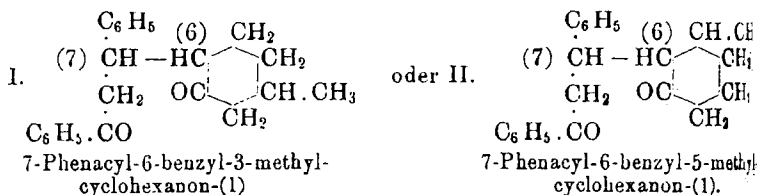


652. Hans Stobbe: *Bz-Tetrahydrochinolinderivate aus semicyclischen 1,5-Diketonen der Hexamethylenreihe.*

[Mittheilung aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig (Eingeg. am 4. November 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn O. Diehl)]

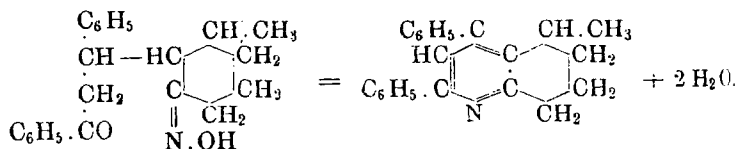
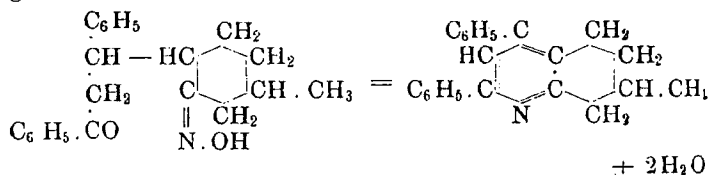
Im Anschluss an die in der voranstehenden Abhandlung erwähnten Untersuchungen berichte ich hier über einige Derivate eines semicyclischen 1,5-Diketones der Hexamethylenreihe.

Aus β -Methylcyclohexanon und Benzalacetophenon erhält man, neben mehreren anderen Producten, ein bei 149—151° schmelzendes Additionsproduct¹⁾, dessen Constitution noch nicht sicher bestimmt ist und vorläufig durch eine der beiden folgenden Formeln veranschaulicht werden muss:



Dieses Diketon liefert bei der Einwirkung von überschüssigem freiem Hydroxylamin, unter den üblichen Bedingungen ebenfalls kein Dioxim, sondern immer nur das bereits beschriebene bei 215—216° schmelzende Monoxim²⁾.

Kocht man aber seine wasserfreien Lösungen mit salzsaurem Hydroxylamin, oder leitet man in eine kalte Benzollösung des Oxims trocknes Chlorwasserstoffgas, so erhält man unter Abspaltung von 3 bezw. 2 Mol. Wasser eine sauerstofffreie Base $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}$, deren Entstehung bei Zugrundelegung der beiden obigen Formeln und unter der willkürlichen Annahme, dass die Oximierung am Carbonyl des Hexamethylenringes erfolgt, durch die beiden folgenden Gleichungen ausgedrückt wird:

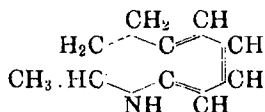


¹⁾ Diese Berichte 35, 1445 [1902].

²⁾ loc. cit. S. 1448. Vergl. auch die voranstehende Abhandlung.

Diese Base ist demnach ein Derivat eines Tetrahydrochinolins, und zwar eines solchen mit hydrirtem Benzolkern, jedenfalls der erste Repräsentant einer Gruppe von Verbindungen, die man bisher auf keinem anderen Wege darzustellen vermochte.

Wenn wir die länger bekannten Tetrahydroverbindungen, die meist durch Reduction von Chinolin und dessen Abkömmlingen entstehen, und die also einen hydrirten Pyridinring enthalten, *Py-Tetrahydrochinoline*, z. B.

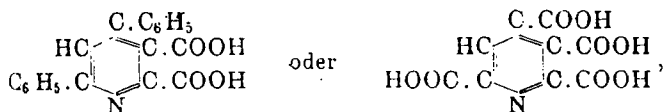


Py-Tetrahydrochinaldin

können, registriren wir die neue Verbindung zweckmässig als *Bz-Tetrahydroverbindung*, folglich als *α - γ -Diphenyl-*m*-methyl-*Bz*-tetrahydrochinolin* oder als *α - γ -Diphenyl- α -methyl-*Bz*-tetrahydrochinolin*.

Sie unterscheidet sich natürlich wesentlich von den *Py-Tetrahydroverbindungen*. Während diese sich vollkommen so verhalten wie secundäre fettaromatische Amine, hat unsere neue Base die Eigenschaften eines tertiären Amins, d. h. wahren Chinolincharakter; sie vereinigt sich mit Alkylhaloiden zu beständigen quartären Ammoniumverbindungen.

Ich durfte erwarten, dass bei geeigneter Oxydation dieses Chinolinderivates nur der hydrirte Benzolring zerstört werden würde, und dass ich unter den Reactionsproducten Pyridinpolycarbonsäuren, etwa eine *α , γ -Diphenyl- α' , β' -pyridindicarbonsäure* oder gar die bekannte *α , α' , β' , γ -Pyridintetracarbonsäure*¹⁾,



zufinden würde.

Diese Voraussetzung hat sich nach meinen bisherigen Versuchen nur in ganz geringem Maasse bestätigt. Ich konnte feststellen, dass die Oxydation mit Permanganat in heisser schwefelsaurer Lösung²⁾ erstens sehr träge verlief, und dass die sauren Reactionsproducte zum grössten Theile aus Benzoësäure, zum weit geringeren Theile aus einer stickstoffhaltigen syrupösen Säure bestehen, dass also bei diesem

¹⁾ O. Fischer und E. Täuber, diese Berichte 17, 2927 [1884]; Richard Michael, Ann. d. Chem. 225, 142 [1884].

²⁾ Vergl. Claus und Nicolaysen, diese Berichte 18, 2706 [1885]. — O. Doebner und von Mjller, diese Berichte 19, 1194 [1886].

Verfahren zur Hauptsache eine Sprengung beider Ringe stattgefunden haben muss.

In den folgenden Abschnitten ist eine genauere Beschreibung dieser Versuche enthalten, die theils von mir selbst, theils von Hrn. Max Heller ausgeführt worden sind.

Diphenyl-methyl-*Bz*-tetrahydrochinolin.

Darstellung. Auf Zusatz von 3 g Hydroxylaminchlorhydrat zu einer siedenden Lösung von 6 g Diketon in 40 g Alkohol findet eine heftige Reaction statt; die Masse schäumt stark auf und färbt sich plötzlich gelb. Sie wird noch etwa zehn Minuten am Rückflusskühler gekocht und dann vorsichtig in ganz verdünnte Natronlauge gegossen. Ein fester Kuchen scheidet sich ab, der nach dem Trocknen und Zerkleinern mehrmals aus Aether oder aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Schwach gelbe, kurze, zugespitzte Prismen oder schiefwinkelige Tafeln. Schmp. 112—113°.

0.1644 g Sbst.: 0.5310 g CO₂, 0.1050 g H₂O. — 0.1941 g Sbst.: 0.6269 g CO₂, 0.1248 g H₂O. — 0.1695 g Sbst.: 7.1 ccm N (16°, 755 mm). — 0.2263 g Sbst.: 9.5 ccm N (16°, 754 mm).

C₂₂H₂₁N. Ber. C 88.29, H 7.02, N 4.69.

Gef. » 88.09, 88.09, » 7.09, 7.14, » 4.85, 4.85.

Die Base ist leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, nicht allzu schwer in Aether, Alkohol und Ligroin.

Ihre Salze werden durch Wasser langsam zersetzt.

Das Sulfat entsteht beim Eintragen der Base in concentrirte Schwefelsäure; es löst sich darin mit gelber Farbe und mit intensiv blauvioletter Fluorescenz. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser fällt zunächst das Salz aus, welches aber bald hydrolysirt wird.

Chlorhydrat. Auch in concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) löst sich die Base langsam auf, nachdem sie vorher in ein gelbes Oel verwandelt wurde. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung des Tetrahydrochinolinderivates fallen momentan weisse Flocken aus, die sich sehr bald zusammenballen. Sie zerfließen in Berührung mit Wasser unter allmählicher Rückbildung der Base.

Wird dieses sehr unbeständige Salz schnell in absolutem Alkohol gelöst und mit Platinchlorid versetzt, so erhält man das

Chloroplatinat, (C₂₂H₂₁N)₂PtCl₆. Orangefarbenes Salz.

0.3143 g Sbst.: 0.0616 g Pt.

C₄₄H₄₄N₂PtCl₆. Ber. Pt 19.40. Gef. Pt 19.61.

Pikrat, C₂₂H₂₁N.C₆H₂(NO₂)₃OH. Gelbe Nadeln (aus absolutem Alkohol). Ungenauer Schmelzpunkt. Zersetzung zwischen 192 und 200°.

0.1917 g Sbst.: 17.80 ccm N (15.5°, 753 mm). — 0.2045 g Sbst.: 18.95 ccm N (15.5°, 751 mm).

C₂₈H₂₄N₄O₇. Ber. N 10.60. Gef. N 10.77, 10.70.

Das Jodmethylat, $C_{22}H_{21}N.CH_3J$, lässt sich gut bereiten, wenn man eine ätherische Lösung der Base (1 g) mit überschüssigem Methyljodid (5 g) mehrere Tage lang auf 100° im Rohr erhitzt. Schmp. $204-206^\circ$ (aus Wasser).

0.1118 g Subst.: 0.0600 g AgJ.

$C_{23}H_{24}NJ$. Ber. J 28.80. Gef. J 28.99.

Beim Erhitzen der beiden Ingredientien ohne Verdünnungsmittel vollzieht sich die Reaction zwar schneller, aber die Ausbeuten sind weniger gut.

Oxydation. 4 g Base (1 Mol.) werden mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, auf dem Wasserbade erwärmt und unter stetem Rühren eine vierprocentige Kaliumpermanganatlösung (20 g $KMnO_4$, entsprechend 9 Atomen Sauerstoff) hinzuge tropft. Erst nach drei Tagen war die Flüssigkeit entfärbt; sie wurde vom Braunstein abfiltrirt, alkalisch gemacht, ausgeäthert, bis auf ein kleines Volumen eingedampft, dann wieder angesäuert und bis zur Erschöpfung im Hagemann'schen Apparate ausgeäthert.

Die Extracte der alkalischen Flüssigkeit und des getrockneten Braunsteins enthielten 1.7 g der unveränderten Base.

Der saure Extract hinterliess beim Verdampfen einen schwach gelben Syrup (0.4 g), der im Laufe einiger Monate zum grössten Theile zu prächtigen Krystalldrüsen der Benzoësäure (0.3 g) erstarrte; die syrupösen Antheile waren stickstoffhaltig.

Hieraus folgt, dass der verfügbare Sauerstoff des reichlich verwendeten Permanganates auch bei sehr allmählichem Zusatz das Tetrahydrochinolin-derivat grösstentheils zerstört, bezw. bis zur Benzoësäure oxydirt, und dass demgemäss etwa die Hälfte der Base unverändert bleibt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

653. Zd. H. Skraup: Ueber den Einfluss der Brückenbindungen auf die Asymmetrie.

[Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.]

(Eingegangen am 11. October 1902).

Gelegentlich einer Discussion bei der Karlsbader Naturforscherversammlung über den von mir gehaltenen Vortrag »über sterische Behinderung« hat Hr. J. H. van 't Hoff darauf aufmerksam gemacht, dass die Bredt'sche Campherformel, welche zwei asymmetrische Kohlenstoffatome ungleicher Asymmetrie enthält, also nach der allgemeinen Formel für sterische Isomerie in vier räumlichen Formen auftreten sollte, in Wirklichkeit nur zwei solche liefert, wie am Modell hervorgeht. Hr. van 't Hoff hat ferner die Möglichkeit betont, dass vielleicht auch beim Cinchonin die Zahl der räumlichen Isomeren geringer sein könnte als acht, wie ich es nach der allgemeinen Formel angenommen hatte.