten in einer Lösung von Methylalkohol. Aus dem Methylketol entsteht bei 100° in überwiegender Menge das zuvor erwähnte Dimethyldihydrochinolin. Als Nebenproduct wurde eine secundäre Base beobachtet, welche höchst wahrscheinlich das Monomethyldihydrochinolin von der Formel :



ist. Ein dem letzteren entsprechendes secundäres Dimethyldihydronaphtochinolin entsteht als Hauptproduct aus dem Dimethyl- $\beta$ -naphtindol.

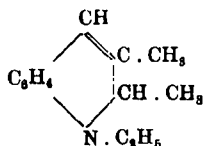
Bei den Isomeren des Methylketols und bei den Phenylindolen wirkt das Jodmethyl erst bei einer Temperatur von 120°. Die betreffenden Producte sind noch nicht analysirt, aber es kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, daß die Base aus Pr. 1<sup>n</sup>-Methylindol die Zusammensetzung :



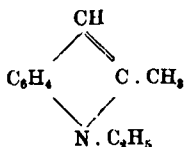
besitzt. Ihre Bildung beweist, daß bei dem Proceß das Methyl des Methylketols keine Rolle spielt.

Die kohlenstoffreicheren Alkyljodide wirken träger. Ge-

nauer wurde untersucht die Wechselwirkung zwischen Jodäthyl und Methylketol in alkoholischer Lösung bei 100°. Als Product der Reaction wurde eine tertiäre Chinolinbase erhalten, welche wir für ein Aethyldimethyldihydrochinolin von der Formel :



halten. Aber neben derselben fand sich in reichlicher Menge ein zweiter nicht basischer Körper, welcher die Zusammensetzung und Eigenschaften des Pr. 1<sup>n</sup>-2-Aethylmethylindols von der Formel :



besitzt. Der letztere kann durch erneute und andauernde Behandlung mit Jodmethyl oder Jodäthyl in Hydrochinoline verwandelt werden.

Viel ungünstiger war das Resultat bei Anwendung von Benzylchlorid. Dasselbe verbindet sich ebenfalls mit dem Methylketol bei 100°. Es entsteht aber nur in untergeordneter Menge eine Base, welche nicht ohne Zersetzung destillirt. Das Hauptproduct ist eine nicht basische, harzige Verbindung, deren Zusammensetzung wir nicht ermittelt haben.

Ganz anders verläuft endlich die Wechselwirkung zwischen dem Methylketol und Benzalchlorid oder Benzotrichlorid. Das erstere erzeugt gerade so wie Bittermandelöl Benzylidenmethylketol \*). Das zweite wirkt im wesentlichen wie Benzoylchlorid \*\*).

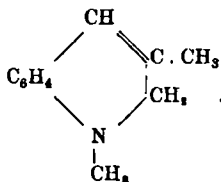
\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2988.

\*\*) Daselbst **20**, 815.

Chloroform und Methylenjodid haben wir nicht mit den Indolen combinirt, weil Herr Ciamician solche Versuche schon vor längerer Zeit angekündigt und privatim uns von der Fortsetzung derselben Mittheilung gemacht hat.

### Methylierung des Methylketols.

*Dimethyldihydrochinolin,*



Reines destillirtes Methylketol wird in der gleichen Menge Methylalkohol gelöst, mit der  $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Jodmethyl versetzt und das Gemisch 15 bis 20 Stunden im geschlossenen Rohr oder im Autoclaven auf  $100^\circ$  erhitzt. Beim Erkalten scheidet die Flüssigkeit eine reichliche Menge von wenig gefärbten Krystallen ab. Das Oeffnen des Gefäßes muß selbstverständlich mit Vorsicht ausgeführt werden, weil dabei eine große Menge von Methyläther entweicht. Die Krystalle werden von der dunklen Mutterlauge getrennt und mit absolutem Alkohol gewaschen. Dieselben sind das Jodhydrat des Dimethyldihydrochinolins. Sie werden in heißem Wasser gelöst, mit Alkali übersättigt, die abgeschiedene Base mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert und destillirt. Die Ausbeute an reiner Base beträgt 80 pC. des angewandten Methylketols. Eine weitere, aber nicht sehr erhebliche Menge derselben Verbindung befindet sich in der ersten vom Jodhydrat abfiltrirten Mutterlauge. Will man sie gewinnen, so verfährt man in der Weise, wie es später für die Abscheidung der übrigen Hydrochinoline angegeben wird.

Für die Analyse wurde das Dimethyldihydrochinolin nochmals über Baryumoxyd im Vacuum destillirt. Diese Vorsicht

ist nöthig, weil die Verbindung sich an der Luft sehr schnell oxydirt, wobei Wasser entsteht und der Kohlenstoffgehalt heruntergedrückt wird.

- I. 0,2079 g Substanz gaben 0,6322 CO<sub>2</sub> und 0,1644 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1675 g       "       "       0,5108       "       "       0,1253       "  
 III. 0,1731 g       "       "       0,5252       "       "       0,1316       "  
 IV. 0,2669 g       "       lieferten bei 750 mm und 18° 21 cbcm N.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	83,02	82,93	83,16	82,9	—
H	8,2	8,2	8,3	8,4	—
N	8,8	—	—	—	9,0.

Die Base siedet unter 746 mm Druck constant bei 243 bis 244° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Sie färbt sich an der Luft schnell rosaroth. Im Vacuum destillirt ist sie ein farbloses, lichtbrechendes Oel, welches in verschlossenen Gefäßen in einer Kohlensäure- oder Wasserstoffatmosphäre unverändert bleibt und welches bei — 20° nicht erstarrt. Sie besitzt einen starken, dem Chinolin ähnlichen Geruch und einen bitteren, beissenden Geschmack. In Wasser ist sie wenig, in concentrirtem Alkali fast gar nicht löslich. Dagegen mischt sie sich in jedem Verhältnifs mit Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. In verdünnten Mineralsäuren löst sie sich leicht.

Das Hydrochlorat ist auch in Alkohol leicht löslich und fällt auf Zusatz von Aether in öligen Tropfen, welche schwer erstarren.

Das neutrale Sulfat scheidet sich beim Zusammenbringen der Base mit nicht zu viel concentrirter Schwefelsäure in alkoholischer Lösung nach einiger Zeit in schönen sechsseitigen farblosen Tafeln ab. Das Salz ist in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich. Das Jodhydrat löst sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol und scheidet sich aus heifsem

Alkohol in farblosen Prismen ab, welche bei 253° unter Zersetzung schmelzen.

Das Pikrat krystallisirt aus heifsem Alkohol in schönen goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 148°.

In einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid erzeugt die Base einen weifsen flockigen Niederschlag.

Bemerkenswerth ist endlich ihr Verhalten gegen Eisenchlorid. Versetzt man ihre stark salzsaure Lösung mit Eisenchlorid, so scheiden sich goldgelbe Krystalle aus, welche sich in Wasser ziemlich leicht, in starker Salzsäure dagegen schwer lösen und offenbar ein Eisendoppelsalz der Base sind.

Die letzere Reaction, in Verbindung mit der Rothfärbung an der Luft und dem eigenthümlichen Geruch, ist für diese Base und die verwandten Dihydrochinoline charakteristisch.

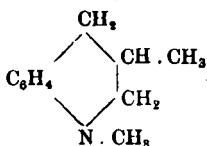
Mit Jodmethyl vereinigt sich das Dimethyldihydrochinolin in der Kälte langsam, beim Erhitzen auf 100° dagegen sehr rasch zu einem festen Product, welches aus heifsem Alkohol in feinen Blättchen vom Schmelzpunkt 246° krystallisirt. Die Verbindung wurde nicht analysirt, scheint jedoch das Jodmethylat der Base zu sein. Sie wird, ebenso wie das Jodmethylat des Chinolins, durch wässeriges Alkali in eine ölige Base verwandelt, welche in Aether leicht löslich ist.

Interessant ist das Verhalten des Dimethyldihydrochinolins gegen salpetrige Säure.

Versetzt man seine Lösung in kalter verdünnter Mineralsäure mit Natriumnitrit, so bleibt sie unverändert. Fügt man indessen einen Ueberschufs des Nitrits zu, so dafs alle Säure gebunden wird, so scheidet sich langsam ein braunrothes Oel ab, welches nach kurzer Zeit in der Kälte krystallinisch erstarrt. Das Product, welches jedenfalls kein einfaches Nitrosamin ist, bedarf der näheren Untersuchung.

Mafsgebend für die Beurtheilung der Constitution ist die Verwandlung der Base durch nascirenden Wasserstoff in das



*Dimethyltetrahydrochinolin,*

Zu dem Zweck löst man dieselbe in 10procentiger Salzsäure, fügt einen Ueberschuß von granulirtem Zinn zu und kocht 1 bis 2 Stunden, bis die Flüssigkeit ganz entfärbt ist. Die vom Zinn abgegossene Lösung wird mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende Oel ist wasserhell und färbt sich an der Luft nicht mehr roth. Dasselbe wird mit Aether ausgezogen und nach dem Verdampfen des letzteren destillirt. Für die Analyse wurde das Präparat nochmals über Baryumoxyd destillirt.

0,1697 g gaben 0,5104 CO<sub>2</sub> und 0,1484 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N	Gefunden
C	81,99	82,02
H	9,32	9,71.

Die Base siedet constant unter dem Druck von 749 mm bei 239° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Sie besitzt einen brennenden Geschmack und chinolinähnlichen Geruch. In Wasser ist sie schwer, in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich.

Ihre Salze sind meist in Wasser leicht löslich.

Das Hydrochlorat scheidet sich beim Verdampfen der salzsauren Lösung in feinen, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Kryställchen ab.

Das Sulfat fällt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in feinen farblosen Blättchen.

Das Pikrat scheidet sich beim Zusammenbringen der Säure mit der alkoholischen Lösung der Base sofort als gelber Niederschlag ab; es krystallisirt aus heifsem Alkohol in hellgelben Tafeln, welche bei 161 bis 162° (uncorrigirt) schmelzen.

Schwer löslich in Wasser ist das Chloroplatinat. Es fällt aus der salzsauren Lösung der Base durch Platinchlorid als hellgelber flockiger Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in hellrothe Kryställchen verwandelt. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Salz und die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend rosaroth, später braun.

Mit Eisenchlorid giebt diese Base eine ähnliche Verbindung, wie die vorhergehende. Dieselbe scheidet sich aus der sauren Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid als braunrother amorpher Niederschlag ab; dieser ist in reinem Wasser ziemlich leicht, in starker Salzsäure schwer löslich. Bei seiner Bereitung färbt sich in der Regel die Mutterlauge durch einen secundären Oxydationsproceß rosaroth.

Dieselbe Färbung entsteht allemal in der Lösung der Base durch andere Oxydationsmittel, z. B. salpetrige Säure.

Mit Benzotrichlorid und wenig Chlorzink auf dem Wasserbade erhitzt, liefert die Base einen malachitgrünartigen Farbstoff.

*Jodmethylat*,  $C_{11}H_{15}N \cdot CH_3J$ .

Das Dimethyltetrahydrochinolin vereinigt mit Jodmethyl schon beim längeren Stehen in der Kälte. Rasch erfolgt die Vereinigung beim Erhitzen gleicher Theile beider Materialien im geschlossenen Rohr auf 100°. Der krystallinisch erstarrte Röhreninhalt wurde mit Aether gewaschen, aus heißem Wasser umkrystallisirt und für die Analyse im Vacuum getrocknet.

Jodbestimmung durch Titration nach Gay-Lussac.

0,1515 g Substanz brauchten 5,0 cbcm  $\frac{1}{10}$  Normalsilberlösung.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{18}NJ$	
J	41,65	41,8.

Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich aus heißem in schönen farblosen Blättchen, aus heißem Alkohol in feinen Blättchen oder Nadeln ab. Es

schmilzt bei 250 bis 251° (uncorrigirt) unter Zersetzung und wird, ebenso wie die gewöhnlichen quaternären Anmoniumjodide, aus der wässerigen Lösung durch Natronlauge unverändert gefällt.

In allen zuvor beschriebenen Reactionen zeigt diese Base grofse Aehnlichkeit mit einem Dimethyltetrahydrochinolin, welches von O. Döbner und W. von Miller aus dem Chinaldin gewonnen wurde\*). Sie ist aber scharf von demselben unterschieden durch den Siedepunkt und durch den Schmelzpunkt des Jodmethylats und Pikrats. Herr O. Döbner hatte die Freundlichkeit uns eine Probe des Chinaldinderivates zu übersenden, mit der gleichzeitigen Mittheilung, dafs deren Jodmethylat nach seiner Beobachtung bei 205° schmelze. Wir können dies bestätigen und haben ausserdem noch das Pikrat der Base untersucht und den Schmelzpunkt bei 187 bis 188° gefunden.

Wir stellen nochmals die Daten zusammen, welche die Verschiedenheit der beiden Dimethyltetrahydrochinoline beweisen.

Base aus Chinaldin :	Base aus Methylketol :
Siedepunkt 245 bis 248°	239°
Schmelzpunkt des Jodmethylats 205°	250 bis 251°
„ „ Pikrats 187 bis 188°	161 bis 162°.

Dieses Resultat dürfte genügen, um die oben aufgestellte Formel des Dimethyldihydrochinolins zu begründen. Die Basen aus Methylketol sind demnach als Derivate des  $\beta$ -Methylchinolins\*\*) zu betrachten.

*Secundäres Hydrochinolin aus Methylketol.*

(Monomethyldihydrochinolin)

Bei der zuvor beschriebenen Darstellung des Dimethyldihydrochinolins aus Methylketol wurde erwähnt, dafs das Jod-

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2468.

\*\*) Dasselbst **17**, 1715.

hydrat der Base sich im reinen Zustande aus der methylalkoholischen Lösung abscheidet. Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge enthält eine zweite Chinolinbase, welche mit salpetriger Säure ein Nitrosamin bildet, mithin secundär ist. Zur Isolirung derselben wird die Mutterlauge zunächst verdampft, um den Methylalkohol zu entfernen, dann der Rückstand mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Das übergegangene Oel wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, eventuell von einer kleinen Menge unveränderten Methylalkohols abfiltrirt und die saure abgekühlte Flüssigkeit vorsichtig mit Natriumnitrit versetzt. Dabei fällt ein dunkles Oel, welches sofort mit Aether extrahirt und von der wässerigen Lösung getrennt wird. Beim Verdampfen des Aethers bleibt ein Oel, welches den Geruch und die Reactionen der Nitrosamine zeigt. Dasselbe wurde mit Zinn und Salzsäure in der Wärme reducirt. Es verwandelt sich dabei in eine Base, welche in bekannter Weise aus der sauren Lösung isolirt wurde. Die Analyse des destillirten Präparats ergab folgende Zahlen :

0,1799 g Substanz gaben 0,5349 CO<sub>2</sub> und 0,1473 H<sub>2</sub>O.

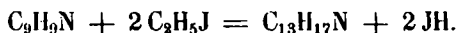
	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N	
C	81,6	81,1
H	8,84	9,1.

Die Base scheint demnach das secundäre Monomethyltetrahydrochinolin zu sein, welches aus dem Nitrosamin durch Abspaltung der Nitrosogruppe und durch weitere Anlagerung von Wasserstoff entstehen könnte. Das Material reichte für eine genaue Untersuchung nicht aus. Wenn die Auffassung richtig ist, so würde diese Verbindung das Tetrahydro- $\beta$ -methylchinolin sein.

### Aethylirung des Methylketols.

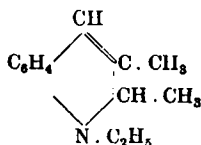
Erhitzt man 1 Th. Methylketol mit 1 Th. Aethylalkohol und 2½ Th. Jothäthyl während 15 Stunden im verschlossenen

Rohr auf 100°, so resultirt eine rothbraune Lösung, welche beim Erkalten nur wenige Krystalle abscheidet. Die letzteren sind unlöslich in Wasser und liefern beim Kochen mit Alkali eine ölige mit Wasserdämpfen flüchtige Base, deren starker Geruch zugleich an Campher und Piperidin erinnert. Das Rohproduct wird ohne weiteres zur Entfernung des Alkohols und Jodäthyls auf dem Wasserbad verdampft, der Rückstand mit Natronlauge übergossen und mit Wasserdampf destillirt. Dabei geht verhältnißmäfsig langsam ein farbloses Oel über, welches einen campherähnlichen Geruch besitzt. Dasselbe ist im Wesentlichen ein Gemenge eines Hydrochinolins und eines Indols. Zur Trennung dieser beiden Producte wird das Oel mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Dabei geht die Chinolinbase in die wässrige Lösung, während das Indol in dem Aether zurückbleibt. Die Base hat die Zusammensetzung  $C_{13}H_{17}N$  und entsteht aus dem Methylketol nach der empirischen Gleichung :



Interpretirt man den Vorgang in derselben Weise, wie die Entstehung des Dimethyldihydrochinolins, so ist die Aethylbase aufzufassen als

*Aethyldimethyldihydrochinolin.*



Aus der sauren Lösung wird die Base mit Alkali abgeschieden, mit Aether aufgenommen und nach dem Verdampfen desselben destillirt. Unter den oben beschriebenen Bedingungen erhielten wir durchschnittlich von diesem Product die Hälfte

des angewandten Methylketols. Für die Analyse wurde das Präparat nochmals über Baryumoxyd im Vacuum destillirt.

0,1960 g Substanz gaben 0,5971  $\text{CO}_2$  und 0,1626  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1783 g „ „ 12 cbcm N bei 22° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}$	Gefunden	
C	83,42	83,09	—
H	9,1	9,2	—
N	7,49	—	7,54.

Die Base siedet unter 750 mm Druck constant bei 255 bis 257° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Sie ist an der Luft viel beständiger als die Methylbase und zeigt in Folge dessen die für jene so charakteristische Rothfärbung kaum. Es scheint demnach, daß diese Reaction nur den Dihydrochinolinen eigen ist, welche im Chinolinkern die Methylengruppe enthalten. Im übrigen ist die Aethylverbindung der Methylbase sehr ähnlich. Sie bildet mit Mineralsäuren leicht lösliche Salze und liefert mit Eisenchlorid eine in concentrirter Salzsäure fast unlösliche, hellrothe krystallinische Verbindung.

Das Jodmethylat entsteht leicht beim Erhitzen der Base mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf 100°. Es scheidet sich aus heißem Wasser oder Alkohol in farblosen Krystallen ab, welche bei 189° (uncorr.) schmelzen und die Zusammensetzung  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J}$  haben.

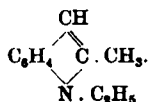
I. 0,1305 g Substanz brauchten 4,0 cbcm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung.

II. 0,4751 g „ „ 14,5 „ „

III. 0,1670 g „ „ 5,1 „ „

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
J	38,6	38,9	38,7	38,7.

Durch Alkali wird auch dieses Jodmethylat leicht zersetzt und es entsteht eine ölige, in Aether lösliche Base.

*Pr 1<sup>n</sup>-2-Aethylmethylinol (Aethylmethylnketol).*

Dasselbe entsteht ungefähr in der gleichen Menge wie die Chinolinbase bei der Aethylierung des Methylnketols und bleibt beim Ausschütteln der ätherischen Lösung des Rohproductes mit Salzsäure, wie zuvor erwähnt, im Aether zurück. Verdampft man denselben und destillirt den Rückstand, so geht das Indol zwischen 285 bis 290° als hellgelbes Oel über, welches sich aber an der Luft bald dunkel färbt. Für die Analyse wurde deshalb das Präparat ebenfalls im Vacuum destillirt.

0,1702 g Substanz gaben 0,5170 CO<sub>2</sub> und 0,1262 H<sub>2</sub>O.

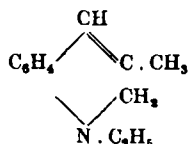
0,2221 g       "       "       17,9 ccm N bei 23° und 754 mm.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N	Gefunden
C	83,02	82,84
H	8,18	8,24
N	8,80	9,01.

Das Aethylmethylnketol siedet unter 750 mm Druck constant bei 287 bis 288° (Quecksilberfaden ganz im Dampf), erstarrt selbst in einer Kältemischung nicht und färbt den Fichtenspahn ebenso stark wie die einfachen Indole. Es liefert ferner ein dunkelrothes Pikrat, welches aus Benzol in feinen Nadelchen krystallisirt und bei 145 bis 146° schmilzt.

Durch fortgesetzte Behandlung mit Jodalkylen wird auch dieses Indol in Hydrochinolin verwandelt. Erhitzt man es z. B. 20 Stunden lang mit Jodäthyl auf 100°, so wird eine beträchtliche Menge des zuvor beschriebenen Aethyldimethylhydrochinolins gebildet. Noch leichter gelingt dieselbe Reaction mit Jodmethyl und liefert das

*Aethylmethyldihydrochinolin,*



1 Th. Aethylmethylketol wird mit 1 Th. Methylalkohol und 2 Th. Jodmethyl 15 Stunden auf 120° erhitzt. Der Röhreninhalt ist dann größtentheils zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Zur Isolirung der Base wird die Masse mit Alkali zersetzt und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Salzsäure geschüttelt und aus der sauren Lösung die Base wieder mit Alkali in Freiheit gesetzt. Das Rohproduct ist ein rothgefärbtes Oel und wird durch Destillation gereinigt. Seine Menge betrug 75 pC. des angewandten Indols.

0,1694 g Substanz gaben 0,5175 CO<sub>2</sub> und 0,1391 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N	Gefunden
C	83,2	83,3
H	8,7	9,1.

Die Base ist ein farbloses Oel, welches bei 750 mm Druck constant bei 254 bis 255° siedet (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und sich an der Luft rosaroth färbt.

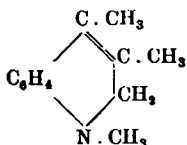
Ihre Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Das Sulfat scheidet sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in feinen glänzenden Blättchen ab.

Schwer löslich in Wasser ist das Chloroplatinat. Dasselbe scheidet sich aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Platinchlorid in roth gefärbten Krystallen ab, welche dann selbst von kochendem Wasser schwer gelöst und gleichzeitig zersetzt werden.

Eisenchlorid fällt aus der stark salzsauren Lösung ebenfalls einen rothgelben krystallinischen Niederschlag.



*Trimethyldihydrochinolin,*

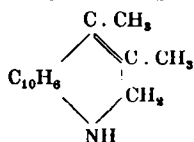
Die Base entsteht aus dem Pr 2-3-Dimethylindol unter denselben Bedingungen, wie sie beim Methylketol angegeben sind. Das in langen Prismen krystallisirende jodwasserstoffsaurer Salz, dessen Menge 170 bis 180 pC. des angewandten Indols beträgt, wird durch Absaugen der Mutterlauge und Waschen mit kaltem Alkohol leicht gereinigt. Die mit Alkali abgeschiedene Base wurde für die Analyse über Baryumoxyd im Vacuum destillirt.

0,2270 g Substanz gaben 0,6922 CO<sub>2</sub> und 0,1804 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N	Gefunden
C	83,2	83,2
H	8,7	8,8.

Die Base siedet bei 745 mm Druck constant bei 244° (Quecksilberfaden ganz im Dampf), also bei derselben Temperatur wie das Dimethyldihydrochinolin. Sie zeigt alle Reactionen, welche von dem letzteren als charakteristisch angegeben sind.

Ihr Sulfat fällt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in feinen glänzenden Blättchen. Das Chloroplatinat bildet hellrothe, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle und wird durch Kochen mit Wasser zersetzt.

*Dimethyldihydro-β-naphtochinolin,*

Von den Indolen des Naphtalins ist das Dimethylderivat,

welches aus der Verbindung des  $\beta$ -Naphtylhydrazins mit der Lävulinsäure entsteht und in der nachfolgenden Abhandlung ausführlich beschrieben wird, am leichtesten darzustellen. Wir haben es deshalb gewählt, um die Bildung des Hydrochinolins zu untersuchen.

Erhitzt man das Pr 2-3-Dimethyl- $\beta$ -naphtindol mit der  $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Jodmethyl 15 Stunden im Einschmelzrohr auf  $100^\circ$ , so erstarrt die Masse krystallinisch. Die Krystalle sind das jodwasserstoffsäure Salz des gebildeten Dihydrochinolins. Sie wurden mit Alkohol gewaschen, dann in Wasser gelöst und mit Alkali zersetzt. Dabei fällt die Base als weißer flockiger Niederschlag; derselbe wurde mit Wasserdampf destillirt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und für die Analyse im Vacuum getrocknet.

0,1639 g Substanz gaben 0,5196  $\text{CO}_2$  und 0,1096  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$	Gefunden
C	86,1	86,4
H	7,2	7,4.

Da jedoch die Zahlen an Schärfe zu wünschen übrig lassen und zudem die Differenz zwischen der Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$  und der kohlenstoffreicheren  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}$  im Procentgehalt von Kohlenstoff und Wasserstoff sehr gering ist, so haben wir zur Sicherstellung der oben angenommenen Formel das schön krystallisirende Jodhydrat analysirt. Dasselbe scheidet sich aus heißem Wasser in fast farblosen Nadeln ab und wurde für die Analyse im Vacuum getrocknet.

1. 0,2256 g gaben 0,1591 Jodsilber.

2. 0,396 „ „ 0,2781 „

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NHJ}$	Gefunden	
		1.	2.
J	37,7	88,07	37,93.

Da die kohlenstoffreichere Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NHJ}$  nur 36,2 pC. Jod verlangt, so scheint uns dieses Resultat entscheidend zu sein.

Die Wirkung des Jodmethyls auf das Naphtindol würde demnach im Sinne der Gleichung :



verlaufen und wäre etwas verschieden von der Methylierung des Methylketols.

Wir betrachten deshalb das vorliegende Dihydronaphtochinolin als Imidbase. Der strenge Beweis dafür wäre allerdings noch zu liefern, da die salpetrige Säure bei diesen Basen kein scharfes Unterscheidungsmittel ist. Versetzt man die schwefelsaure Lösung der Verbindung mit Natriumnitrit, so scheidet sich erst bei einem Ueberschufs der letzteren ein rasch erstarrendes Oel ab, welches die Reaction der Nitrosamine zeigt. Aber eine ähnliche Erscheinung beobachtet man auch bei den tertiären Hydrochinolinen, welche früher beschrieben wurden.

Das Dimethyldihydronaphtochinolin schmilzt bei 115°. Es ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Das Jodhydrat ist schwer löslich in Wasser und Alkohol. Dasselbe gilt vom Chloroplatinat, während die Salze mit den Mineralsäuren leicht löslich sind.

Der Vergleich der Chinoline mit den Dihydro- und Tetrahydroverbindungen ergibt folgende Unterschiede.

1) Die Jodmethyle der Chinoline und der tertiären Dihydrochinoline werden durch verdünnte Alkalien leicht zersetzt und in Basen verwandelt, welche in Aether löslich sind.

Dagegen sind die Jodmethyle der tertiären Tetrahydrochinoline gegen Alkalien beständig, verhalten sich also wie die gewöhnlichen quaternären Ammoniumverbindungen.

2) Die Dihydrochinoline, welche im Indolring Methylene enthalten, färben sich an der Luft sehr rasch durch Oxydation fuchsinroth.

Sie sind überhaupt gegen oxydirende Agentien empfindlicher, als die vollständig hydrirten Basen.

---