

Das Präparat zeigte alle von Guthzeit und Conrad angegebenen Eigenschaften der Phenyllutidonmonocarbonsäure<sup>1)</sup>. Als wir dasselbe auf 270° erhitzten, solange noch Kohlensäureentwicklung wahrnehmbar war, erhielten wir nach dem Erkalten eine krystallinische Substanz, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und Kochen mit Thierkohle leicht gereinigt werden konnte. Sie schmilzt bei 197° und giebt mit Pikrinsäure ein schwer lösliches in gelben durchsichtigen Blättchen krystallisirendes, bei 197° schmelzendes Pierat, wodurch sie hinreichend als Phenyllutidon charakterisirt ist.

### 203. M. Conrad und L. Limpach: Ueber das $\gamma$ -Oxychinaldin und dessen Derivate.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]  
(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den verschiedenen hydroxylirten Methylchinolinen sind bereits dargestellt:

1. Das  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -Methylchinolin von Knorr<sup>2)</sup>,
2. das *o*-Oxychinaldin,
3. das *p*-Oxychinaldin. \ von Döbner und Miller<sup>3)</sup>.
4. das  $\beta$ -Oxychinaldin,

Keines dieser Präparate ist identisch mit dem  $\gamma$ -Oxychinaldin, dessen Darstellungsweise wir in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben haben. Das  $\gamma$ -Oxychinaldin ist durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser sehr bequem zu reinigen. Es bildet nämlich leicht übersättigte Lösungen und kann so von einer es verunreinigenden geringen Harzmenge durch Filtration befreit werden. Durch Reiben mit dem Glasstabe scheidet sich aus dem Filtrat fast alles Oxychinaldin in glänzenden prismatischen Krystallen aus. 1 Theil Oxychinaldin löst sich in etwa 100 Theilen kaltem und 10 Theilen kochendem Wasser. Die lufttrockenen Krystalle enthalten zwei Moleküle Krystallwasser. Dasselbe entweicht beim Liegen an der Luft langsam, dagegen rasch und vollständig beim Erhitzen auf 110°.

Berechnet für		Gefunden
$C_{10}H_9NO + 2H_2O$		
$H_2O$	18.46	18.49 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 161.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 236, 83.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 1705.

Das krystallwasserfreie Oxychinaldin schmilzt bei  $230-231^{\circ}$  und ist bei gewöhnlichem Luftdruck nur unter sehr starker Zersetzung bei einer über  $360^{\circ}$  liegenden Temperatur destillirbar. — Die Analyse des bei  $110^{\circ}$  getrockneten Productes ergab folgende für die Formel  $C_{10}H_9NO$  stimmende Werthe:

	Berechnet für $C_{10}H_9NO$	Gefunden
H	5.66	5.76 pCt.
C	75.47	75.58 „
N	8.80	8.53 „

Das Oxychinaldin besitzt einen intensiv bitteren Geschmack. Mit Wasserdämpfen ist es nicht destillirbar. Die concentrirte wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch. In Weingeist ist das Oxychinaldin leicht löslich; von Aether, Ligroin oder Benzol wird es kaum aufgenommen. Oxychinaldin giebt mit Säuren gut krystallisirende Salze, mit concentrirter Natronlauge ein öliges Product, das aber sehr bald zu langen feinen Nadeln erstarrt.

Die wässrige Lösung von Oxychinaldin giebt mit Eisenchlorid eine intensiv gelbrothe Färbung, mit Quecksilberchlorid einen aus feinen Nadelchen bestehenden Niederschlag, mit Chromsäure ein in kaltem Wasser schwer lösliches Chromat vom Schmelzpunkt  $106-108^{\circ}$ , mit alkoholischer Picrinsäurelösung ein Picrat, das durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in feinen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $200^{\circ}$  erhalten wird.

Analysirt wurden das Hydrochlorat und Chloroplatinat des  $\gamma$ -Oxychinaldins.

Das Hydrochlorat ist eine in Wasser sehr leicht lösliche, krystallinische Substanz, die ohne jegliche Zersetzung bei  $110^{\circ}$  getrocknet werden kann.

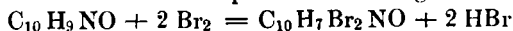
	Berechnet für $C_{10}H_9NO \cdot HCl$	Gefunden
Cl	18.11	17.72 pCt.

Das Oxychinaldinplatindoppelsalz krystallisirt in hellgelben, verfilzten Nadelchen, die bei  $215^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser. Die exsiccator-trockene Substanz enthält kein Krystallwasser.

	Berechnet für $(C_{10}H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	26.68	26.55 pCt.

Einwirkung von Brom auf Oxychinaldin von W. Epstein.

Die kalte wässrige Lösung des  $\gamma$ -Oxychinaldins giebt mit Bromwasser ein gelb gefärbtes Additionsproduct, das aber nach einiger Zeit sich in ein weisses Substitutionsproduct nach folgender Gleichung:



umwandelt.

0.5135 g des bei 110° getrockneten Oxychinaldins wurden in wässriger Lösung mit titrirtem Bromwasser im Ueberschuss versetzt. Es wurden 1.03 g Brom verbraucht, während nach obiger Formel 1.097 g erforderlich wären. Das Filtrat von dem weissen unlöslichen Bromoxychinaldin enthielt nach titrimetrischen Versuchen 0.48 g Bromwasserstoff, während sich 0.52 g berechnen.

Lässt man Bromwasser in starkem Ueberschuss mit Oxychinaldin einige Tage zusammenstehen, so erhält man ein weisses Tribromoxychinaldin vom Schmelzpunkt 275°. Dasselbe ist unlöslich in kochendem Weingeist, dagegen leicht löslich in Kalilauge, woraus es durch Säuren wieder unverändert abgeschieden werden kann. Es ist isomer mit dem von Comstock und Koenigs aus Cinchonin dargestellten Tribromoxylepidin<sup>1)</sup>.

Ber. für $C_{10}H_6Br_3NO$	Gefunden
Br 60.67	60.80 pCt.
N 3.54	3.60 »

#### Nitrooxychinaldin und Amidooxychinaldin.

Behufs Darstellung des Nitro- $\gamma$ -oxychinaldins wurden 10 g Oxychinaldin mit 100 ccm Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht eine Stunde zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich auf Zusatz von Wasser ein gelbes Nitroproduct ab. Dasselbe konnte durch Auskochen mit Wasser leicht rein erhalten werden. Die Ausbeute betrug 7 g.

Die Analyse ergab:

Ber. f. $C_{10}H_8(NO_2)NO$	Gefunden
H 3.92	3.93 pCt.
C 58.82	58.81 »
N 13.73	13.82 »

Das Mononitro- $\gamma$ -Oxychinaldin wird selbst von siedendem Weingeist oder Benzol nur sehr wenig aufgenommen; aus heisser Eisessigsäure krystallisirt es in feinen Nadelchen. Leicht löslich ist es in concentrirten Mineralsäuren. Es schmilzt noch nicht bei 270°.

Amido- $\gamma$ -Oxychinaldin. Die Reduction des Nitroproductes bewerkstelligten wir dadurch, dass wir die concentrirte salzsaure Lösung mit überschüssigem Zinn versetzten und sie bis zu dessen vollständigem Verschwinden auf dem Wasserbade erwärmten. Die stark verdünnte Lösung wurde dann mit Schwefelwasserstoff entzint und eingeengt. Wir erhielten so das Chlorhydrat des Amido- $\gamma$ -oxychinaldins in weissen büschelförmig gruppirten Krystallen, die sich schon beim Erhitzen auf 100° etwas zersetzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1991.

Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_{10}H_8NONH_2.HCl + H_2O$		Gefunden
H	5.69	5.85 pCt.
C	52.54	52.43 »
N	12.26	12.81 »
Cl	15.51	15.51 »

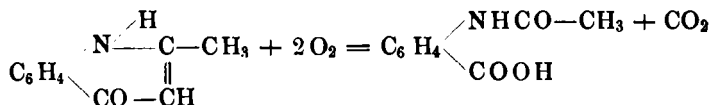
Das Amido- $\gamma$ -Oxychinaldin wird durch Soda aus seiner salzsauren Lösung gefällt. Die freie Base bildet weisse prismatische Krystalle, die bei  $225^\circ$  sich zersetzen ohne vorher zu schmelzen. Sie ist leicht löslich in Weingeist und kochendem Wasser, von Aether wird sie kaum aufgenommen. — Die verdünnte wässrige Lösung zeigt starke bläuliche Fluorescenz.

Ber. für $C_{10}H_8(NH_2)NO$		Gefunden
H	5.74	5.84 pCt.
C	68.96	68.91 »

Eigenthümlich ist es, dass das Hydrochlorat der Base mit salpetriger Säure keine zu einem Azofarbstoffe combinirbare Diazoverbindung giebt.

#### Oxydation des $\gamma$ -Oxychinaldins mittelst Kaliumpermanganat von W. Epstein.

Bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat zeigen nach den Untersuchungen von Miller und Döbner<sup>1)</sup> die  $\alpha$ -Alkylchinoline insofern ein eigenthümliches Verhalten, als sie Abkömmlinge der Anthranilsäure und nicht wie die übrigen Chinolinbasen Pyridincarbonsäuren liefern. Danach war zu erwarten, dass aus dem Condensationsproducte des Phenylamidocrotonsäureesters, wenn es wirklich als  $\gamma$ -Oxychinaldin aufzufassen ist, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Acetylanthranilsäure im Sinne folgender Gleichung:



entsteht.

Die Oxydation geschah in der Weise, dass zu einer Lösung von 2 g Oxychinaldin in 500 ccm Wasser allmählich 6 g Kaliumpermanganat zugegeben wurden. Die Entfärbung der Chamaeleonlösung ging schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Das Filtrat vom Mangan-niederschlag wurde auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und der Rückstand mit siedendem Alkohol extrahirt. Ein Theil blieb ungelöst und bestand hauptsächlich aus kohlen-saurem und oxalsau-rem

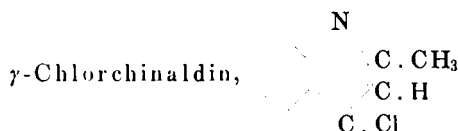
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1196.

**Kalium.** Die wässrige Lösung des durch Alkohol extrahirten Salzes gab beim schwachen Ansäuern eine harzartige Ausscheidung, bei weiterem Zusatz von Salzsäure dagegen einen hellgelben, körnigen Niederschlag, der durch Kochen mit Thierkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht gereinigt werden konnte. Die weissen glänzenden Krystalle erwiesen sich als eine bei  $180^{\circ}$  schmelzende Säure, welche der Analyse zufolge die Formel  $C_9H_9NO_3$  besitzt.

	Ber. für $C_9H_9NO_3$	Gefunden
H	5.03	5.14 pCt.
C	60.33	60.41 »
N	7.81	8.42 »

Die Säure löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in siedendem, sowie in Alkohol, Aether und Benzol. Es liegt hier jedenfalls die Acetylanthranilsäure vor, die von Döbner und Miller<sup>1)</sup> auch als Oxydationsproduct des Chinaldins nachgewiesen werden konnte.

Aus 2 g Oxychinaldin wurde 1 g dieser Säure gewonnen.



In ähnlicher Weise wie von Lieben und Haitinger<sup>2)</sup> aus  $\gamma$ -Oxypyridin das Chlorpyridin und von Conrad und Epstein<sup>3)</sup> aus  $\gamma$ -Lutidon Chlorlutidin dargestellt werden konnte, gelang auch die Ueberführung des  $\gamma$ -Oxychinaldins in Chlorchinaldin. Zur Ausführung dieser Reaction wurde das bei  $110^{\circ}$  getrocknete Oxychinaldin mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid gemengt und unter Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid im Oelbade solange auf  $130-140^{\circ}$  erhitzt, als noch Salzsäureentwicklung wahrnehmbar war. Nach dem Erkalten wurde die entstandene braune, halbsteife Masse mit Wasser versetzt und aus der wässrigen Lösung durch Soda ein farbloses, bald erstarrendes Oel gefällt. — Dasselbe kann durch Destillation mit Wasserdämpfen leicht gereinigt werden. Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretischen Menge. Das sorgfältig getrocknete  $\gamma$ -Chlorchinaldin lässt sich unverändert destilliren. Es siedet zwischen  $269$  bis  $270^{\circ}$ . Etwas feuchtes oder unreines Präparat wird bei dieser Temperatur ähnlich wie Chlorpyridin<sup>4)</sup> plötzlich und vollständig zersetzt. Dabei entsteht ein blauer Farbstoff, welcher das salzsaure Salz eines Condensationsproductes repräsentirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 3077.

<sup>2)</sup> Monatshefte 6, 315.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 164.

<sup>4)</sup> Monatshefte 6, 315.

Das Chlorchinaldin ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Es schmilzt bei 42—43° und siedet bei 270°.

Es ist isomer, aber nicht identisch mit dem von Knorr<sup>1)</sup> aus  $\gamma$ -Methylcarbostyryl dargestellten Chlorlepidin.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

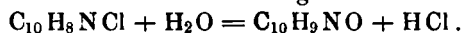
Ber. für $C_{10}H_8NCl$	Gefunden
H 4.51	4.71 pCt.
C 67.64	67.60 »

Die alkoholische Lösung von Chlorchinaldin giebt mit Pikrinsäure einen gelben Niederschlag. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wein-geist erhält man das Picrat in büschelförmig vereinigten, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 178°.

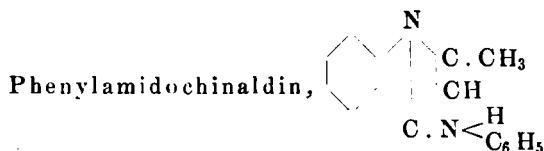
Chlorchinaldinchloroplatinat fällt beim Vermischen der salzsauren Lösung des Chlorchinaldins mit Platinchlorid als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verliert beim Erhitzen auf 110° nichts von seinem Gewichte.

Berechnet für $(C_{10}H_8ClN \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 25.46	25.44 pCt.

Durch zweistündiges Erhitzen auf 220° zersetzt sich das Chlorchinaldin mit Wasser nach der Gleichung:



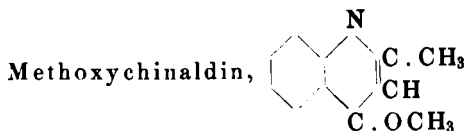
Die salzsaure Lösung des Reactionsproductes giebt mit Soda einen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser sich als  $\gamma$ -Oxychinaldin vom Schmelzpunkt 231° erwies.



Erhitzt man moleculare Mengen von Chlorchinaldin und Anilin im zugeschmolzenen Rohre auf 190°, so erhält man eine krystallinische Masse, die in Aether unlöslich, in heissem Wasser aber leicht löslich ist und das salzsaure Salz des Phenylamidochinaldins darstellt. Mittelst Natronlauge kann daraus die freie Base gewonnen werden. Dieselbe krystallisirt in Prismen, die bei 150—151° schmelzen. Das Phenylamidochinaldin löst sich wenig in Aether, leicht in Alkohol und siedendem Benzol.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_2$	Gefunden
H 5.98	6.31 pCt.
C 82.05	82.12 »

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 236, 97.



Wird Chlorchinaldin mit Methylalkohol und der berechneten Quantität Natriummethylat im Rohre zwei Stunden lang auf 130—140° erhitzt, so entsteht Chlornatrium und eine neue Base  $C_{10}H_8NOCH_3$ , die als Methoxychinaldin aufzufassen ist. Dieselbe ist in heissem Wasser nur wenig löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in langen, feinen Nadeln ab.

Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO$	Gefunden
H 6.35	6.26 pCt.
C 76.30	76.23 »

Das Methoxychinaldin schmilzt bei 82° und destillirt vollständig unzersetzt zwischen 294—298°. Mit Wasserdämpfen lässt es sich nur langsam übertreiben. Es besitzt eine deutlich alkalische Reaction und einen dem Pfefferminzöl ähnlichen, stark kühlenden Geschmack. Methoxychinaldin löst sich leicht in verdünnten Säuren. Eisenchlorid erzeugt keine Färbung. Die salzsaure Lösung giebt mit Zinnchlorür, Quecksilberchlorid und Platinchlorid krystallinische Niederschläge.

Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° spaltet sich das Methoxychinaldin in Chlormethyl und  $\gamma$ -Oxychinaldin.

Verhalten des Chlorchinaldins gegen Brom von W. Epstein.

0.5893 g Chlorchinaldin wurden in Wasser suspendirt und mit titrirtem Bromwasser bis zum Auftreten der Gelbfärbung versetzt. Es waren bei nachheriger Bestimmung verbraucht 1.1 g Brom, während sich für eine Addition von vier Bromatomen 1.07 g Brom berechnen.

Das orangegefärbte, in Wasser unlösliche Bromadditionsproduct riecht nach dem Abpressen deutlich nach Brom, mit Wasser gekocht schmilzt es unter Abgabe von Brom und Bildung eines flüchtigen die Augen zu Thränen reizenden Körpers. Erhitzt man es dagegen einige Zeit mit Weingeist, so wird es unter Entwicklung von Bromäthyl farblos und giebt dann weisse, nadelförmige, in kaltem Weingeist schwer lösliche Krystalle, die nach der Analyse nichts anderes als bromwasserstoffsäures Chlorchinaldin sein können.

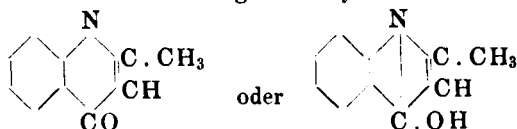
Berechnet für $C_{10}H_8ClNHBr$	Gefunden
Cl 13.71	14.4 pCt.
Br 30.95	31.4 »

In der That giebt die wässerige Lösung mit Ammoniak einen krystallinischen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus

Aether und Weingeist den bei 42° liegenden Schmelzpunkt des Chlorchinaldins zeigt.

### Chinaldin aus Chlorchinaldin.

Nach den bisher beschriebenen Versuchen ist eine Beziehung des Oxychinaldins zum Chinaldin nur daraus abzuleiten, dass beide Substanzen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Acetylanthransäure liefern. Es war uns daran gelegen, einen weiteren Beweis für die Richtigkeit unserer Auffassung des Oxychinaldins als



beizubringen. Eine bestimmte Entscheidung über die Constitution des Oxychinaldins und seiner Derivate konnte getroffen werden, wenn es gelang, daraus durch Reduction zum Chinaldin selbst zu gelangen. Zu diesem Behufe bedienten wir uns der Methode, die Baeyer<sup>1)</sup> zur Ueberführung des Dichlorchinolins in Chinolin mit Erfolg benutzt hatte.

3 g Chlorchinaldin wurden mit 70 g Eisessig, der mit Jodwasserstoff gesättigt war, im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden lang auf 250—270° erhitzt. Die erhaltene braune Flüssigkeit wurde zur Entfernung des freien Jods mit schwefliger Säure behandelt und dann mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das hierdurch ausgeschiedene Oel konnte durch Destillation mit Wasserdämpfen leicht gereinigt werden. Nachdem es mit Aether ausgeschüttelt und über Kali getrocknet worden war, ging es zwischen 239—241° vollständig unzer setzt über. Die Identität der so erhaltenen, farblosen, chinolinähnlich riechenden Base mit Chinaldin wurde durch die Untersuchung der daraus darstellbaren Platin- und Jodmethylverbindung constatirt.

Das Chloroplatinat scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zu dem in Wasser leicht löslichen Chlorhydrat der Base in orangefarbenen Nadeln ab. Es krystallisirt aus der heiss gesättigten, wässrigen Lösung beim Erkalten in langen, orangerothern Prismen. Das im Vacuum getrocknete Salz enthält kein Krystallwasser.

Berechnet	Gefunden
für $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4$	
Pt 28.33	28.27 pCt.

Das Jodmethylat des Chinaldins zeichnet sich nach Döbner und Miller<sup>2)</sup> durch besondere Krystallisationsfähigkeit aus. Das aus unserer Base durch Erhitzen mit Jodmethyl gewonnene Präparat zeigte alle Eigenschaften von Chinaldinjodmethylat. Es ist in Wasser

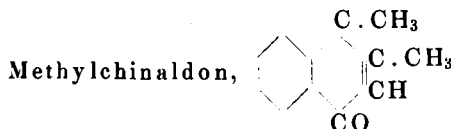
<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1320.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2468.



auch in der Kälte leicht löslich, unlöslich in Aether und krystallisiert aus heissem Alkohol beim Erkalten in citronengelben, langen Nadeln, die bei 195° ohne Zersetzung schmelzen.

Berechnet		Gefunden
für $C_{10}H_9NCH_3J$		
H	4.21	4.47 pCt.
C	46.31	46.22 »



Lieben und Haitinger haben constatirt, dass das von ihnen aus  $\gamma$ -Chlorpyridin und Natriummethylat erhaltene Methoxypyridin durch blosses Erhitzen sich in das isomere Methylpyridon umwandelt, welches sie auch aus Jodmethyl und Pyridon darstellen konnten.

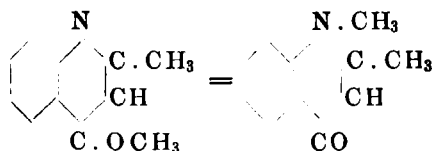
Ein dem Methylpyridon entsprechendes Methyllepidon wurde von Knorr auf drei verschiedenen Wegen gewonnen:

1. Durch Umlagerung des isomeren aus Kaliummethylat und Chlorlepidin erhaltenen Methoxylepidins.
2. Durch Behandlung des Oxylepidins mit Jodmethyl und Kali.
3. Durch Condensation von Methylanilin und Acetessigester.

Aus der letzten Bildungsweise ergibt sich unzweifelhaft, dass in dem Methyllepidon eine Methylgruppe am Stickstoff gebunden ist. Ein analog constituirtes Methoxychinaldin, das wir als Methyl- $\gamma$ -Chinaldon bezeichnen wollen, suchten wir auf ähnlichen Wegen zu bekommen.

a) Darstellung von Methyl- $\gamma$ -Chinaldon aus Methoxychinaldin.

Nach den eben erwähnten Thatsachen war zu erwarten, dass das  $\gamma$ -Methoxychinaldin im Sinne folgender Gleichung:



umgewandelt werden dürfte.

Diese Reaction verläuft äusserst glatt, wenn Methoxychinaldin im zugeschmolzenen Rohre nur kurze Zeit auf 315° erhitzt wird. Das erhaltene Product ist in Aether schwer löslich und kann dadurch von Spuren noch unveränderten Methoxychinaldins leicht befreit werden. Aus siedendem Benzol scheidet sich das Methylchinaldon in weissen

nadelförmigen Krystallen ab, die bei  $156^{\circ}$  erweichen und bei  $160^{\circ}$  schmelzen.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO$		Gefunden
H	6.35	6.28 pCt.
C	76.30	76.17 »

Das Methylchinaldon schmeckt nicht kühlend, sondern rein bitter. — In Wasser ist es leicht löslich, ebenso in Alkohol und siedendem Benzol.

Die wässrige Lösung reagirt neutral und färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv rothgelb. Die wässrige Lösung des gut krystallisirenden Chlorhydrates giebt mit Quecksilberchlorid einen dicken, flockigen Niederschlag. Dieser löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in feinen verfilzten Nadelchen, die bei  $187^{\circ}$  schmelzen. Die in gleicher Weise dargestellte Quecksilberverbindung des Methoxychinaldins schmilzt bei  $232^{\circ}$ .

Das Platindoppelsalz fällt aus der salzsauren Lösung des Methylchinaldons auf Zusatz von Platinchlorid als blassgelber Niederschlag aus. Derselbe lässt sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren. Die Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei  $240^{\circ}$ .

Berechnet für $(C_{11}H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	25.76	25.74 pCt.

#### b) Darstellung von Methylchinaldon aus Oxychinaldin.

Erhitzt man Oxychinaldin mit überschüssigem Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre 2—3 Stunden auf  $120^{\circ}$ , so erhält man aus der Reaktionsmasse ein krystallinisches Jodmethyladditionsproduct. Dieses liefert nach der Behandlung mit Wasser und Silberoxyd das Methylchinaldon mit allen seinen oben erwähnten charakteristischen Eigenschaften.

#### Condensation des Chlorchinaldins.

Während reines und vollkommen getrocknetes Chlorchinaldin bei  $269$ — $270^{\circ}$  unverändert destillirt, erleidet es im feuchten oder etwas unreinen Zustande beim Erhitzen eine eigenthümliche Veränderung. Beim Versuche dasselbe im feuchten Zustande zu destilliren, tritt eine heftige Reaction ein und die vorher farblose Flüssigkeit verwandelt sich plötzlich in eine blauviolette Masse, die keine Spur Chlorchinaldin mehr enthält. Ihre Zusammensetzung entspricht scheinbar der des Chlorchinaldins.

Ber. für $C_{10}H_8NCl$		Gefunden
H	4.51	4.86 pCt.
C	67.65	67.26 »
N	7.90	8.07 »

Dieses violettblaue glänzende Umwandlungsproduct löst sich nicht in Aether, dagegen leicht in Weingeist und Wasser mit intensiv violett-blauer Farbe, deren Nuance durch Zusatz von Salzsäure etwas blauer wird. Wir konnten uns leicht überzeugen, dass wir es mit dem Chlorhydrat einer Farbbase zu thun hatten. Die wässerige Lösung einer genau abgewogenen Quantität des reinen Productes versetzten wir mit chlorfreier Natronlauge und erhielten dadurch einen schwach röthlich gefärbten Niederschlag. In der hiervon abfiltrirten, farblosen Lösung ermittelten wir nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Zusatz von Silbernitrat den Chlorgehalt.

Wir fanden 13.63 pCt. Chlor, während sich für die Formel  $C_{10}H_8NCl$  19.94 pCt. Chlor berechnen.

Danach schien es uns wahrscheinlich, dass bei der Condensation des Chlorchinaldins drei Moleküle derselben unter Bildung des salzsauren Salzes einer chlorhaltigen Base zusammentreten.

Bei der Annahme der Formel  $C_{30}H_{22}N_3Cl \cdot 2HCl$  mussten nach obigem Verfahren 13.30 pCt. Chlor gefunden werden, womit unsere Analyse hinreichend genau übereinstimmt.

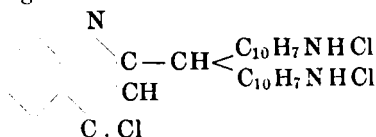
Die aus der salzsauren Lösung durch Natronlauge abgeschiedene chlorhaltige Farbbase ist in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Ihr Schmelzpunkt ist nicht ganz scharf. Die Substanz bräunt sich bei  $210^\circ$  und ist bei  $220^\circ$  vollständig geschmolzen.

Die Analyse stimmte zur erwarteten Formel:

	Ber. für $C_{30}H_{22}N_3Cl$	Gefunden
H	4.79	4.87 pCt.
C	78.37	78.49 »
N	9.14	9.23 »
Cl	7.70	7.39 »

Verdünnte Säuren lösen die Base leicht auf und geben damit intensiv blaugefärbte Salze.

Hinsichtlich der Constitution dieses Körpers konnten wir bisher keine sichere Entscheidung treffen. Die Thatsache, dass in dem Chinaldin die Wasserstoffatome der Methylgruppe leicht substituirt werden können, spricht einigermassen für die Formel:



Dagegen aber lässt sich der Einwand erheben, dass nach den Untersuchungen von Haitinger und Lieben das  $\gamma$ -Chlorpyridin beim Erhitzen eine ähnliche Condensation erleidet. Das aus Chlorpyridin erhaltene Product ist allerdings bisher keinem genaueren Studium unterzogen worden.

Weitere Untersuchungen über Oxychinaldine und deren Derivate sind im Gange und wird in Bälde Bericht hierüber erstattet werden.

Zum Schlusse dieser Abhandlung wollen wir noch der Uebersichtlichkeit halber die von Knorr und von uns aus Acetessigester und Anilin auf verschiedenem Wege dargestellten isomeren Verbindungen in nachfolgender Tabelle zusammenfassen.

1.	Oxylepidin. Schmp. 222°.	Oxychinaldin. Schmp. 231°.
	Das Hydrochlorat desselben zer- setzt sich mit Wasser und beim Erhitzen auf 100°.	Das Hydrochlorat desselben ist in Wasser löslich und verändert sich nicht beim Erhitzen auf 100°.
	Das Chloroplatinat enthält ein Molekül Krystallwasser.	Das Chloroplatinat ist krystall- wasserfrei.
2.	Chlorlepidin, Schmp. 59°, Sdp. 296°.	Chlorchinaldin, Schmp. 43°, Sdp. 271°.
3.	Methoxylepidin flüssig, Sdp. 275°.	Methoxychinaldin, Schmp. 82°, Siede- punkt 296°.
4.	Phenylamidolepidin, Schmp. 130°.	Phenylamidochinaldin, Schmp. 150°.
5.	Methylepidon, Schmp. 130°.	Methylchinaldon, Schmp. 160°.
6.	Durch Reduction entsteht aus Oxy- lepidin Cincholepidin.	Durch Reduction von Chlorchinaldin entsteht Chinaldin.

#### 204. C. Liebermann und O. Bergami: Ueber Cocceryl- alkohol und Coccerinsäure.

(Eingegangen am 29. März.)

Unter dem Namen Coccerin hat der Eine<sup>1)</sup> von uns vor etwa zwei Jahren eine hübsch krystallisirende Wachsart beschrieben, welche ein constantes und charakteristisches Ausschwitzungsproduct der Cochenillethierchen darstellt. Dieses Wachs war damals auch in seine beiden Bestandtheile, Coccerylalkohol  $C_{30}H_{62}O_2$ , und Coccerinsäure  $C_{31}H_{62}O_3$ , deren esterartige Verbindung dasselbe darstellt, zerlegt worden. Die eigenthümlichen Formeln, welche den Analysen nach letzteren beiden Verbindungen zuertheilt werden mussten, und welche sie von den meisten sonstigen Wachsbestandtheilen abweichend constituirt erscheinen lassen, machten die weitere Untersuchung dieser Verbindungen trotz der Schwierigkeiten, welche die Beschaffung grösserer Mengen Ausgangsmaterials bietet, wünschenswerth.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1975.