

von als lösliches Silicat, sondern auch von der als unlösliches Silicat vorhandenen Kieselsäure.

Calcinirte Borsäure führte sogar, in hinreichender Menge angewendet, von völlig reinem, zerriebenen Bergkrystall 98.747 pCt. in die lösliche Modification über, ein Umstand, der darauf hindeutet, dass man es hier mit einer ähnlichen Verbindung zu thun hat, wie es beispielsweise mit der Kieselsäure-Wolframsäure und der Phosphorsäure-Wolframsäure der Fall ist.

### 513. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber eine dem Chinolin homologe Base.

Seit geraumer Zeit ist auf synthetischem Wege der Nachweis geliefert, dass eine erhebliche Zahl von Basen vom Anilin durch Eintritt der Radicale einatomiger Alkohole in den Benzolkern abstammt. In neuester Zeit ist über eine andere Gruppe von im Steinkohlentheer enthaltenen Basen, das Chinolin und seine Homologen, durch die schöne *Seraup'sche* Synthese des Chinolins unerwartetes Licht verbreitet worden, insofern der Ursprung dieser Basen auf eine Verbindung des Anilins und seiner Homologen mit dem Radical eines dreiatomigen Alkohols, des Glycerins, zurückgeführt wurde. Angesichts der relativ beträchtlichen Menge, in welcher die Radicale zweiatomiger Alkohole in Form des Aethylens und der ihm homologen Kohlenwasserstoffe unter den Produkten der Destillation der Kohle auftreten, drängt sich die Vermuthung auf, dass im Steinkohlentheer auch Basen vorhanden seien, die der Verknüpfung der Radicale zweiatomiger Alkohole mit dem Anilin ihre Entstehung verdanken. Es ist ferner nicht undenkbar, dass solche Basen auf dem Wege der Synthese aus Anilin und zweiatomigen Alkoholen in ähnlicher Weise sich erzeugen lassen möchten wie die Homologen des Anilins ausgehend von einatomigen Alkoholen<sup>1)</sup>, oder wie andererseits das Chinolin mittelst eines dreiatomigen Alkohols, des Glycerins. Von diesem Gesichtspunkte aus sind die folgenden Versuche über die Einwirkung des Glycols, des einfachsten Vertreters der zweiatomigen Alkohole, auf Anilin ausgeführt worden.

Die Wirkung der Halogenverbindungen zweiatomiger Alkohole, speciell des Aethylenbromids auf Anilin, ist bekanntlich zuerst von *A. W. Hofmann*<sup>2)</sup> studirt worden. Nach diesen Untersuchungen nehmen stets zwei Moleküle Anilin an der Reaction Theil, indem

<sup>1)</sup> *A. W. Hofmann*, diese Berichte V, 704 und 720; VII, 526. *A. Studer*, diese Berichte XIV, 1472, 2186.

<sup>2)</sup> *A. W. Hofmann*, Jahresber. 1858, 352; 1859, 387.

sich Aethylendiphenyldiamin und Diäthylendiphenyldiamin bilden. Eine Reihe isomerer Basen, das Aethylidendiphenyldiamin und Diäthylidendiphenyldiamin, hat H. Schiff<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Acetaldehyd auf Anilin und später aus Aethylidenchlorid und Anilin<sup>2)</sup> gewonnen. Derselbe Chemiker hat die Verbindungen kohlenstoffreicherer Aldehyde mit Anilin untersucht, während die entsprechende Verbindung der Methylenreihe, das Methylendiphenyldiamin von Julie Lermontoff<sup>3)</sup>, mittelst Methylenjodid dargestellt wurde. Die Wechselwirkung des Aethylenoxyds mit Anilin wurde von Demole<sup>4)</sup> untersucht; sie verläuft analog der Bildung der Würtz'schen Oxyäthylenbasen unter Erzeugung von Oxyäthylenanilin.

Bei allen den erwähnten Combinationen des Anilins mit zweiwerthigen Radicalen tritt nur der Ammoniakrest des Anilins in den Bereich der Reaction, während der Benzolkern des Anilins nicht afficirt wird.

Der Eintritt zweiwerthiger Radicale der Fettreihe in den Kern des Anilins ist bis jetzt nur bei tertiären, vom Anilin abstammenden Basen beobachtet worden; so hat u. a. der Eine von uns<sup>5)</sup> die Verbindungen des Methylenjodids und Acetons mit Dimethylanilin beschrieben.

Die Möglichkeit lag vor, dass ein Eingriff zweiatomiger Radicale in den Kern des Anilins unter Mitwirkung der entsprechenden Nitroverbindung, des Nitrobenzols und Schwefelsäure erfolgen könne. Bis jetzt ist allerdings diese eigenthümliche Reaction nur für das Glycerin nachgewiesen worden, welches auf Nitroalizarin wirkend nach Graebe Alizarinblau erzeugt, und mittelst dessen, ausgehend vom Anilin resp. Nitrobenzol und ihren Derivaten, die erfolgreichen Synthesen des Chinolins und seiner Abkömmlinge von Scraup ausgeführt wurden.

Der Versuch hat nun ergeben, dass nicht nur der einfachste zweiatomige Alkohol, der Aethylenalkohol, sondern auch Aldehyd beim Erhitzen mit Nitrobenzol, Anilin und Schwefelsäure ganz ähnlich reagiren wie das Glycerin, indem ihre Einwirkung gleichzeitig auf den Kern und die Amidogruppe des Anilins sich erstreckt.

#### Einwirkung des Aethylenalkohols auf Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure.

Die Reaction geht am besten unter ähnlichen Bedingungen vor sich, wie sie Scraup für die Darstellung des Chinolins angiebt. Am geeignetsten erwiesen sich folgende Verhältnisse:

<sup>1)</sup> H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 344.

<sup>2)</sup> H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. Bd. 131, 118.

<sup>3)</sup> J. Lermontoff, diese Berichte VII, 1253.

<sup>4)</sup> Demole, Ann. Chem. Pharm. Bd. 173, S. 127.

<sup>5)</sup> O. Doebner, diese Berichte XII, 810.

30 Theile Aethylenalkohol, 14 Theile Anilin, 14 Theile Nitrobenzol und 38 Theile concentrirter Schwefelsäure werden in einem mit langem Kühlrohr versehenen Kolben auf dem Sandbad erhitzt. Wenn die Temperatur bis nahe zum Siedepunkt des Anilins gestiegen ist, erfolgt eine energische Einwirkung; sobald diese eintritt, unterbricht man das Erhitzen, bis sich dieselbe gemässigt hat, und erhält dann das Gemisch 5 — 6 Stunden im ruhigen Sieden. Die Masse nimmt allmählig eine dunkelbraune Farbe an und verdickt sich. Nach Beendigung der Reaktion verdünnt man das Produkt mit Wasser und treibt durch einen lebhaften Wasserdampfstrom das unveränderte Nitrobenzol ab. Die rückständige saure Flüssigkeit wird hierauf mit Natronlauge übersättigt und die sich abscheidende Rohbase, deren Geruch sofort an Chinolin erinnert, durch Wasserdampf überdestillirt. Aus dem Destillat wird dieselbe durch Aether aufgenommen und nach dem Verjagen des Aethers fraktionirt.

Die Rohbase beginnt bei 190° zu sieden und ist bei 240° fast vollständig überdestillirt. Durch fortgesetztes Fraktioniren erhält man neben einer niedriger siedenden Fraktion, über deren Natur erst später berichtet werden soll, in der Hauptmenge eine constant bei 238 — 239° (Barometer 716mm) siedende Fraktion, welche alle Kennzeichen eines chemischen Individuums an sich trägt. Sie ist eine ausgesprochene Base, deren Geruch dem des Chinolins sehr ähnlich ist, die auch nahezu den gleichen Siedepunkt wie Chinolin besitzt, die aber vom Chinolin verschieden zusammengesetzt ist.

Die Zusammensetzung der neuen Base wurde durch die Untersuchung ihres sehr charakteristischen Platinsalzes erkannt. Dasselbe scheidet sich bei Zusatz von Platinchlorid zu dem in Wasser leicht löslichen Chlorhydrat der Base in orangegelben Nadeln ab. Es krystallisirt aus seiner Lösung in heissem Wasser beim Erkalten in langen orangerothen Prismen und ist, im Vacuum getrocknet, wasserfrei.

Der Analyse zufolge besitzt das Platinsalz die Zusammensetzung:



	Berechnet		Gefunden						
			I	II	III	IV	V	VI	VII
C <sub>20</sub>	240	34.33	34.76	—	—	—	—	—	— pCt.
H <sub>20</sub>	20	2.86	3.27	—	—	—	—	—	—
N <sub>2</sub>	28	4.01	—	—	—	—	—	—	—
Cl <sub>6</sub>	213	30.47	—	—	—	—	—	—	—
Pt	198	28.33	—	28.35	28.15	27.88	28.28	28.19	28.27
	699	100.00							

Die Platinbestimmungen gehören verschiedenen Präparaten an. Vom Platinsalz des Chinolins unterscheidet sich das beschriebene Salz prägnant sowohl in der Zusammensetzung als in seinen Eigenschaften, was durch einen direkten Vergleich bestätigt wurde. Das Chinolinplatinsalz enthält 29.51 pCt. Platin (gefunden 29.50 pCt.), ist in heissem Wasser weit leichter löslich als das Platinsalz der neuen Base und krystallisirt in hellgelben dünnen Nadeln, während das andere Salz in orangerothern Prismen krystallisirt.

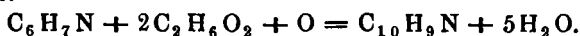
Die Stickstoffbestimmungen der freien Base bestätigten die Formel  $C_{10}H_9N$ .

Berechnet			Gefunden			pCt.
	I	II	III			
C <sub>10</sub>	120	83.92	—	—	—	—
H <sub>9</sub>	9	6.29	—	—	—	—
N	14	9.79	9.72	10.11	10.32	—
	143	100.00				

Die Base stellt im reinen Zustande ein farbloses lichtbrechendes Liquidum von schwachem an Chinolin erinnernden Geruch dar, welcher intensiv beim Verdampfen der Base hervortritt. Der Siedepunkt liegt wie schon erwähnt bei 238 — 239°.

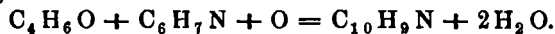
Die Salze der Base sind meist sehr leicht in Wasser löslich, so das Chlorhydrat, Nitrat, Sulfat, besonders schön krystallisirt das chromsaure Salz aus heissem Wasser. Goldchlorid fällt aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats das Goldsalz in gelben Krystallen. Ueber die Salze und die Umwandlungsprodukte der Base werden wir später berichten.

Der Bildungsprocess der Base  $C_{10}H_9N$  aus Anilin und Aethylenalkohol findet, rein empirisch betrachtet, in der Gleichung seinen Ausdruck:



Das in der Gleichung fungirende Sauerstoffatom wird offenbar vom Nitrobenzol geliefert.

Die empirische Formel  $C_{10}H_9N$  ergibt zunächst, dass nicht ein Molekül Aethylenalkohol, sondern ein vier Kohlenstoffatome enthaltender Complex in das Anilinmolekül eingegriffen hat. Hierbei kommt die Thatsache in Betracht, dass Glycol bei Einwirkung wasserentziehender Agentien, z. B. beim Erhitzen mit Chlorzink auf 250° Wasser, Aldehyd und Crotonaldehyd liefert <sup>1)</sup>. Die Vermuthung drängt sich demnach auf, dass es auch bei der vorliegenden Reaktion der primär gebildete Crotonaldehyd ist, welcher, mit dem Anilin und Nitrobenzol in Wechselwirkung tretend die Base  $C_{10}H_9N$  erzeugt nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Nenolé, Bull. soc. chim. 25, 289,

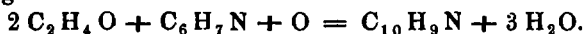
Diese Auffassung, dass der Crotonaldehyd der Erzeuger der Base sei, findet eine gewichtige Stütze in einer zweiten Bildungsweise derselben Base, aus Acetaldehyd. Bekanntlich hat Kékulé nachgewiesen, dass Acetaldehyd mit wasserentziehenden Agentien erhitzt in Crotonaldehyd übergeht. Acetaldehyd, welcher in Form von Paraldehyd angewandt wurde, liefert nun unter denselben Verhältnissen wie Glycol bei Behandlung mit Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure dieselbe Base. Und zwar ist diese Bildung eine weit einfachere als diejenige aus Glycol, und gestattet in beliebiger Menge die Base zu gewinnen.

**Einwirkung des Paraldehyds auf ein Gemisch von Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure.**

80 Theile Paraldehyd, 40 Theile Anilin, 45 Theile Nitrobenzol und 100 Theile concentrirter Schwefelsäure werden in einem Kolben mit langem Kühler in der Weise gemischt, dass man anfangs durch einen Tropftrichter unter Abkühlung den Paraldehyd allmählich zufließen lässt. Man erhitzt dann 4—5 Stunden auf dem Sandbad zum gelinden Sieden, verdünnt die dunkelgefärbte Masse mit Wasser und destillirt mit Wasserdampf das Nitrobenzol über. Man scheidet sodann die Rohbase durch Natronlauge ab und treibt sie ebenfalls mittelst Dampf über. Die Rohbase siedete von  $190^{\circ}$  bis gegen  $250^{\circ}$  und ergab bei der Fraktionirung neben einer niedriger siedenden Base, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, in überwiegender Menge eine bei  $238\text{—}239^{\circ}$  siedende Base. Dieselbe ist absolut identisch mit der beschriebenen Base aus Glycol, was auch durch die Analyse des Platinsalzes bestätigt wurde. Das Platinsalz bildet die charakteristischen orangeröthen Prismen und zeigt der Analyse zufolge die Zusammensetzung  $(C_{10}H_9N, HCl)_2 + PtCl_4$ .

	Berechnet		Gefunden	
			I	II
$C_{20}$	240	34.33	34.31	— pCt.
$H_{20}$	20	2.86	3.41	— -
$N_2$	28	4.01	—	— -
$Cl_6$	213	30.47	—	— -
Pt	198	28.33	—	28.26 -
	699	100.00		

Die Bildung der Base aus Aldehyd wird durch die Gleichung wiedergegeben:

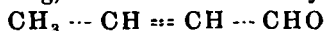


Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Base dem zunächst gebildeten Crotonaldehyd ihre Entstehung verdankt, ebenso wie die Annahme Berechtigung hat, dass die Entstehung des Chinolins aus Glycerin auf der intermediären Bildung von Acrolein beruht.

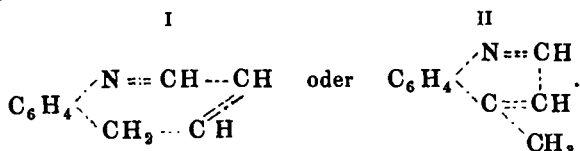
Unter dieser Voraussetzung erscheint die Bildung des Chinolins und diejenige der neuen ihm homologen Base vollkommen

analog den von Baeyer entdeckten Bildungsweisen des Picolins  $C_6H_7N$  aus Acroleinammoniak<sup>1)</sup> und des Collidins (Aldehydins)  $C_8H_{11}N$  aus Aldehydammoniak<sup>2)</sup>, welche letztere Reaktion der genannte Forscher<sup>3)</sup> ebenfalls als auf der Bildung von Crotonaldehyd beruhend erklärte.

Was die Constitution der neuen Base betrifft, so gestattet ihre empirische Formel  $C_{10}H_9N$  unter Berücksichtigung ihrer Entstehungsweise und ihrer Beziehungen zum Chinolin verschiedene Auffassungen. Unter der Voraussetzung, dass der Crotonaldehyd



mittels der Formylgruppe in die Amidogruppe des Anilins eingreift, sind folgende beiden rationellen Formeln die nächstliegenden:



Gegen die erstere Formel, welche einen aus vier Kohlenstoffatomen zusammengesetzten Seitenring annimmt, würden die Erfahrungen Baeyer's<sup>4)</sup> bezüglich der Bildung der Homologen des Chinolins sprechen; der zweiten Formel zufolge würde die Base ein Methylchinolin darstellen, isomer mit dem von Scraup aus Toluidin gewonnenen. Welche Struktur der Base thatsächlich zukommt, wird die weitere Untersuchung derselben, namentlich ihres Verhaltens bei der Oxydation, ergeben, welche im Gange ist.

Noch sei bemerkt, dass die Theorie als Produkt der Einwirkung des Glycols sowohl als des Aldehyds auf Anilin die Bildung einer vom Anilin durch Aufnahme eines Complexes von zwei Kohlenstoffatomen sich ableitenden Base voraussehen lässt, welcher die Formel  $C_8H_7N$ , also die empirische Formel des Indols zukommen würde. Die Untersuchung dieser Base, welche nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen wahrscheinlich in der niedriger siedenden Fraktion enthalten ist, wird den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden. Wir sind damit beschäftigt, die in ihren ersten Ergebnissen mitgetheilte Untersuchung auch auf andere Amidverbindungen und Aldehyde auszudehnen.

1) A. Baeyer, diese Berichte II, 355. — Ann. Chem. Pharm. 155, 281.

2) Ador und Baeyer, diese Berichte I, 189. — Ann. Chem. Pharm. 155, 294.

3) A. Baeyer, diese Berichte II, 398.

4) Baeyer und Jackson, diese Berichte XIII, 118.