

4. Georg Panajotow: Ueber o-p-Dimethylchinaldin und dessen Umwandlungsproducte.

(Eingegangen am 6. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter den Aminen, welche mit Aldehyden condensirt zu Chinaldin-derivaten führen können, sind die Xyldine bisher noch kaum nach dieser Richtung hin studirt worden.

Berend<sup>1)</sup> hat zwar das Orthoxylidin in ein Dimethylchinaldin vom Schmelzpunkte 69—70°C. übergeführt, aber die Base nicht weiter untersucht.

Ich habe auf Veranlassung des Prof. v. Miller diese Lücke auszufüllen gesucht und bin zu diesem Behufe vom *αs*-Metaxylidin ausgegangen.

Die experimentellen Resultate, welche bei dieser Arbeit in einer selten glatten Weise und mit vorzüglicher Ausbeute erhalten wurden, scheinen mir interessant genug, um sie im Nachfolgenden der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Ich hatte ein Dimethylchinaldin zu erwarten von folgender Constitution:



## Condensation des *as-m*-Xylidins mit Paraldehyd und conc. Salzsäure.

Es wurden 50 g *m*-Xyldin mit 125 g conc. Salzsäure gemischt und zu dem erkalteten Gemenge 75 g Paraldehyd zugesetzt, darauf auf dem Wasserbade am Rückflussküller etwa 2 Stunden erhitzt.

Das flüssige Reactionsproduct wurde mit 2 Liter Wasser verdünnt und vom Harz abfiltrirt, das Filtrat mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf überdestillirt. Das in die Vorlage übergegangene und zu einer krystallinischen Masse erstarrte Oel wurde getrocknet und fractionirt. Zwischen 260—270°C. ging alles über. Das Destillat, welches bald erstarrte, erwies sich als reines Ortho-para-dimethyl-chinaldin. Die Ausbeute betrug 30 g reiner Base von 50 g Xylidin.

### Ortho-para-Dimethylchinaldin

krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen Blättchen, aus Petroleumäther in schönen, fast farblosen monoklinen Prismen.<sup>2)</sup> Es schmilzt bei 46° und siedet unverändert bei 260° (Barometerstand 719 mm).

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 653.

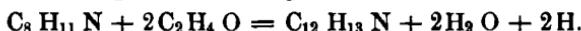
2) Die genauen krystallographischen Angaben, welche Hr. Prof. Haushofer ausgeführt hat, werden in Groth's Zeitschrift für Krystallographie beschrieben.

Der charakteristische Geruch des Chinaldins zeigt sich auch hier. Die Base, welche mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig ist, löst sich in Wasser nicht, jedoch sehr leicht in Alkohol, Aether und Petroläther. Mit Mineralsäuren, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, giebt sie krystallinische Salze, die in Wasser leicht löslich sind, wogegen sich die Salze der Pikrinsäure, Chromsäure, sowie das Platin-doppelsalz als schwer löslich erwiesen. Die Analyse der aus Petroläther umkristallisierten Base ergab folgende Resultate:

- 1) 0.1815 g Substanz gaben 0.56 g Kohlensäure und 0.133 g Wasser.
- 2) 0.2445 g Substanz gaben 20 ccm Stickstoff bei 21°C. 715 mm Barometerstand.

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N		Gefunden	
		I.	II.
C	84.21	84.13	— pCt.
H	7.61	8.09	— ,
N	8.18	—	8.01 ,

Da der Process offenbar analog der Chinaldinreaction verläuft, so ergiebt sich folgende Gleichung:



Als Constitution dürfen wir der Base aus Analogiegründen die im Titel angeführte geben; sie wurde indess, wie sich aus Folgendem ergeben wird, experimentell bestätigt.

**Das schwefelsaure Salz, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O,**  
bildet kleine weisse Nadeln. Es ist in Alkohol und Wasser leicht, in Aether schwer löslich und enthält ein Molekül Krystallwasser.

Berechnet		Gefunden
für C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O		
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	34.14	33.63 pCt.
H <sub>2</sub> O	6.27	6.38 ,

**Das salzsaure Salz, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NHCl,**  
bildet weisse Nadeln; die Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NHCl	Gefunden
Cl	17.76

**Salpetersaures Salz, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NHNO<sub>3</sub>.**

Schöne trikline durchsichtige Prismen, welche in reinem Wasser leicht, in salpetersäurehaltigem dagegen schwer löslich sind.

Die Stickstoffbestimmung führte zu folgenden Zahlen:

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NHNO <sub>3</sub>	Gefunden
N	11.96

**Platindoppelsalz,  $(C_{12}H_{13}N\text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{aq}$ ,**

wurde durch Zusatz von heissem Platinchlorid zur erhitzen Salzsäuren Lösung der Base in Form von orangegelben Krystallnadeln erhalten. In Wasser und verdünnter Salzsäure wenig löslich, krystallisiert es aus Alkohol mit 2 Molekülen Krystallwasser.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet		Gefunden
für $(C_{12}H_{13}N\text{ClH})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$		
$\text{H}_2\text{O}$	4.99	4.90 pCt.
Pt	26.09	26.38 »

**Pikrinsaures Salz,  $C_{12}H_{13}NC_6H_2(\text{NO}_2)_3OH$ .**

Aus verdünntem Alkohol ohne Krystallwasser in schönen, langen gelben Nadeln zu erhalten, welche bei  $185^\circ$  (720 mm Barometerstand) schmelzen.

Stickstoffbestimmung:

Berechnet		Gefunden
N	15.90	15.20 pCt.

Das Pikrat verbrennt sehr schwer.

**Chromsaures Salz,  $(C_{12}H_{13}N)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$ .**

Schöne orangefarbige Nadeln.

Die Analyse ergab:

Berechnet		Gefunden
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	26.91	26.76 pCt.

Das Jodmethylat des *o-p*-Dimethylchinaldins bildet sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade sehr schwer. Leichter jedoch beim Erhitzen mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre auf  $150^\circ$ .

Nach 4 stündigem Erhitzen erstarrte beim Erkalten der Röhreninhalt zu einer krystallinischen Masse. Das in Alkohol gelöste Product wurde mit viel Aether ausgefällt.

Es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich und krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser in schönen kleinen gelben Nadeln, welche beim Stehen an der Luft braun werden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet		Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$	10.31	10.54 pCt.
J	36.38	36.31 »

**Reduction des *o-p*-Dimethylchinaldins.**

10 g der Base wurden mit Zinn und concentrirter Salzsäure im grossen Ueberschusse 15 Stunden lang erhitzt, die Lösung mit viel Wasser verdünnt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt; das

Filtrat auf dem Wasserbade eingegengt, die Base mit Natronlauge frei gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand mit Salzsäure versetzt und so das salzsäure Salz der Hydrobase erhalten, das sich durch seine Schwerlöslichkeit in Salzsäure leicht von dem Salze der noch unverändert gebliebenen Base trennen liess.

Die freie Base ist ein Oel, welches bei ungefähr 200—250° siedet. Wegen geringer Menge konnte ich keine genaue Siedepunktsbestimmung vornehmen. Die Analyse ergab folgende, auf die Tetrahydrobase stimmenden Zahlen:

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N	Gefunden
C 82.22	82.24 pCt.
H 9.72	10.20 >
N 8.00	7.80 >

Die charakteristische Reaction für die Tetrahydrochinaldine von O. Doebner und W. v. Miller<sup>1)</sup>), mit verdünnter Salpetersäure im Ueberschusse versetzt eine rothe Färbung zu geben, wird auch bei dieser Base beobachtet.

Das Platindoppelsalz, (C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NClH)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, zersetzt sich in heisser Lösung, bringt man jedoch das Platinchlorid und die salzsäure Lösung der Base nur mässig erwärmt zusammen, so fällt es in orangefarbigen Blättchen aus, die kein Krystallwasser besitzen.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

Berechnet	Gefunden
Pt 25.60	25.44 pCt.

#### Nitrirung des *o*-*p*-Dimethylchinaldins.

5 g der Base wurde in einem Gemisch von 50 g rauchender Salpetersäure und 30 g concentrirter Schwefelsäure gelöst unter steter Abkühlung mit kaltem Wasser. Nach 15 Minuten goss ich die Lösung in Wasser und versetzte sie mit Soda. Der dabei entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisiren dieses Nitroproductes erhielt ich lange weisse Nadeln, welche bei 92° C. (717 Baromet.) schmelzen und in Aether und Chloroform leicht löslich sind.

Diese Krystalle erwiesen sich bei der Analyse als Mononitroproduct der Base. Nach meinen Beobachtungen entstand nur ein Mononitroproduct.

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C 66.66	66.60 pCt.
H 5.55	6.07 >
N 13.42	13.66 >

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2467.

Platindoppelsalz des Nitrodimethylchinaldins,  
 $(C_{12}H_{12}N \cdot NO_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 3H_2O$ ),

bildet sich leicht beim Zusatz von Platinchlorid zu einer heissen Salzsäurelösung der Base. Die sich bildenden Krystalle enthalten 3 Moleküle Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
$H_2O$	6.03	6.15 pCt.
Pt	24.15	24.19 »

Amidokörper,  $C_{12}H_{12}N \cdot NH_2$ , wurde dargestellt, indem das Nitroproduct in eine saure Zinnchlorürlösung eingetragen wurde. Die Flüssigkeit färbt sich roth, es tritt Erwärmung ein, ein Oel scheidet sich aus, welches bald erstart. Der Kolbeninhalt, am Wasserbade drei Stunden lang gekocht, bis sich die ganze Masse wieder gelöst hat, wird mit Wasser stark verdünnt und mit Schwefelwasserstoff entzinnit. Aus dem braunen Filtrat fällt Soda das Amidoproduct. Es krystallisiert aus Alkohol in gelblichen Blättchen, welche sich an der Luft etwas zersetzen.

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Werthe:

Ber. für $C_{12}H_{12}N \cdot NH_2$	Gefunden
N 15.05	15.00 pCt.

Die Sulfosäure,  $C_{12}H_{12}NSO_3H$ , wurde erhalten durch Auflösen von 5g der Base in 30g Pyroschwefelsäure und einstündiges Erhitzen auf 120—130° C. Aus der in Wasser gegossenen Lösung krystallisierte ein Theil der gebildeten Sulfosäure aus. Der noch gelöste Theil wurde durch genaues Ausfällen der Schwefelsäure mit Chlorbaryum und durch Verdampfen des Filtrats gewonnen.

Die Sulfosäure ist im kaltem Wasser und in kalter Salzsäure unlöslich. Aus siedender verdünnter Salzsäure krystallisiert sie in einheitlichen kleinen gelben Nadeln, welche bei 260° noch nicht schmelzen. Bei der Sulfurirung, wie auch bei der Nitrirung konnte ich nur ein Substitutionsproduct finden.

Die Schwefelbestimmung gab Zahlen, welche auf die Monosulfosäure stimmen.

0.24 g Substanz gaben mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali geschmolzen 0.1943 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	12.75	13.03 pCt.

Die Sulfosäure bildet mit Baryum und Kalium schöne krystallische, in kaltem Wasser schwer lösliche Salze.

Barytsalz,  $(C_{12}H_{12}NSO_3)_2Ba + 3H_2O$ .

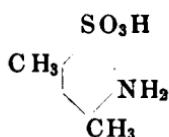
Seidenglänzende Nadeln, welche, aus heissem Wasser umkrystallisiert, analysenrein zu erhalten sind.

## Die Zahlen der Analyse:

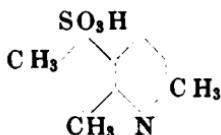
	Berechnet	Gefunden
Ba	19.80	19.80 — pCt.
H <sub>2</sub> O	7.81	— 7.89 >

Versuch die *m*-Xylidinsulfosäure von Jacobsen und Ledderboge<sup>1)</sup> mit Aldehyd in das betreffende Chinaldin überzuführen.

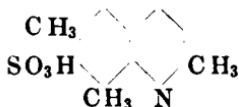
Die Sulfosäure, welche ich durch Sulfurirung des Dimethylchinaldins dargestellt habe, lässt die Frage offen, wo sich das Sulfoxyl angelagert hat. Die Beantwortung konnte geschehen, wenn ich die von Jacobsen und Ledderboge dargestellte *m*-Xylidinsulfosäure von der Constitution



mit Aldehyd in Reaction brachte. Entweder war die daraus entstehende Dimethylchinaldinsulfosäure identisch mit der von mir früher dargestellten; in diesem Falle musste man ihr die Formel



zuschreiben. Oder sie war davon verschieden, und für diesen Fall musste ihr die Zusammensetzung:



zukommen.

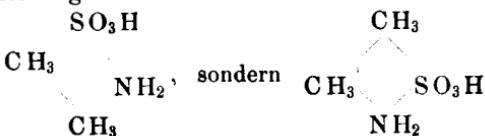
Ich stellte demnach die Xylidinsulfosäure nach den Angaben von Jacobsen und Ledderboge dar und führte die Condensation mit Paraldehyd mit grosser Vorsicht aus. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade hat sich hierbei sehr viel Harz gebildet, von welchem nach dem Erkalten abfiltrirt und das Filtrat abgedampft wurde. Der erhaltene Rückstand wurde nun aus kochender Salzsäure umkristallisiert, wobei weisse Nadeln ausfielen, welche sich nach der Schwefelbestimmung als unverändertes Sulfoxylidin erwiesen:

0.173 g Substanz gaben 0.2063 g Baryumsulfat.

Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NSO <sub>3</sub> H	Gefunden
S 15.92	16.36 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 193.

Dieses Resultat war höchst unerwartet und legt die Vermuthung nahe, dass der Metaxylidinsulfosäure von Jacobsen und Ledderboge nicht die ihr von diesen Forschern zugeschriebene Constitution zukomme, sondern dass bei ihr das Sulfoxylradical zum Amidoradical in der Orthostellung steht. Also nicht



In diesem Falle ist leicht einzusehen, warum ein Chinaldinderivat nicht entstehen konnte, da ja das Kohlenstoffatom, welches in den Benzolkern zur Schliessung des Pyridinringes eingreifen sollte, beide Orthostellen besetzt fand.

Corrigirt man auf Grund dieser Versuche<sup>1)</sup> die Zusammensetzung der Xylidinsulfosäure in oben angedeuteter Weise, so beseitigt man zugleich den Ausnahmsfall einer allseits bestätigten Regel, dass das Sulfoxyl, wenn man es in ein aromatisches Amidoderivat einführt, nie in die Metastellung tritt<sup>2)</sup>. Bekanntlich ist aber die fragliche Sulfosäure durch Sulfuriren von *as*-Metaxylidin entstanden.

#### Oxydation des *o*-*p*-Dimethylchinaldins mit Chromsäure.

Die Frage, welche der drei Methylgruppen in der von mir dargestellten Base dem Sauerstoff am geringsten widerstehen würde, schien mir höchst interessant.

Das Verfahren, welches zur Oxydation des Chinaldins O. Doebele und W. v. Miller<sup>3)</sup>, des  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Methylchinolins Kugler<sup>4)</sup>, des  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Methyl-*p*-Toluchinolins<sup>5)</sup> in Anwendung brachten, wurde auch zur Oxydation des *o*-*p*-Dimethylchinaldins angewendet.

10 g der Base wurden in einem Gemische von 30 g concentrirter Schwefelsäure und 150 g Wasser gelöst und zu dieser Lösung 12 g Chromsäure zugefügt, worauf auf dem Wasserbade 15 Stunden lang erhitzt wurde, bis alle Chromsäure reducirt war. Hierauf verdünnte ich die grüne Lösung mit 2 L Wasser und füllte in der Kälte die Chromsäure als Chromoxyd mit Ammoniak aus. Das Filtrat von dem Niederschlag wurde so lange abgedampft, bis an der Oberfläche sich eine Haut gebildet hatte. Die freie Säure schied sich beim Erkalten in Flocken aus. Durch Kochen hatte sich jedenfalls das Am-

<sup>1)</sup> Die Bildung eines Chinolinderivates ist auch kürzlich von Nöltig und Kohn zur Erledigung einer Stellungsfrage in einer Xylidinsulfosäure benutzt worden (Diese Berichte XIX, 143.)

<sup>2)</sup> Vergleiche auch Widman, Diese Berichte XIX, 246.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 2472.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 1715.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XVIII, 3392.

moniumsalz zersetzt. Die Säure wurde abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkristallisiert. Im Filtrat wurden noch Spuren der Säure vorgefunden.

Auf diese Weise erhält man eine Monocarbonsäure von der Formel  $C_{12}H_{11}NCO_2H$ , welche aus heissem Alkohol in weissen, kleinen Nadeln kristallisiert.

In Wasser und kaltem Alkohol ist sie schwer löslich. Sie schmilzt nicht ohne sich zu zersetzen, sublimiert jedoch in geringer Menge in sehr schönen, langen, glänzenden Nadeln. Aus dem abfiltrirten Chromoxyd bekam ich durch Auskochen mit Wasser 6 g unveränderte Base wieder zurück. Die Ausbeute an Säure betrug 1 g.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
C 71.28	71.42	— pCt.
H 5.94	6.3	— »
N 6.94	7.6	7.1 »

Das Silbersalz,  $C_{11}H_{11}NCO_2Ag + H_2O$ , wird als weisser, amorpher Niederschlag erhalten beim Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer alkalischen Lösung der Säure. Beim Stehen wird das Salz kristallinisch und nimmt Krystallwasser auf.

Die Analyse ergab:

Berechnet	Gefunden
$H_2O$ 5.5	6.06 pCt.
Ag 34.84	34.52 »

Das Barymsalz,  $(C_{11}H_{11}NCO_2)_2Ba$ , erhält man durch Auflösen der Säure in Barytwasser und Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure. Beim Abdampfen des Filtrats erhält man es in weissen Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

Die Analyse gab folgende Werthe:

Berechnet	Gefunden
Ba 25.39	25.9 pCt.

Das Platindoppelsalz,  $(C_{11}H_{11}NCO_2H \cdot HCl)_2Pt \cdot Cl_4 + 4H_2O$ , wird erhalten, wenn man zur Salzsäurelösung der Säure Platinchlorid zusetzt. Das Salz kristallisiert mit 4 Molekülen Krystallwasser in schönen orangegelben Nadeln.

Berechnet	Gefunden
$H_2O$ 8.44	8.62 pCt.
Pt 24.8	24.3 »

Das Pikrinsäuresalz,  $C_{11}H_{11}NCO_2H \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$ , wurde durch Zusatz von Pikrinsäurelösung zur salzsäuren Lösung der Säure erhalten. In Wasser und Salzsäure ist es schwer löslich, in Alkohol jedoch leicht. Zur Reinigung des Salzes wurde die alkoholische Lösung durch Zusatz von Wasser ausgefällt; das Pikrat

krystallisiert in schönen gelben Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser. Schmelzpunkt 221° C.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	12.99	12.55 pCt.
H <sub>2</sub> O	4.0	4.22 »

### Destillation der Säure mit Aetzkalk.

Die Constitution dieser Säure liess sich durch Herausnehmen des Carboxyls beim Destilliren mit Aetzkalk erkennen.

Entweder musste dabei Dimethylchinolin entstehen, dann war das Methyl im Pyridinkerne oxydirt worden. Oder es musste Ortho- oder Paramethylchinaldin entstehen, je nachdem das Methyl in der Para- oder Orthostellung oxydirt worden war.

Die Identificirung des Destillationsproductes mit einer dieser drei Basen war leicht, da alle drei schon dargestellt und in ihren Eigenschaften beschrieben sind.<sup>1)</sup>

6 g der Säure werden mit der 3 fachen Menge Aetzkalk innig gemischt und das Gemisch in einer Retorte anfangs schwach, dann stark erhitzt, wobei eine ölige Flüssigkeit überging. Das Oel wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorealcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Es destillirte eine ölige Flüssigkeit von chinaldinartigem Geruche, welche bei 250°—251° (Barom. 710) siedete. Wie der Schmelzpunkt zeigt, ist die gewonnene Base identisch mit *o*-Methylchinaldin, welches von O. Doeblner und W. v. Miller<sup>2)</sup> dargestellt wurde.

Demnach kommt der Carbonsäure die folgende Constitution zu:



Es ist demnach ein Methyl im Benzolkern und zwar das in der Parastellung zu Carboxyl oxydirt worden.

Die Analyse gab folgende Werthe:

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N		Gefunden
C	84.1	84.1 pCt.
H	7.0	7.4 »
N	8.8	8.34 »

Die Intactheit des Methyls im Pyridinkerne liess sich auch durch die Reimer-Jacobsen'sche<sup>3)</sup> Phtalsäurereaction nachweisen. Ich bekam alsbald einen gelben Farbstoff.

<sup>1)</sup> Berend, Diese Berichte XVII, 2716. — Doeblner und v. Miller, Diese Berichte XVI, 2469 und 2470.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2469.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 1087.

Das Platindoppelsalz bildet dunkelgelbe Krystalle, welche beim Trocknen hellgelb werden. Die Krystalle enthalten zwei Moleküle Wasser.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	4.6	5.07 pCt.
Pt	26.79	26.6 >

### Ueber *o*-*p*-Dimethylchinolin- $\alpha$ -acrylsäure.

W. v. Miller und J. Spady<sup>1)</sup> sind durch Einwirkung von Chloral auf Chinaldin und durch Kochen des Condensations-Chlorproductes mit kohlensaurem Kali zur Chinolin- $\alpha$ -acrylsäure gelangt und haben durch Oxydation dieser Säure mit übermangansaurem Kali einen Chinolin- $\alpha$ -aldehyd bekommen. Ich habe diese Reaction auf das *o*-*p*-Dimethylchinaldin angewendet, um möglicherweise zu obiger Säure zu gelangen.

#### Einwirkung von Chloral auf *o*-*p*-Dimethylchinaldin.

Die Base wurde in einem Kolben mit trockenem Chloral im molekularen Verhältnisse zusammengebracht. Es löst sich die Base gleich anfangs unter schwacher Erwärmung im Chloral mit brauner Farbe auf.

Das Gemisch wurde dann auf dem Wasserbade 8 Stunden lang erhitzt, bis der Kolbeninhalt zu einer krystallinischen Masse erstarnte. Das Product, mit Aether aufgenommen, gab nach dem Abdestilliren des Aethers, Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Petroleumäther schöne, kleine gelbliche Nadeln, welche bei 108° C. schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> NC <sub>13</sub> + H <sub>2</sub> O	Gefunden
C	52.77	53.1 pCt.
H	4.42	4.8 >
N	4.42	4.7 >
Cl	33.35	33.73 >
O	5.04	—

Diese Verbindung entstand demnach nach folgender Gleichung:



So wenig es von Miller und Spady gelang, aus ihrem Einwirkungsproducte durch Erhitzen Wasser abzuscheiden und so zur Chloräthylidenverbindung zu gelangen, so wenig glückte es mir. Wir haben es hier offenbar auch mit chemisch gebundenem Wasser, mit

<sup>1)</sup> Diese Bericht XVIII, 3402.

einer Hydroxyverbindung zu thun. Das Product löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und in heissem Petroleumäther, schwer in kaltem.

*o-p-Dimethylchinolin- $\alpha$ -acrylsäure.*

Kocht man die beschriebene Chlorverbindung mit kohlensaurem Kali, so geht der Kohlenstoff, an welchem die Chloratome angelagert sind, in Carboxyl über.

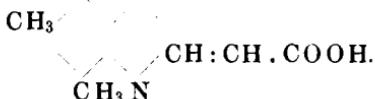
Ich habe auch die Verseifung mit kohlensaurem Natron versucht, jedoch ohne Erfolg.

10 g des Chlorproductes wurden etwa 15 Stunden auf freier Flamme in einem Kolben am aufsteigenden Kühler mit 15 g in 150 g Wasser gelöstem kohlensaurem Kali gekocht. Hierbei färbte sich das Chlorproduct gelbbraun und löste sich dann langsam auf. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von etwas Harz abfiltrirt und mit Salzsäure vorsichtig neutralisiert. Die gebildete Acrylsäure scheidet sich sofort in gelben Flocken aus. Nach dem Abfiltriren der ausgeschiedenen Säure wurde aus der schwach ammoniakalischen Lösung mit Chlorbaryum noch ein weisser, flockiger Niederschlag erhalten, welcher jedoch nicht näher untersucht wurde. Die in gelben Flocken gewonnene, noch rohe Dimethylchinolinacrylsäure krystallisierte aus verdünntem heissem Alkohol in kleinen gelblichen Nadelchen. Die Verbindung ist wasserfrei und zersetzt sich bei 180°. Das Zersetzungssproduct schmilzt dann bei 210°.

Die Analyse ergab Zahlen, die auf die Formel  $C_{13}H_{12}NCO_2H$  stimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	74.02	74.5 pCt.
H	5.73	5.8 »
N	6.16	6.15 »

Die Constitution, welche dieser Verbindung zukommt, ist offenbar:



München, Laboratorium der Königl. technischen Hochschule.