

Hr. Hesse es für passend hält, kann nach unserer Ansicht der Wissenschaft nicht zum Vortheil gereichen. Namentlich rüßbar ist es aber, Substanzen mit auf eine bestimmte Constitution hinweisenden Namen zu belegen, wenn deren Natur nicht mit der nöthigen Sicherheit festgestellt ist.

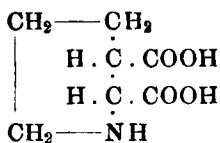
Bologna, 5. November 1896.

502. E. Besthorn: Ueber Hexahydrochinolinsäuren. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

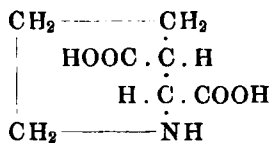
(Eingegangen am 12. November.)

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte 28, S. 3151) habe ich gezeigt, dass bei der Reduction der Chinolinsäure in äthylalkoholischer Lösung mit Natrium zwei isomere Hexahydrochinolinsäuren gebildet werden. Es wurde dabei auf die Beziehungen der Hexahydrochinolinsäure zur Hexahydro-ortho-phthalsäure hingewiesen, und die dort von v. Baeyer begründete *cis-trans*-Isomerie auch auf die analog constituirte hexahydrirte Chinolinsäure übertragen. v. Baeyer¹⁾ hat für die in Wasser schwerer lösliche und höher schmelzende Hexahydro-ortho-phthalsäure die *trans*-Configuration und für die leichter lösliche Säure vom niedrigeren Schmelzpunkte die *cis*-Configuration angenommen. In analoger Weise werde ich die höher schmelzende und in Wasser schwerer lösliche Säure als *trans*-Hexahydrochinolinsäure, die niedriger schmelzende, leichter lösliche als *cis*-Säure bezeichnen:



cis-Hexahydrochinolinsäure,

Schmp. 227°, in H₂O leichter löslich.



trans-Hexahydrochinolinsäure,

Schmp. 253°, in H₂O schwerer löslich.

Ich berichtete in der oben citirten Abhandlung über die optische Spaltbarkeit der *trans*-Säure und theilte mit, dass mir eine Spaltung der *cis*-Säure vermittelt ihrer Cinchoninsalze nicht gelungen sei. Beim Wiederholen des Versuches mit den Strychninsalzen des Nitrosoderivates dieser Säure habe ich auch hier eine optische Spaltung bewirken können.

Die Nitroverbindung der *cis*-Hexahydrochinolinsäure habe ich früher als ein Oel beschrieben. Es ist mir jetzt gelungen, auf fol-

¹⁾ Ann. d. Chem. 258, 145.

gende Weise diese Säure in festem Zustande zu erhalten. Das reine salzsaure Salz der *cis*-Hexahydrochinolinsäure wurde in concentrirter, wässeriger, mit Salzsäure angesäuerter Lösung nitrosirt und hierauf mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen des Aetherausguges mit Chlorcalcium wurde der Aether verdampft; das zurückbleibende, hellgelb gefärbte Oel erstarrte beim Reiben mit dem Glasstabe zu einer festen weissen Masse. Umkrystallisirt konnte die Verbindung nicht werden, da sie in allen Lösungsmitteln zu leicht löslich war; sie schmolz bei 138—139° unter starker Zersetzung und Bräunung.

Die optische Spaltung dieser Nitrososäure mit Strychnin habe ich gerade so ausgeführt, wie es bei der isomeren Säure (diese Berichte 28, S. 3156) angegeben ist.

Wird das schwerlösliche Strychninsalz, welches gut krystallisirt, mit Natronlauge zersetzt, so zeigt die vom Strychnin abfiltrirte alkalische Lauge kräftige Rechtsdrehung. Aus den syrupösen Mutterlauge des schwerlöslichen Strychninsalzes wurde ebenfalls mit Natronlauge das Strychnin ausgefällt. Das alkalisch reagirende Filtrat drehte stark nach links. In demselben Sinne drehten auch die aus den alkalischen Laugen isolirten freien Nitrososäuren¹⁾. Die optisch activen Componenten der *cis*-Nitrosohexahydrochinolinsäure zeigen ein weit stärkeres Drehungsvermögen als die activen Formen der *trans*-Nitrososäure. Aus den optisch activen Nitrososäuren wurden durch Zersetzen mit gasförmiger Salzsäure die salzsauren Salze der entsprechenden Hexahydrochinolinsäuren dargestellt. Diese zeigten die auffallende Eigenschaft, dass sie in einer 10procentigen Lösung im Decimeterrohr keine Ablenkung der Polarisationsebene hervorriefen²⁾.

Wurde aber eine solche, mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Nitrit versetzt und erwärmt, so trat wieder Drehung ein. Diese Eigentümlichkeit findet vielleicht ihre Erklärung durch die von Guey³⁾ bei Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen aufgefundenene Gesetzmässigkeit. Danach wird durch Beschwerung einer mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Atom-

¹⁾ Die linksdrehende Nitrososäure, welche durch Verdampfen ihrer mit Chlorcalcium getrockneten Aetherlösung krystallinisch erhalten wurde, schmolz unter Zersetzung und Bräunung bei 152—153°, also 14° höher als die Nitrosoverbindung der racemischen Säure. Auch durch ihre schwerere Löslichkeit in Aether unterscheidet sich die linksdrehende Säure von der ungespaltenen Nitrososäure.

²⁾ Wahrscheinlich war bei den früheren Spaltungsversuchen (siehe diese Berichte 28, 3153) der *cis*-Hexahydrosäure mittels der Cinchoninsalze eine optische Spaltung thatsächlich bewirkt, konnte aber mit Hilfe des Polarisationsapparates aus den angeführten Gründen nicht nachgewiesen werden.

³⁾ Ann. Chim. Phys. (6) 25, 145 (1892).

gruppe der Schwerpunkt des ganzen Systems verrückt, und dadurch auch die optische Activität beeinflusst¹⁾.

Die salzsauren Salze der gespaltenen Formen²⁾, wie auch das salzsaure Salz der racemischen *cis*-Hexahydrochinolinsäure, können beim Eindampfen ihrer stark sauren Lösungen in klaren, prächtig ausgebildeten Krystallen erhalten werden, die sich zu einer krystallographischen Untersuchung trefflich eignen würden.

Mit dem Polarisationsmikroskop wurde bei den Krystallen der gespaltenen Formen auf den Hauptflächen ein System von farbigen Ringen beobachtet, während dies bei den Krystallen der ungespaltenen Form nicht sichtbar war.

Ich will hier bemerken, dass ich wegen Mangels an Material die Reindarstellung der optisch activen Componenten der beiden (*cis* und *trans*) Hexahydrochinolinsäuren unterlassen habe. Ich habe mich damit begnügt, den Nachweis erbracht zu haben, dass die beiden Säuren (wie es die Theorie verlangt) thatsächlich spaltbar sind. Auf S. 2665 gebe ich nochmals eine Uebersicht über die bei dieser Arbeit aus der Chinolinsäure dargestellten Verbindungen.

Schliesslich mögen hier noch einige Beobachtungen Erwähnung finden, die ich bei weiteren Versuchen mit den racemischen Hexahydrochinolinsäuren gemacht habe.

Die für die Chinolinsäure so charakteristische Eisenvitriolreaction tritt bei den hexahydrirten Säuren nicht ein und es scheint, dass bei allen hexahydrirten Pyridincarbonensäuren mit α -ständiger Carboxylgruppe diese Reaction ausbleibt³⁾.

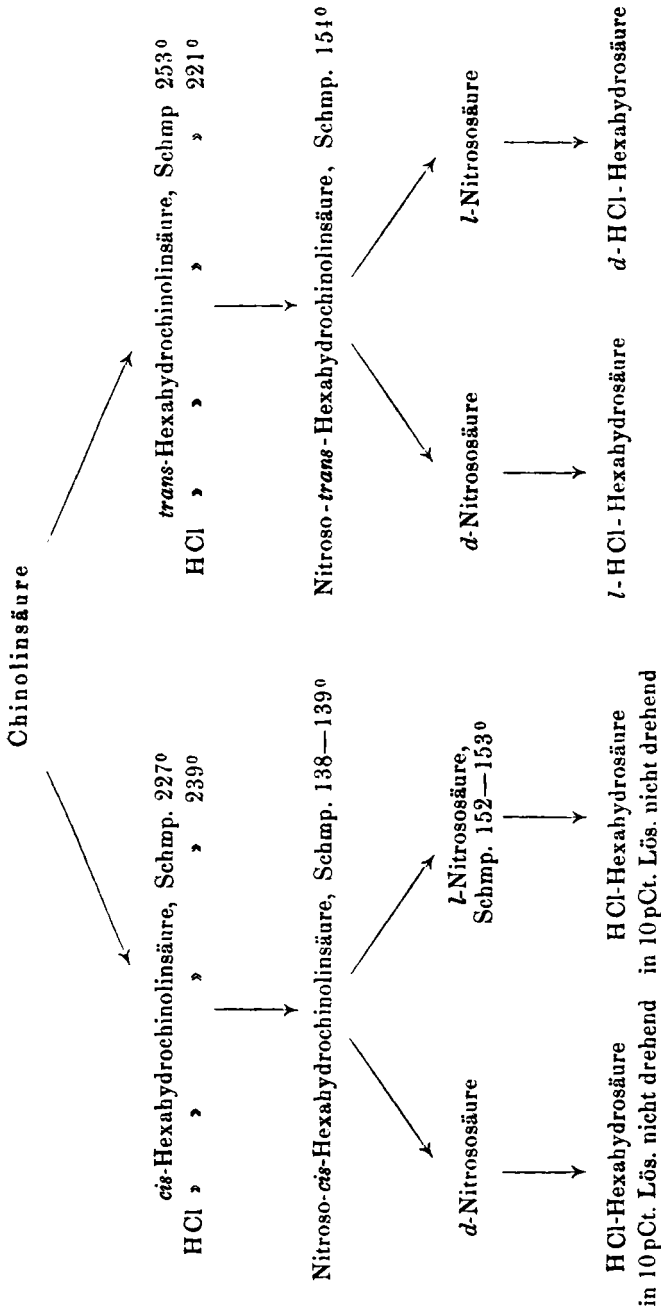
Beim Erhitzen der salzsauren Hexahydrochinolinsäure (Schmp. 239°) mit Salzsäure (1 Theil Salzsäure spec. Gew. 1.19 + 2 Theile Wasser) im Rohr auf 250° wird keine Kohlensäure abgespalten; beim Oeffnen war kein Druck in der Röhre. Die Wandungen der Röhre waren durch ausgeschiedene Kohle geschwärzt.

Schmilzt man die freien Hexahydrochinolinsäuren oder ihre salzsauren Salze im Wasserstoffstrom, so entweicht Kohlensäure; die

¹⁾ Ob die gespaltenen Componenten der salzsauren *cis*-Hexahydrochinolinsäure vielleicht in sehr concentrirter Lösung drehen, konnte wegen Mangel an Material nicht constatirt werden.

²⁾ Die Schmelzpunkte der gespaltenen salzsauren Salze konnten nicht genau bestimmt werden, da das Schmelzen mit starker Zersetzung verbunden ist; jedenfalls liegen sie sehr nahe beim Schmelzpunkt der racemischen Form (239°).

³⁾ Nach Beobachtungen von Hrn. Dr. Willstätter giebt sowohl die Tropinsäure, als auch die α -Pipicolinsäure mit Eisenvitriol keine Färbung.



zurückbleibenden Zersetzungsproducte luden nicht zur weiteren Untersuchung ein.

Versuche, die ich angestellt habe, um die Anhydridbildung bei beiden Säuren zu studiren, hatten bis jetzt keinen positiven Erfolg. Es wurden, sowohl bei der Einwirkung von Acetylchlorid, wie auch von Essigsäureanhydrid, keine gut fassbaren Producte erhalten. Gegen trocknes Brom ist die salzsaure Hexahydrochinolinsäure (Schmp. 239°) auffallend beständig; sie konnte mit diesem Agens in einer Röhre mehrere Stunden auf 150° erwärmt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Anders verhält sie sich gegen Brom bei Gegenwart von Wasser. Als 0.5 g salzsaures Salz (Schmp. 239°) ¹⁾ mit 5 g Wasser und 3 g Brom die Nacht über in einer Röhre bei Wasserbadtemperatur digerirt wurden, war beim Oeffnen der erkalteten Röhre Druck vorhanden. Unter den entweichenden Gasen konnte Kohlensäure nachgewiesen werden. Das Brom war grösstentheils verschwunden; der Rest desselben wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben. Der Destillationsrückstand wurde mehrere Male mit Aether extrahirt. Beim Verdampfen des Aethers blieb eine geringe Menge eines Oels zurück, das beim Reiben mit dem Glasstab zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrte. Durch Auskochen mit Benzol, in dem er schwer löslich ist, kann der Körper rein weiss erhalten werden. Die neue Verbindung ist bromhaltig; ihr Schmelzpunkt liegt bei 112°, bei 100° beginnt dieselbe schon in schönen Nadelchen zu sublimiren. In Wasser ist die Substanz spielend leicht löslich; sie ist deshalb verschieden von dem bei der Behandlung von Chinolinsäure mit Brom von G. Pfeiffer ²⁾ erhaltenen $\beta\beta_1$ -Dibrompyridin, mit welchem sie in Schmelzpunkt und Sublimationsfähigkeit sonst übereinstimmt. Zu einer Analyse reichte das Material nicht aus. Die Hauptmenge der salzsauren Hexahydrosäure kann bei dieser Behandlung mit Brom und Wasser wieder unverändert zurück erhalten werden.

¹⁾ Das salzsaure Salz der isomeren Hexahydrosäure verhält sich geradeso.

²⁾ Diese Berichte 20, 1351.