

zu stehen, da, wie ich beobachtet habe, sich auch bei Berührung von reinem Alkohol mit Wasser eigenthümliche Bewegungsvorgänge kundgeben, und da ferner die ohne Alkohol aber mit Krystallwasser aus wasserhaltigen alkoholischen Lösungen sich abscheidenden Verbindungen dieses Verhalten nicht zeigen.

Berlin, den 16. Juni 1887.

404. W. v. Miller: Einwirkung von Anilin auf Gemische verschiedener Aldehyde der Fettreihe bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Die Chinolinderivate, welche Alkyle der Fettreihe als Substituenten aufweisen und auf dem Wege der Chinaldinsynthese gebildet wurden, verdanken ihre Entstehung der Einwirkung eines primären aromatischen Amins auf zwei Moleküle eines Aldehyds der Fettreihe, wobei, wie schon früher auseinandergesetzt worden ist¹⁾, die intermediäre Bildung eines homologen Acroleins oder eines aldolartigen Zwischenproducts angenommen wird.

Eine Erweiterung obiger Synthese lag in der Einwirkung des Amins auf ein Gemisch von verschiedenen Aldehyden und von Aldehyden und Ketonen.

Der letztere Versuch wurde von C. Beyer²⁾ mit schönem Erfolge durchgeführt. Die Basen, welche von C. Beyer hierbei gewonnen wurden, zeigten sich in der γ - oder α - γ -Stellung substituirt.

Es erübrigte daher noch die Einwirkung auf Gemische verschiedener Aldehyde zu studiren.

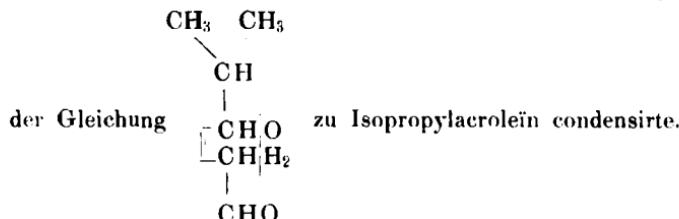
Hierbei konnten β oder $\alpha\beta$ oder auch α -Derivate entstehen; es war aber auch vorauszusehen, dass das Reactionsproduct ein Gemenge mehrerer Basen sein würde, da ja nicht nur 2 Moleküle ungleicher sondern auch gleicher Aldehyde in Reaction treten mussten. In der Trennung war eine Erschwerung der Arbeit selbstverständlich. So musste z. B. ein Gemisch von Acetaldehyd und Propionaldehyd ausser dem von der Theorie vorhergesehenen $\alpha\beta$ -Dimethylchinolin aus dem Gemisch von Acetaldehyd und Propionaldehyd, noch weiter ergeben: Chinaldin (aus 2 Molekülen Acetaldehyd) ferner α -Aethyl-, β -Methyl-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1713.

²⁾ Journ. f. pract. Chemie 33, 393.

chinolin (aus 2 Molekülen Propionaldehyd) endlich die entsprechenden Hydroproducte und Alkylaniline. Um nun die Reaction möglichst zu vereinfachen, ging ich von einem Gemisch von Acetaldehyd und Isobutylaldehyd aus, da ja letzterer für sich allein (wie früher nachgewiesen¹⁾) unter diesen Verhältnissen mit Anilin kein Chinolinderivat geben konnte.

Hier war demnach nur Chinaldin und α -Isopropylchinolin zu erwarten, vorausgesetzt, dass Isobutylaldehyd mit Acetaldehyd sich nach



Die weitere Umwandlung mit Anilin zu α -Isopropylchinolin ging dann voraussichtlich in schon früher auseinandergesetzter Weise vor sich. Die Condensation zu α -Isopropylacrolein war allerdings nicht selbstverständlich, da bei der Condensation, wie sie Lieben und Zeisel²⁾ mit Acetaldehyd und Propylaldehyd ausgeführt haben, der Aldehyd mit kleinerem Alkyl seinen Sauerstoff bei der Condensation abgibt, während hier das Gegentheil zum Gelingen der Reaction eintreten musste. Der Versuch verlief folgendermaßen:

Einwirkung von Anilin auf ein Gemisch von Isobutylaldehyd und Acetaldehyd.

50 g Isobutylaldehyd und 30 g Acetaldehyd (moleculares Verhältniss) wurden gemischt, bei 0° mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und ohne die wässrige Schichte zu entfernen mit einem erkalteten Gemisch von 70 g Anilin und 140 g concentrirter Salzsäure zusammengebracht. Bei gewöhnlicher Temperatur war keine Einwirkung zu bemerken, beim Erwärmen auf dem Wasserbad löst sich indess das Anilin-chlorhydrat allmählich auf, die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun und wird dicklich. Nach 5 stündigem Erhitzen wird das Condensationsproduct mit Wasser verdünnt, von dem hierbei massenhaft auftretenden Harz abfiltrirt, mit salpetriger Säure behandelt, von dem neuerdings ausgeschiedenen Harz getrennt und nach dem Versetzen mit Natronlauge mit Dampf destillirt. Das übergegangene Oel wurde isolirt und ging beim Destilliren von 235 bis 260° über. Es liessen sich zwei Fractionen erhalten von 230° bis 250° und von 250° bis 260°. Aus der

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3372.

²⁾ Wiener Monatshefte 1883, 10.

ersten Fraction wie aus der zweiten liess sich unschwer Chinaldin mit all seinen Eigenschaften isoliren, die zweite ergab jedoch ausserdem die Anwesenheit des gesuchten Isopropylchinolins. Die Trennung dieser beiden Basen war ausserordentlich schwierig und es gelang erst, als dieselbe in Form der Platinsalze, welche in Wasser ungleich löslich sind, vorgenommen wurde. Die Fraction von 250—260° wurde in zwei weitere Fractionen zerlegt, in eine von 245—250° und eine von 250—259°. Diese letzte Fraction in Salzsäure gelöst und mit überschüssiger Platinchloridlösung versetzt, lässt ein Platinsalz ausfallen, das sich schon mit blossem Auge betrachtet, als ein Gemisch zweier Platinate erweist. Das wird auch durch die Analyse bestätigt, welche auf ein Gemisch der Platinate von Chinolin und einem Propylchinolin hindeutet. Es gelang indess durch wiederholtes Unikrystallisiren aus verdünnter heißer Salzsäure unter Platinchloridzusatz die beiden Basen in Form der Platinsalze in fast reinem Zustande zu isoliren. Hierbei erweist sich das Salz des Chinaldins als das schwerer lösliche, das des Isopropylchinolins dagegen wird aus den letzten Mutterlaugen gewonnen. Erstes krystallisiert in den bekannten schönen tieforangeroten, wasserfreien Prismen. Die Analyse ergab:

Ber. für $(C_{10}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 27.91	27.68 pCt.

Das leichter lösliche Platinsalz schiesst in gelben, äusserst feinen Nadelchen an, die wasserhaltig sind. Die Analyse ergab Zahlen, welche gut auf das Platinsalz eines Propylchinolins + 2 Molekülen Wasser stimmten.

Ber. für $(C_{12}H_{13}NHCl)_2PtCl_4 + 2 \text{ aq.}$	Gefunden
H_2O 4.57	4.85 4.94 pCt.
Pt 24.6	24.25 24.25 »

Das wasserfreie Salz ergab einen Platingehalt von

	Berechnet
Pt 26.13	25.76 pCt.

Die geringe Menge, in welcher letztere Base bei dieser Reaction entsteht¹⁾, machte eine genauere Charakterisirung schwierig. Inzwischen ist aber eine Arbeit O. Döbner's²⁾ erschienen, in welcher α -Isopropylchinolin auf einem anderen Wege gewonnen und charakterisiert wurde. Mit diesen Angaben stimmen die Eigenschaften unserer Base wie ersichtlich genügend überein, um an einer Identität nicht zweifeln zu können.

¹⁾ Auf die Isolirung der in den verschiedenen Fractionen des Reactions-products vorhandenen Hydrobasen und Alkylaniline wurde vorläufig verzichtet.

²⁾ Diese Berichte XX, 277.

Es mag noch erwähnt werden, dass bei den vielen Versuchen, die angestellt worden sind und bei denen ich von Hrn. Fr. Seitz in dankenswertester Weise unterstützt worden bin, auch einmal eine feste Basis erhalten wurde, deren Platinsalzanalyse auch auf Propylchinolin hinwies. Ob hier vielleicht Normalpropylchinolin vorlag, werden wohl die nächsten Versuche Döbner's ergeben, der auf anderem Wege α -Normalpropylchinolin darstellen wird.

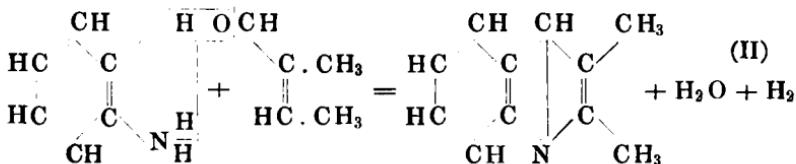
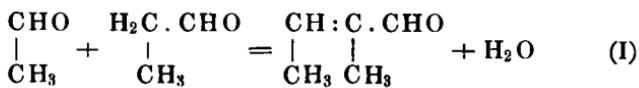
Das Gelingen obiger Reaction, wenn auch mit schlechten Ausbeuten ermuthigte zu weiterer Ausdehnung, zumal sich dabei Basen darstellen liessen, die auf anderem Wege nicht oder nur schwer zu erhalten waren. Es konnten insbesondere in den $\alpha\beta$ (Py)-Derivaten des Chinolins die Lücken ausgefüllt werden, die von der Chinaldin-synthese noch frei gelassen waren.

München, Laboratorium der königl. technischen Hochschule.

405. G. Rohde: Einwirkung von Anilin auf ein Gemisch von Acetaldehyd und Propylaldehyd

(Eingegangen am 14. Juni.)

Die im Titel genannten 2 Aldehyde mussten nach den bisherigen Erfahrungen bei der Condensation ein $\alpha\beta$ -Dimethylacrolein geben, das sich dann mit Anilin zu $\alpha\beta$ -Dimethylchinolin umsetzen konnte:



Neben Dimethylchinolin war aber — abgesehen von secundären Basen — auch noch Chinaldin und α -Aethyl- β -Methylchinolin zu erwarten, da ja voraussichtlich Acet- und Propylaldehyd nicht nur als Gemisch mit Anilin reagirten, sondern auch jeder Aldehyd für sich allein.

Die Trennung dieser Basen konnte, da die Eigenschaften des Dimethylchinolins unbekannt waren, sehr schwierig werden.