

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  $\alpha$ -Normalpropylchinolin darstellen wird.

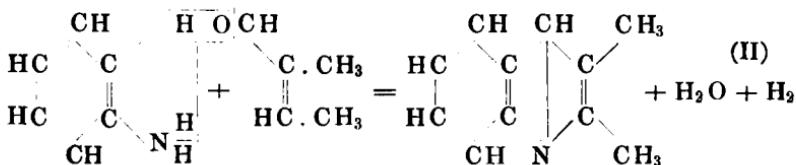
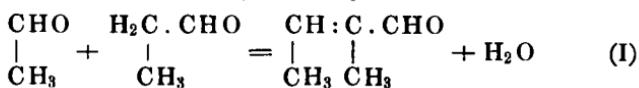
Das Gelingen obiger Reaction, wenn auch mit schlechten Ausbeuten ermuthigte zu weiterer Ausdehnung, zumal sich dabei Basen darstellen liessen, die auf anderem Wege nicht oder nur schwer zu erhalten waren. Es konnten insbesondere in den  $\alpha\beta$  (Py)-Derivaten des Chinolins die Lücken ausgefüllt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

Unter diesen Umständen bot sich in der Entdeckung des Tiglinaldehyds,  $\alpha\beta$ -Methylacrolein, durch Lieben und Zeisel<sup>1)</sup> ein werthvolles Hülfsmittel dar.

Wurde die Ansicht richtig, dass der Condensation von Anilin mit einem Gemisch von Acet- und Propylaldehyd zunächst die Bildung von  $\alpha\beta$ -Methylacrolein vorausgeht, so musste sich das Dimethylchinolin auch durch Condensation von Tiglinaldehyd mit salzaurem Anilin erhalten lassen, und einmal bekannt mit den Eigenschaften des Dimethylchinolins durfte man mit grösserer Zuversicht daran gehen, letzteres auch in dem Basengemisch aufzufinden, welches bei der directen Condensation von Anilin, Acet- und Propylaldehyd resultirt.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Miller unternahm der Verfasser diese Arbeiten.

### I. Einwirkung von Tiglinaldehyd auf Anilin bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure.

Nach einer grossen Zahl von Vorversuchen wurde die Condensation in nachfolgender Weise ausgeführt:

Ein Gemenge von salzaurem Anilin und Salzsäure, enthaltend 4 Moleküle salzaures Anilin und 4 Moleküle Salzsäure von 38 p.Ct. wird auf 80—85° erwärmt und alsdann 1 Molekül Tiglinaldehyd langsam tropfenweise zugegeben. Es wird dann nach 2—3 Stunden auf 80—85° erwärmt, mit Wasser verdünnt und alkalisch gemacht. Da die Harzbildung unter genauer Einhaltung der angegebenen Bedingungen äusserst geringfügig ist, so ist eine Destillation mit Wasserdampf überflüssig. Man nimmt vielmehr gleich mit Aether auf, trocknet, destillirt den Aether ab und schafft durch mehrmaliges Fractioniren das überschüssige Anilin möglichst fort. Das Condensationsproduct wird alsdann angesäuert, durch Ausschütteln mit Aether von einer geringen Menge eines durchdringend riechenden Oeles befreit und in der Kälte mit salpetrigsaurem Natron behandelt. Es scheidet sich hierbei eine beträchtliche Menge eines dunkelbraunen Oeles ab, welches wahrscheinlich die Nitrosoverbindungen der bei der Condensation nebenher gebildeten secundären Basen darstellt. Durch Ausschütteln mit Aether wird das Oel entfernt und dann das übrige gekocht. Man filtrirt dann geringe Mengen harziger resp. kohlinger Producte ab, macht alkalisch und destillirt mit Wasserdampf. Das übergehende Oel wird mit Aether aufgenommen, der Aether getrocknet und abdestillirt. Aus dem zurückbleibenden Oel scheiden sich beim Erkalten weisse Krystalle in Form dicker Tafeln oder kurzer Säulen ab, welche die gesuchte Basis darstellen.

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte 1886, Heft III.

Da der flüssig gebliebene Theil des Oeles sehr viel von der Basis zurückhält, so ist es zweckmässig, dasselbe noch einer wiederholten fractionirten Destillation zu unterwerfen.

Man erhält dabei 2 Fractionen, eine zwischen 240—250° siedende und eine zweite zwischen 255—260° siedende. Letztere erstarrt beim Erkalten und ist identisch mit der zuerst erhaltenen krystallisierten Base. Die andere Fraction, welche allen ihren Eigenschaften nach ebenfalls eine Chinolinbasis ist, wurde noch nicht näher untersucht.

Bemerkenswerth ist, dass die flüssige Basis in so beträchtlicher Menge auftritt, dass ihre Entstehung kaum auf einen Gehalt des Tiglinaldehyds an Crotonaldehyd zurückzuführen sein wird. Eine andere Vermuthung, dass der Tiglinaldehyd bei der Condensation eine partielle Spaltung in seine Componenten erfährt und so zur Bildung von Chinaldin führt, ist ebenfalls nicht sehr wahrscheinlich, da es bisher durchaus nicht gelang, auch  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Methylchinolin zu isoliren, das ja dann auch erhalten werden müsste.

Die Ausbeute an völlig reiner Basis beträgt nach dem angegebenen Verfahren 40 pCt. des verwendeten Tiglinaldehyds.

Durch Umkrystallisiren erhält man die Basis in sehr schön ausgebildeten Tafeln oder Säulen von rhombischem Habitus. Die angewendeten Lösungsmittel: Alkohol, Aether, Ligroin und Cbinaldin hatten auf die Krystallform keinen Einfluss.

Die Basis schmilzt bei 66° (corr.) zu einem dem Chinaldin gleichenden Oel. Zwischen 255—260° geht dasselbe über.

Die Basis ist in Wasser etwas löslich und kann daraus in Form des Pikrates abgeschieden werden. Sehr leicht löslich ist sie in Alkohol, leicht löslich auch in Aether, Ligroin und Chinaldin.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 84.07	83.25	83.5	— pCt.
H 7.00	7.17	7.06	— »
N 8.92	—	—	9.28 »

Der etwas zu niedrige Ausfall der Zahlen für den Kohlenstoff ist auf Rechnung der schweren Verbrennlichkeit der Substanz zu setzen. Aus den Zahlen für Wasserstoff und Stickstoff folgt indessen mit Sicherheit die Formel: C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N und mit Rücksicht auf die Synthese darf man die erhaltene Basis wohl schon jetzt als das Py- $\alpha\beta$ -Dimethylchinolin betrachten.

Von Salzen wurden vorläufig dargestellt: das Platindoppelsalz und das Pikrat.

Das Platindoppelsalz krystallisiert mit 2 Molekülen Krystallwasser in langen, orangegelben Nadeln. Bei raschem Erkalten der

Lösung erhält man es in Form eines Krystallpulvers, das sich unter dem Mikroskop als aus sehr schön ausgebildeten Prismen bestehend zeigt.

Die Analyse ergab für Pt = 25.65 pCt.; die Rechnung ergibt für:  $[(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O] Pt = 25.85$  pCt.

Das Pikrat wird aus alkoholischer Lösung in Form eines gelben Krystallpulvers erhalten; unter dem Mikroskop zeigt sich dasselbe aus schön ausgebildeten Prismen zusammengesetzt. Der Schmelzpunkt wurde zu  $224^0$  (uncorr.) gefunden. Eine Analyse steht noch aus.

II. Einwirkung von Anilin auf ein Gemisch von Acet- und Propylaldehyd bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure.

Zu einem Gemenge von salzaurem Anilin und Salzsäure, enthaltend 41.5 g Anilin (die  $1\frac{1}{2}$  fache theoretische Menge) und 86 g Salzsäure von 38 pCt., wurden 25 g Propylaldehyd (1 Molekül) und 20 g Acetaldehyd (etwas mehr als 1 Molekül) gegeben und die Mischung in einer Druckflasche während dreier Stunden auf die Temperatur des siedenden Wassers erhitzt. Das mässig viel Harz enthaltende Product wurde mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende gelbe Oel verrieth durch seinen Geruch die Gegenwart von Chinolinbasen; ein Versuch, dasselbe durch Kälte theilweise zur Krystallisation zu bringen, misslang.

Um das überschüssige Anilin und die zu erwartenden secundären Basen fortzuschaffen wurde diazotirt und gekocht; die vom Harz abfiltrirte Lösung dann mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Das übergegangene Oel wurde mit Aether aufgenommen, über Aetzkali getrocknet, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Oel, welches jetzt nur noch tertiäre Basen enthalten konnte, fractionirt.

Nach wiederholtem Fractioniren wurden 3 Fractionen erhalten. Die eine zwischen  $240-255^0$ , eine zweite zwischen  $255-260^0$  und eine dritte, sehr geringe, über  $265^0$  ( $-272^0$ ).

Die Fraction  $255-260^0$  erstarrte beim Erkalten zu einer etwas gelblichen Krystallmasse, aus der durch wiederholtes Umkristallisiren ein völlig weisses Product erhalten wurde, welches genau den Schmelzpunkt des aus Tiginaldehyd erhaltenen Dimethylchinolins ( $66^0$ ) zeigte und sich auch seiner krystallographischen Beschaffenheit nach, sowie durch die Beschaffenheit seines Platindoppelsalzes und seines Pikrates als völlig identisch mit dem Py- $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylchinolin erwies. Die Ausbeute betrug 0.7 g an ganz reiner Basis.

Die Fraction  $240-255^0$ , die bei dem Bemühen, möglichst viel an krystallisirter Basis herauszubekommen, sehr oft fractionirt worden war und sich daher sehr verringert hatte, ist aller Wahrscheinlichkeit nach das aus dem Acetaldehyd zu erwartende Chinaldin gemengt mit geringen Mengen Dimethylchinolin.

Die 3. Fraction — zwischen 265—272° übergegangen — welche beim Erkalten ebenfalls erstarrte, zeigte selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren keinen scharfen Schmelzpunkt. Der Umstand, dass der selbe zwischen 54—60° lag, sowie ferner der Siedepunkt über 265° und die Bildungsweise machen es sehr wahrscheinlich, dass diese Fraction ein Gemenge von Dimethylchinolin mit vorwaltendem  $\alpha$ -Ethyl- $\beta$ -Methylchinolin (Schmelzpunkt 59°, Siedepunkt 268°) repräsentirt. Eine genaue Untersuchung konnte wegen der geringen Menge vorläufig nicht ausgeführt werden.

Die Orthostellung der beiden Methylgruppen lud zu verschiedenen Versuchen ein.

Die Methylgruppe des Chinaldins tritt sehr leicht mit Aldehyden unter Austritt von Wasser in Reaction. Es war nun nicht ausgeschlossen, dass dies beide vorliegende Methylgruppen thaten und etwa auch mit einem Dialdehyd oder Diketon vermöge ihrer Orthostellung reagirten. Dabei musste ein Acridinderivat entstehen, und damit gegebenenfalls auch für die Chinolinbase die acridinartige Stickstoff-Kohlenstoffbindung wahrscheinlich gemacht werden.

Versuche wurden in dieser Richtung schon angestellt mit Glyoxal, Brenztraubensäure und Phenanthrenchinon; leider ohne Erfolg. Dagegen trat eine Condensation ein mit Benzil.

Beim Zusammenschmelzen beider Substanzen im Reagenzrohr erhält man eine in Säuren nach Art des Acridins sich mit prachtvoll gelbgrüner Fluorescenz lösende Basis, die durch Alkalien aus ihrer sauren Lösung in weissen Flocken gefällt wird und aus alkoholischer Lösung in kleinen, schön ausgebildeten, stark lichtbrechenden, etwas bräunlichen Krystallchen erhalten werden kann. Schmelzpunkt 173°.

Ausserdem wurden bei den Vorversuchen über die Condensation des Dimethylchinolins mit Benzil noch zwei weitere Basen gefunden:

- 1) eine Basis, hervorgegangen durch weitere Condensation der acridinartigen Basis mit Benzil (Schmelzpunkt 240°) und endlich
- 2) eine Basis vom Schmelzpunkt 120°, welche sich als Spaltungsproduct der vorigen Base erwiesen hat.

Die genauere Untersuchung dieser Verhältnisse ist im Gange.

München. Labor. der K. techn. Hochschule.