

Die Phenylhydrazinverbindung wurde dargestellt wie die vorher beschriebene. Sie krystallisiert aus Alkohol in rothen Blättern, die bei 157° schmelzen.

0.2185 g Substanz gaben bei 730 mm Barometerstand und 21° 30 ccm Stickstoff.

Ber. für C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₃	Gefunden
N 14.84	15.07 pCt.

Das Natriumsalz löst sich in Wasser mit rother Farbe; Natronlauge fällt es daraus in rothen Nadelchen, die sich beim Erwärmen der Lösung zersetzen.

München. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule.

410. W. v. Miller und F. Kinkelin: Condensation von Isobutylaldehyd und Methylal mit Anilin.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Nach den bisherigen Erfahrungen reagiert bei der Chinaldinsynthese das intermediär auftretende Aldol (Acrolein) von der allgemeinen Formel R . CH . C(R)₁ . COH in der Weise mit dem Anilin, dass das mit dem Sauerstoff verbundene Kohlenstoffatom in den Benzolkern, das in der β -Stellung befindliche Kohlenstoffatom dagegen in die Amidogruppe eingreift. Dies wurde erwiesen durch die Charakterisierung des Chinaldins als α -Methylchinolin und der aus Propionaldehyd, *n*-Butylaldehyd, Valeraldehyd u. s. w. entstehenden Basen als α - β -alkylierte Chinolinderivate¹).

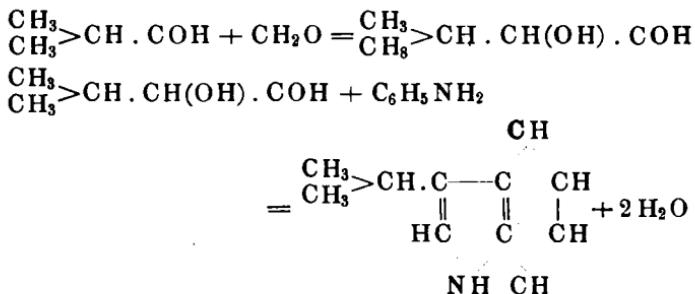
Wenn es nun gelang ein Aldol darzustellen, bei welchem das Hydroxylradical am α -Kohlenstoff sass, so sollte bei der Einwirkung auf Anilin in consequenter Weise ein Indolderivat entstehen.

¹) Doebele u. v. Miller, diese Berichte XV, 3075 u. XVII, 1712.

Beyer glaubt (diese Berichte XX, 1769) auf Grund seiner Arbeiten eine Deutung der Chinaldinsynthese geben zu können. Mir scheint hier nur eins unzweideutig, dass nämlich der Aldehydsauerstoff in den Benzolkern eintritt und das wurde experimentell bewiesen durch die α -Stellung des Methyls im Chinaldin. Ob aber der Aldehyd als Aldol oder Acrolein eintritt, ob zuerst im Benzolkern oder Ammoniakrest, ob schliesslich eine acridinartige Kohlenstoffstickstoffbindung eintritt oder nicht, das sind alles Fragen, deren Discussion besser bis auf weitere experimentelle Thatsachen verspart bleibt.

W. v. Miller.

Ein solcher hydroxylirter Aldehyd konnte sich durch die Einwirkung von Formaldehyd auf Isobutylaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure bilden und mit Anilin zusammengébracht, ein Isopropylindol liefern nach folgendem Schema:



Der Versuch ergab nun, dass bei Wasserbadtemperatur aus den obigen Reagentien keine Indolbase sich bildet, sondern ein basisches, amorphes Zwischenproduct, welches erst bei höherer Temperatur unter Zuhilfenahme von Chlorzink in Basen der Indol- und Chinolinreihe übergeführt werden konnte.

Eine Mischung von 100 g Isobutylaldehyd und 100 g Methylal wurde unter Eiskühlung mit Salzsäuregas gesättigt und das entstandene Condensationsproduct zu einem Krystallbrei von salzaurem Anilin aus 120 g Anilin und 240 g concentrirter Salzsäure) zugegeben. Beim Umschwenken trat unter beträchtlicher Erhitzung Reaction ein, die von dem Auftreten einer blauen, dann grünen, später wieder verschwindenden Färbung begleitet war; sobald die Reaction nachliess, wurde sie durch mehrstündiges Erwärmten auf dem Wasserbade unterstützt und beendigt. Die Lösung, auf der eine Oelschicht schwamm, blieb beim Verdünnen mit Wasser klar. Um die indifferennten und schwach basischen Producte zu isoliren, wurde sie wiederholt mit Aether durchgeschüttelt. Letzterer hinterliess beim Abdestilliren ein öliges Product, welches keinen Indolgeruch besass, auch keine Indol-reaction gab und sich bei der Destillation theilweise zersetzte. Das-selbe haben wir bis jetzt nicht näher untersucht. Aus der salzauren Lösung fiel beim Uebersättigen mit Natronlauge neben Anilin eine amorphe Base aus. Das Anilin wurde mit Wasserdampf abgetrieben und dadurch etwa der vierte Theil desselben wieder zurückgewonnen.

Die zurückbleibende amorphe Base aber haben wir nach dem Waschen und Trocknen, mit der vierfachen Menge Chlorzinks gemischt, in einer geräumigen Retorte auf dem Sandbade vorsichtig erhitzt. Es entstand unter bedeutendem Steigen und Schäumen eine hellbraune Schmelze, während in die Vorlage Wasser und ein nach Indol riechendes Oel überdestillirten. Das Erhitzen wurde unter Steigerung der Temperatur fortgesetzt, bis die dunkelbraun gewordene

Massen ruhig floss und Anilin überzugehen begann. Nach ungefähr 2 Stunden (die Schmelze zeigte über 360°) haben wir den Process unterbrochen. Nach dem Erkalten löste sich das Reactionsproduct nahezu vollständig in heissem schwefelsaurem Wasser. Die kalte Lösung wurde mit Aether durchgeschüttelt, ebenso die wässerigen Destillate nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure. Die nach dem Abdestilliren des Aethers in kleiner Menge hinterbleibenden ölichen Produkte rochen intensiv nach Indol.

Wir versuchten aus dem Rohproducte in benzolischer Lösung ein krystallinisches Pikrat zu erhalten, jedoch ohne Erfolg und so wurden die wieder frei gemachten Basen mit Dampf übergetrieben. Das übergegangene Oel zeigte sehr schön die bekannte Fichtenspanreaction und war stickstoffhaltig.

Eine Indolbase war zweifellos in geringer Menge vorhanden aber augenscheinlich mit Kohlenwasserstoffen verunreinigt, so dass wir uns deren Analyse auf die Wiederholung des Versuches in grösserem Maassstabe versparen müssen.

Während nun die Reaction zum allergeringsten Theile nach der von uns gewünschten Richtung verlaufen war, hatten sich andere Basen in grösserer Menge gebildet, die nicht weniger unser Interesse in Anspruch nahmen.

Als die schwefelsaure Lösung der Chlorzinkschmelze mit so viel concentrirter Natronlauge versetzt wurde, dass alles Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen war, schied sich eine beträchtliche Menge nach Chinolin riechender Basen ab, die wir mit Aether aufnahmen. Da uns vorläufig nur die tertiären Chinolinbasen interessirten, so wurde der nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende Rückstand in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt, um Anilin und eventuell vorhandene secundäre Basen zu entfernen. Die aus der abfiltrirten Lösung mit Natronlauge ausgefällt und mit Aether aufgenommenen Basen wurden der fractionirten Destillation unterworfen. Der Haupttheil (gegen 14 g) destillirte von 265—285°, der Rest (gegen 8 g) zu gleichen Theilen von 285—300 und von 300—360°, im Kolben blieb ein kohlinger Rückstand. Zur Reinigung haben wir die Basen aller drei Fractionen in die Pikrate verwandelt. Wie sich ergab wird dadurch zugleich eine Trennung der niedriger siedenden Basen von den höher siedenden erreicht, indem die Pikrate der letzteren in Alkohol leicht löslich sind, während bei den ersteren das Umgekehrte der Fall ist.

Die aus den schwer löslichen Pikraten, die in grössster Menge vorhanden sind, wieder gewonnene Basen gingen grösstentheils von 265—285° (10 g), ein kleiner Rest von 285—290 und nur einige Tropfen bis 300° über. Die in den alkoholischen Mutterlaugen befindlichen, leicht löslichen Pikrate wurden nach der Entfernung des Alko-

holt mit Natronlauge zersetzt und die Basen mit Wasserdampf übergetrieben. Das übergegangene Öl zeigte sich mit einem in Säuren unlöslichen Anteil, wahrscheinlich Kohlenwasserstoffen gemengt, der durch Ausschütteln der sauren Lösung desselben mit Äther entfernt wurde. Von den wieder freigemachten Basen gingen bei der fraktionierten Destillation ein kleiner Theil von 270—290°, der Haupttheil (3 g) von 290—310° und der Rest von 310—330° über. Die Gesamtmenge betrug 6 g.

Untersuchung der Fraction 265—285°.

In eine Kältemischung gesetzt, erstarrte dieselbe im Verlaufe mehrerer Stunden zu einem von Öl durchtränkten Krystallbrei. Die Krystalle wurden abgesaugt und das Öl in Fractionen von 265—275° von 275—280° und 280—285° destillirt. Von den einzelnen Fractionen setzte die erste in der Kältemischung wieder Krystalle ab, ebenso die zweite, die dritte aber bedeutend weniger. Es wurde wieder abgesaugt, wieder ausfrieren lassen und so fort, bis sich keine Krystalle mehr zeigten. Die feste Base wurde durch Pressen noch vollständig von anhängendem Oele befreit. Die Menge derselben betrug gegen 1.5 g, der Haupttheil der Fraction 265—285° blieb ölig.

Feste Base.

Die Base krystallisiert aus Ligroin beim Verdunsten desselben nach den Untersuchungen des Hrn. Prof. Haushofer in klinorhomischen Prismen, die bei 64—65° schmelzen. Der Siedepunkt liegt, nach dem von Silowoboff¹⁾ für kleine Flüssigkeitsmengen angegebenen Verfahren bestimmt, bei 267° (bei 713 mm uncorr.). In den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser ist die Base sehr leicht löslich.

0.2580 g Substanz gaben 0.7965 g Kohlensäure und 0.1725 g Wasser.

0.2275 g Substanz gaben bei 718 mm b und 17° 18.3 ccm Stickstoff.

Ber. für C ₁₁ H ₁₁ N		Gefunden
C	84.08	84.19 pCt.
H	7.01	7.43 >
N	8.91	8.84 >

Diese empirische Zusammensetzung wurde noch gestützt durch die Analyse des Platinats und Pikrats.

Platinat. Krystallisiert aus heißer, salzsaurer Lösung beim Fräkalten in feinen büschelförmig vereinigten Nadeln. Dieselben enthalten 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 100° weggehen und schmelzen ungenau bei 268°.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 795.

0.7540 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0.0355 g Wasser.

0.2930 g » » gaben 0.075 g Platin.

0.4625 g wasserfreie Substanz gaben 0.1230 g Platin.

Berechnet		Gefunden
für $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$		
H ₂ O	4.74	4.71 pCt.
Pt	25.61	25.59 »

Berechnet		Gefunden
für $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$		
Pt	26.88	26.60 pCt.

Pikrat. Krystallisiert aus heissem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in kleinen, tafelförmig angeordneten Krystallaggregaten. Es schmilzt bei 220°.

Berechnet		Gefunden
für $C_{11}H_{11}N, C_6H_3N_3O_7$		
N	14.51	14.56 pCt.

Nach diesem analytischen Befunde konnte die Basis, wenn man von den Toluchinaldinen absieht, nur ein (Py)- Aethyl- oder (Py)- Dimethyl-Chinolin sein.

Die Aethylchinoline sind sämtlich bekannt.

Das β -Aethylchinolin von A. Baeyer und O. Jackson¹⁾ ist flüssig; das Platinat enthält wahrscheinlich Wasser. α - und β -Aethylchinolin wurden dargestellt von L. Reher²⁾. Sie sind flüssig, sieden bei 255—260° und bei 270—275°. Das Pikrat des γ -Aethylchinolins schmilzt bei 178—180°, das Platinat ist wasserfrei. Es ergibt sich demnach, dass unsere Basis mit keinem der Aethylchinoline identisch ist. Sie müsste also ein Dimethylchinolin sein.

Dimethylchinoline kennt man zwei: das γ -Methylchinaldin von C. Beyer³⁾. Es ist flüssig, siedet bei 264—265°, das Pikrat schmilzt bei 190° und das Platinat krystallisiert mit 2 Molekülen Wasser. Ferner das in einer der vorhergehenden Abhandlungen beschriebene β -Methylchinaldin von G. Rohde, welches sich zwar in dem Schmelz- und Siedepunkte nicht wesentlich, wohl aber nach den genauen Messungen des Hrn. Prof. Haushofer in der Krystallform unterscheidet. Es bleibt demnach für unsere Basis schlechterdings nur mehr die Formel eines β - γ -Dimethylchinolins über. Dagegen spricht nur die neben der krystallisierten Basis auftretende flüssige Basis, welche nach Analyse und Oxydation mit der ersteren isomer zu sein scheint; eine weitere Isomerie ist aber bei dem normalen Chinolin nur bei der Annahme

¹⁾ Diese Berichte XIII, 115.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2995.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 33, 393.

möglich, dass der Pyridinkern in zwei Modificationen existirt, die sich in den Schemas ausdrücken:



Das erste Schema entspricht der alten Chinolinformel, das zweite der in neuerer Zeit von Riedel, Bernthsen, Hantzsch u. s. w. verfochtenen.

Die weitere Annahme, dass ein Isochinolinderivat vorliegt, scheint uns kaum denkbar, gleichwohl möchten wir auf die überraschende Ähnlichkeit aufmerksam machen, welche unsere Basis mit der kürzlich von S. Gabriel¹⁾ beschriebenen Isochinolinbasis, $C_{11}H_{11}N$ hat. Letztere schmilzt bei $63-65^\circ$, siedet unter 763 mm Bar. bei 274 bis 275° und gibt ein Platinat mit 2 Molekülen Wasser.

Ueber alle diese Verhältnisse wird die Oxydation der Basis Aufschluss geben.

Es schien nicht ausgeschlossen, dass die eben beschriebene Basis mit der bereits von M. Kahn²⁾ erwähnten identisch sei, welche der selbe aus einem bei der Einwirkung von Isobutylaldehyd auf Anilin entstehenden amorphen Zwischenprodukte durch Destillation mit Chlorzink gewonnen, aber nicht näher untersucht hat. Es wurde daher die letztere analysirt und durch das Pikrat und Platinat charakterisiert.

Die Base schmilzt bei 54° und siedet bei 294° (713 mm b) nach Silowoboff's Methode bestimmt.

Die Analyse ergab:

0.2645 g Substanz gaben 0.8160 g Kohlensäure und 0.2035 g Wasser.

0.2765 g Substanz gaben bei 717 mm b und 20° 18 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{14}H_{17}N$	Gefunden
C 84.42	84.14 pCt.
H 8.54	8.55 »
N 7.04	7.05 »

Das Platinat krystallisiert aus heißer, salzsaurer Lösung in rothen, messbaren Prismen, die wasserfrei sind und bei 230° schmelzen.

0.3335 g Substanz gaben 0.0800 g Platin.

Berechnet für $(C_{14}H_{17}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 24.09	23.98 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1205.

²⁾ Diese Berichte XVIII. 3372.

Das Pikrat krystallisiert aus heissem Alkohol in grossen Blättern, die bei 225° schmelzen.

0.1470 g Substanz gaben bei 715 mm Barom. und 20° 18 ccm Stickstoff.

Ber. für C ₁₄ H ₁₇ N, C ₆ H ₅ N ₃ O ₇	Gefunden
N 13.08	13.24 pCt.

Die beiden Basen sind somit total verschieden.

Die flüssigen Basen, welche Kahn neben der krystallisierten erhielt, sind noch nicht näher untersucht worden. Sie dürften aber in den von uns erwähnten höheren Fractionen neben Kahn's fester Base enthalten sein, wenn wir auch die letztere bis jetzt nicht beobachtet haben.

Flüssige Basen der Fractionen 265—295°.

Bei der fractionirten Destillation des nach Möglichkeit von der festen Base befreiten Oeles ging etwas mehr als 1/4 von 265—275°, ungefähr die Hälfte von 275—285° und der Rest von 285 bis gegen 295° über. Dieser letztere wurde mit der schon früher erhaltenen kleinen Fraction 285—290° vereinigt.

Um sich nun eine Ansicht über die empirische Formel der Basen dieser Fractionen bilden zu können, wurde jede einzelne noch einmal fractionirt und die daraus erhaltene mittlere Fraction analysirt.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ N	Fract. 268—73°	278—83°	Gefunden 288—95°
C 84.08	83.65	83.75	84.26 pCt.
H 7.01	7.06	7.45	7.88 »
N 8.91	9.28	8.76	8.49 »

Die angeführten Analysen beweisen unzweifelhaft, dass die Basen der Fractionen 265—295° grössttentheils die Formel C₁₁H₁₁N besitzen und nur in den niedrigsten und höchsten Anteilen von homologen Basen etwas verunreinigt sind. Sie sind höchst wahrscheinlich eine gesättigte Lösung der festen Base in einer isomeren und höher siegenden flüssigen Basis.

Um diese Ansicht noch weiter zu stützen, wurde von dem Destillat 278—283° das Platinat dargestellt und fractionirt krystallisiert. Die vier gewonnenen Fractionen waren wasserhaltig und alle ergaben, bei 100° getrocknet, einen Platingehalt, der mit der Formel (C₁₁H₁₁NHCl)₂PtCl₄ übereinstimmte (berechnet Platin 26.88 pCt.; gefunden Platin 26.82; 26.73; 26.94 und 26.78 pCt.).

Oxydation der Fraction 275—285°.

Mit dem noch zur Verfügung stehenden Material (5 g) wurde ein Oxydationsversuch mit Chromsäure vorgenommen, um vielleicht einen Aufschluss über die Natur der entstehenden Chinolincarbonsäuren zu

gewinnen. Der Versuch kann wegen der geringen Menge Ausgangsmaterials und der schlechten Ausbeuten nur als ein vorläufiger bezeichnet werden. Wir haben denselben ganz so durchgeführt, wie dies Riedel¹⁾ für die Oxydation des β -Aethylchinolins angiebt. Die Hälfte der Base blieb hierbei unverändert; das gewonnene Barytsalz ergab nach der quantitativen Zersetzung mit Schwefelsäure und dem Eindampfen der Säurelösung einen dünnen Syrup, aus dem bei mehrätigem Stehen eine Säure in Kräställchen sich abschied. Dieselbe wurde abgesaugt und mit wenig Wasser gedeckt. Als die Substanz stark aschenhaltig sich erwies, wurde sie in Silbersalz verwandelt und dasselbe mit Schwefelwasserstoff wieder zersetzt. Nach dem Abdampfen des Filtrats vom Schwefelsilber hinterblieb die Säure in kleinen Kräställchen. Die Ausbeute war gering.

Die Säure ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich und schmilzt glatt bei 190° unter Kohlensäureentwicklung und Auftreten des charakteristischen Chinolingeruchs.

0.1975 g Substanz gaben 0.5070 g Kohlensäure und 0.1000 g Wasser.

Ber. für C ₁₁ H ₉ NO ₂		Gefunden
C	70.59	70.01 pCt.
H	4.81	5.62 »

Diese Zahlen deuten an, dass eine Methylchinolincarbonsäure vorliegt.

Methylchinolincarbonsäuren mit den Substituenten im Pyridinkerne kennen wir bis jetzt drei: die β -Methylchinaldinsäure von F. Kugler²⁾. Sie schmilzt bei 143° unter Zersetzung; die α -Methyl- β -Chinolincarbonsäure von P. Friedländer und C. Goehring³⁾; diese schmilzt bei 234° unter Zersetzung und die Aniluvitoninsäure von C. Böttlinger⁴⁾; letztere schmilzt bei 142° . Hiernach wäre die vorliegende Säure mit keiner der schon bekannten identisch. Welche Constitution ihr aber zukommt, kann nur durch die bei der Destillation entstehende Base entschieden werden.

Aus dem von der festen Säure abgesaugten Syrup, der beim Erhitzen im Proberöhrchen starken Chinolingeruch verbreitete, konnte mittelst des Silbersalzes keine krystallinische Säure gewonnen werden. Wohl aber gelang es, ein schön krystallisirendes, wasserhaltiges Platin-doppelsalz zu isoliren, dessen Analyse für eine Methylchinolincarbonsäure annähernde Werthe ergab.

Es erübrigt endlich noch die Basen aus den leicht löslichen Pikraten zu erwähnen. Bei denselben muss der hohe Siedepunkt gegenüber dem verhältnissmässig niedrigen Molekulargewichte etwas be-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1613.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1714.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1833.

⁴⁾ Siehe A. Küsel, diese Berichte XLIX, 2249.

fremden. Wir haben bis jetzt nur die Fraction 290—310° (3 g) etwas untersucht. In eine Kältemischung gesetzt wurde sie ganz dickflüssig, aber nicht fest. Eine orientirende Analyse ergab auf die Formel $C_{13}H_{15}N$ stimmende Zahlen. Die schwefelsauren und salzsäuren Lösungen fluoresciren beim Verdünnen mit Wasser schön blau. Das Pikrat und Platinat fallen sehr leicht harzig aus; beim langsamem Verdunsten der Lösungen erhält man jedoch krystallinische Salze, die noch zu analysiren sind.

Wir wollten diese Versuche, obwohl sie unvollständig sind, dennoch mittheilen, weil die Beschaffung neuen Materials noch ge- raume Zeit in Anspruch nehmen wird. Wir versagen es uns daher auch, über die Bildung der Basen aus ihren Componenten irgend welche Ansicht auszusprechen, obwohl dieselbe nahe liegend wäre, wenn die Basen, was wir aber noch nicht wissen, dem gewöhnlichen Chinolin angehören. Zum Schlusse möchten wir noch erwähnen, dass auf Grund der vorliegenden Resultate eine genaue vergleichende Untersuchung des Chinaldins von Doebrner und v. Miller mit dem von G. Schultz¹⁾ der mittelst Chlorzinkschmelze gewonnenen nothwendig geworden und auch bereits in Angriff genommen worden ist.

München. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule.

411. L. Duparc: Ueber Reduction der Orthonitrophenylglycolsäure.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Die Mittheilung von Ossian Aschan in diesen Berichten (S. 1523) veranlasst mich die Resultate einer angefangenen Arbeit hier anzuführen, über die ich schon kurz in den Archives des Sciences physiques et naturelles (1887, 340) berichtet habe.

P. Fritzsche²⁾ hat bekanntlich die aus Orthonitrophenol und Monochloressigsäure entstehende Verbindung



reducirt und hierbei ein Condensationsproduct $C_8H_7NO_2$ erhalten,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 260.

²⁾ Ich habe die *o*-Nitrophenylglycolsäure nach Fritzsche's Angaben dargestellt; es aber zweckmässig gefunden, noch etwas mehr Monochloressigsäure anzuwenden ($2\frac{1}{2}$ —3 Mol. Chloressigsäure auf 1 Mol. Nitrophenol). Es wurden so 70—75 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.