

säure schwieriger angegriffen zu werden, als das Cinchen. Hieraus und aus dem ganzen Verhalten des Sulfocinchens darf man vielleicht schliessen, dass der Sulforest  $\text{SO}_3$  sich an die Vinylgruppe der zweiten Hälfte des Cinchens anlagert, an deren Stelle sich im Dihydrocinchen Aethyl befindet.

Bekanntlich vermag sich schweflige Säure an ungesättigte Basen zu addiren. So erhielt Gabriel<sup>1)</sup> z. B. aus dem Vinylamin das Taurin. Wir haben nun einige vorläufige Versuche angestellt über die Anlage-  
 rung von schwefliger Säure an Chinin, Cinchonin, Cinchen und Merochinen, welche man ja alle ebenfalls als ungesättigte Basen auf-  
 fassen muss. Bei 20-stündigem Erhitzen dieser Basen mit bei 0° gesättigter, wässriger, schwefliger Säure im Einschmelzrohr im Wasser-  
 bad, hatten sich beträchtliche Mengen in Soda löslicher organischer  
 Verbindungen, also offenbar Sulfosäuren, gebildet. Beim Chinin haben  
 wir die Bildung einer solchen auch nach dreiwöchentlichem Stehen  
 mit der 15—20-fachen Menge bei 0° gesättigter, wässriger, schwefliger  
 Säure constatirt. Von den lockeren Additionsproducten der Chinolin-  
 basen mit Bisulfiten, welche Bruuck und Graebe<sup>2)</sup> beim Chinolin  
 und Alizarinblau dargestellt haben, unterscheiden sich diese Sulfo-  
 säuren der China-Alkaloide und ihrer Derivate durch ihre bedeutend  
 grössere Beständigkeit, indem dieselben weder durch Kochen mit  
 verdünnter Schwefelsäure, noch mit überschüssiger Sodalösung in  
 ihre Componenten gespalten werden konnten. Wir beabsichtigen,  
 diese Additionsproducte von schwefliger Säure an China-Alkaloide  
 weiter zu untersuchen.

#### 401. Wilhelm Koenigs: Ueber Derivate des Lepidins.

[Mitth. aus d. chem. Laborat. d. kgl. Academie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. October.)

Ausgehend vom Lepidin und von der  $\gamma$ -Homonicotinsäure habe ich versucht, zur  $\gamma$ -Chinolylessigsäure und zur  $\gamma$ -Homocinchomeron-  
 säure zu gelangen, welch' letztere höchst wahrscheinlich der Cincho-  
 loïponsäure von Skraup zu Grunde liegt. Wenn dieses Ziel auch  
 noch nicht erreicht ist, so möchte ich mir doch erlauben, einige Be-  
 obachtungen mitzutheilen, welche ich gelegentlich dieser Versuche  
 gemacht habe, und welche vielleicht einiges Interesse verdienen.

Der  $\alpha$ -Chinolylaldehyd und die  $\alpha$ -Chinolylessigsäure sind von  
 v. Miller und Spady<sup>3)</sup>, resp. von Einhorn und Sherman<sup>4)</sup> dar-

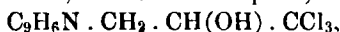
<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2667.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 1783.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 18, 3404.

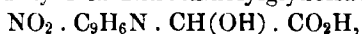
<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 287, 39.

gestellt worden aus dem Condensationsproduct des Chinaldins mit Chloral. Das Lepidin condensirt sich nach v. Miller und Spady <sup>1)</sup> ebenso leicht mit Chloral wie das Chinaldin. Auch aus dem Nitrolepidin <sup>2)</sup> vom Schmp. 126° erhielt ich durch 10-stündiges Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Chloral im Wasserbad ein Condensationsproduct, welches, aus heissem Alkohol unkrystallisirt, bei 162—163° schmolz. Versuche, das Chloral-Lepidin,



mittels verdünnter Alkalien, kohlensaurer Alkalien, Borax, Barytwasser etc. zu verseifen, verliefen sehr wenig befriedigend. Es bildeten sich beträchtliche Mengen rother, harziger Schmierien, und es wurde viel Lepidin abgespalten.

Ich versuchte darauf, Lepidin sowie Nitrolepidin in der Seitenkette zu bromiren. Versetzt man in eisessigsaurer Lösung diese beiden Basen mit Brom, so scheiden sich Perbromide aus, welche sich beim Erwärmen zwar lösen, welche aber nur sehr langsam in Bromsubstitutionsproducte übergehen. Sehr viel rascher erfolgt dieser Uebergang, wenn man zu der Lösung der Basen in Eisessig geschmolzenes Natriumacetat und dann Brom in Eisessig hinzufügt und im Wasserbad oder bis zum Kochen erwärmt. Beim Lepidin scheint das Brom z. Th. auch in den Chinolinrest einzutreten; beim Nitrolepidin aber lassen sich nach diesem Verfahren, welches vielleicht auch zur Bromirung anderer Basen geeignet ist, mit Leichtigkeit zwei oder drei Wasserstoff-Atome der Methylgruppe durch Brom ersetzen. Durch Verseifung des so gewonnenen Dibrom- und Tribrom-Nitrolepidins lassen sich Nitrochinolinaldehyd und Nitrocinchoninsäure erhalten. Die Ueberführung des Nitrochinolylaldehyds in Nitrochinolylglykolsäure,



wollte bisher nicht gelingen und scheiterte an der Verseifung des Cyanhydrins. Indessen sollen diese Versuche ebenso wie solche, das dem Benzylbromid entsprechende Monobromderivat des Lepidins und Nitrolepidins zu erhalten, noch fortgesetzt werden.

Die Homonicotinsäure, nach obigem Verfahren bromirt, lieferte ausschliesslich Cinchomeronsäure, sogar dann, wenn nur ein Mol. Brom zur Anwendung kam; es blieb dann einfach ein grosser Theil der Homonicotinsäure unverändert.

Mit Paraldehyd condensiren sich Homonicotinsäure sowie Lepidin nur schwer. Selbst nach 5-stündigem Erhitzen auf 220—230° war noch der grösste Theil des Lepidins unverändert und konnte durch Destillation mit Wasserdampf wieder gewonnen werden. Dieser Base war dann allerdings eine gegen alkalische Permanganatlösung wenig

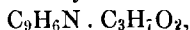
<sup>1)</sup> Diese Berichte 19. 134.

<sup>2)</sup> Busch und Koenigs, *ibid.* 23. 2687.

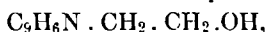
beständige Base ( $\gamma$ -Allylchinolin?) beigemischt. Im Destillationsrückstand blieb eine harzige, mit Wasserdampf nicht flüchtige Base, welche vermuthlich das noch nicht genauer untersuchte, aldolartige Condensationsproduct  $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  darstellt.

Sehr viel leichter als Paraldehyd wirkt nun aber Formaldehyd auf Homonicotinsäure und auf Lepidin ein. Bisher ist nur die Condensation mit der letzteren Base etwas genauer studirt worden.

Erhitzt man Lepidin mit etwa der gleichen Menge 40-procentiger wässriger Formaldehydlösung 30 Stunden lang im Einschmelzrohr im Wasserbad, so vereinigen sich zwei Mol. Formaldehyd mit einem Mol. Lepidin zu einem schön krystallisirenden Product,



welches ich  $\gamma$ -Chinolyl-Propandiol nennen will. Die Ausbeute an dieser Verbindung beträgt etwa 80 pCt. vom angewandten Lepidin. Daneben findet sich noch etwas unverändertes Lepidin und eine geringe Menge eines zweiten Condensationsproductes,



entstanden durch Zusammentritt von einem Mol. Formaldehyd mit einem Mol. Lepidin. Dasselbe würde als  $\gamma$ -Chinolyl-Aethanol oder als Lepidylalkin zu bezeichnen sein nach Ladenburg's Vorgang, der die von ihm entdeckten aldolartigen Condensationsproducte von fetten Aldehyden mit  $\alpha$ -Methyl-Pyridinen und Chinolinen Alkine genannt hat. Die Ausbeute an  $\gamma$ -Chinolyl-Aethanol wird gesteigert, wenn man Lepidin nur mit der Hälfte 40-procentiger Formaldehydlösung erwärmt, welcher man noch ein gleiches Volum Wasser hinzugefügt hat. Dabei bleibt allerdings noch sehr viel Lepidin unverändert.

Bisher ist meines Wissens noch nie beobachtet worden, dass die in der  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung befindliche Methylgruppe von Homologen des Pyridins oder Chinolins mit mehr als einem Molekül eines Aldehyds zu reagiren vermag. Durch Condensation von Formaldehyd mit  $\alpha$ -Picolin erhielt Ladenburg <sup>1)</sup> nur das Picolinalkin,  $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . Aus Chinaldin und Formaldehyd erhielt Methner <sup>2)</sup> unter ganz ähnlichen Bedingungen, wie ich sie bei der Darstellung des  $\gamma$ -Chinolyl-Propandiols einhielt, das Chinaldinalkin,  $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  ( $\alpha$ -Chinolyläthanol) in einer Ausbeute von 70–80 pCt. vom angewandten Chinaldin.

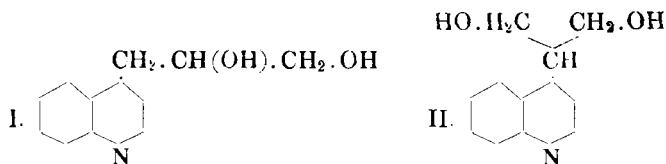
Ich glaubte anfangs, das von mir erhaltene Condensationsproduct  $C_9H_6N \cdot C_3H_7O_2$  enthalte vielleicht ein Molekül Formaldehyd in krystallwasserähnlicher Bindung, wie dies z. B. auch Manasse <sup>3)</sup> bei der Synthese mancher Phenolalkohole aus Phenolen und Formaldehyd

<sup>1)</sup> Ladenburg, diese Berichte 22, 2584 und Ann. d. Chem. 301, 117.

<sup>2)</sup> Methner, diese Berichte 27, 2689.

<sup>3)</sup> Manasse, diese Berichte 27, 2411.

beobachtet hat. In dieser Vermuthung wurde ich noch bestärkt durch die Beobachtung, dass beim Erhitzen des in Rede stehenden reinen Condensationsproductes der stechende Geruch des Formaldehyds auftrat. Indessen weisen die Analysen der aus Essigester umkrystallisirten, bei 100–110° getrockneten Base, sowie die ihres salzsauren Salzes und der Platindoppelverbindung unzweideutig auf die empirische Formel  $C_{12}H_{13}NO_2$  hin. Ferner gelang es durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor, ein Hydroxyl nach dem andern durch Jod zu ersetzen unter Bildung eines Mono- und Di-Jodhydrins,  $C_{12}H_{12}JNO$  und  $C_{12}H_{11}J_2N$ . Wurde die Base  $C_{12}H_{13}NO_2$  mit den genannten Reagentien im Einschmelzrohr auf 150–160° erhitzt, so bildete sich in reichlicher Menge Propylchinolin. Ebenso leicht wie die Jodhydrine lässt sich auch ein Monobromhydrin,  $C_{12}H_{12}BrNO$ , gewinnen. Durch die verschiedensten Oxydationsmittel erhielt ich aus der reinen Base  $C_{12}H_{13}NO_2$  Cinchoninsäure in guter Ausbeute — ein Beweis dafür, dass nur eine Seitenkette in dem Condensationsproduct enthalten, und dass nicht etwa ein Formaldehydmolekül in den Chinolinrest eingetreten ist. Zwischenproducte der Oxydation habe ich bisher noch nicht fassen können. Wichtig für die Frage nach der Constitution ist vor Allem die Entscheidung darüber, ob sich das Chinolylpropandiol vom  $\gamma$ -Normal- oder vom  $\gamma$ -Iso-Propylchinolin ableitet. Im ersteren Fall würde ihm die Formel I, im andern Fall die Formel II zukommen:



Ich habe das Chlorallepidin (Chinolintrichlorpropylol),  $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ , welches ja ein Derivat des  $\gamma$ -Normalpropylchinolins sein muss, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor auf 150–160° in Propylchinolin übergeführt. Leider war die Ausbeute in diesem Fall eine wenig ergiebige und die Menge der so gewonnenen Base bisher noch nicht ausreichend zu einem eingehenden Vergleich mit der durch Reduction des Chinolylpropandiols gewonnenen Verbindung. Die Frage nach der Verschiedenheit oder der Identität der beiden Basen muss ich also vorläufig noch offen lassen. Zwischen den beiden obigen Constitutionsformeln für das Chinolylpropandiol lässt sich also einstweilen noch keine Entscheidung treffen. Am nächsten läge es ja vielleicht anzunehmen, dass das Lepidin zunächst je zwei Moleküle Formaldehyd zu einem Molekül Glykolaldehyd condensirt hat, der dann seinerseits mit einem Molekül Lepidin zusammentritt unter Bildung von Chinolinpropandiol. Eine

derartige Condensation von Formaldehyd zu Glykolaldehyd hat ja erst vor Kurzem von Pechmann<sup>1)</sup> beobachtet bei der Einwirkung verdünnter essigsaurer Phenylhydrazinlösung. Erwähnt sei noch, dass ich den Formaldehyd, der zur Condensation mit Lepidin diente, und der schon lange gestanden hatte, auf einen Gehalt an Glykolaldehyd prüfte, indem ich mit Wasser verdünnte Proben sowohl mit verdünnter Salpetersäure wie auch mit alkalischer Chamäleonlösung zu Oxalsäure zu oxydiren versuchte. Da ich dabei aber keine Oxalsäure erhielt, so darf ich wohl annehmen, dass der angewandte Formaldehyd keinen Glykolaldehyd enthielt.

Nach den von mir beim Lepidin gemachten Erfahrungen sollte man meinen, dass es auch beim Chinaldin und beim  $\alpha$ -Picolin möglich sein müsse, ausser den von Methner und von Ladenburg gewonnenen Alkinen auch noch Condensationsproducte mit zwei Molekülen Formaldehyd darzustellen, welche dem  $\gamma$ -Chinolypropandiol analog constituirt sind. Ferner möchte ich prüfen, ob sich das  $\gamma$ -Picolin in derselben Weise mit Formaldehyd condensiren lässt wie das Lepidin.

#### Dibrom- und Tribrom-Nitrolepidin.

1 g Nitrolepidin (Schmp. 125–127°) und 2 g geschmolzenes Natriumacetat werden in 10 ccm Eisessig gelöst und in die kochend heisse Lösung 1.8 g Brom (etwas mehr als 2 Mol.) in 10 ccm Eisessig allmählich eingegossen. In etwa 10 Minuten ist die Bromirung beendigt und die Lösung nahezu farblos. Die erkaltete Lösung wird in Wasser gegossen, unter Kühlung mit Alkali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird zuerst mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen. Nach Abdestilliren der Hauptmenge des Aethers krystallisirt das Bromderivat aus. Dasselbe wird aus einem Gemisch von Benzol und Lignoïn umkrystallisirt. Die nahezu farblosen, glänzenden Kryställchen schmelzen bei 114–115° und enthalten, bei 100° getrocknet, 46.00 pCt. Brom (ber. für  $C_{10}H_5Br_2N_2O_2$  46.24 pCt. Brom), besitzen also die Zusammensetzung eines Dibromnitrolepidins. Dasselbe zeigt nur mehr schwach basische Eigenschaften. Es löst sich leicht in Aether und in Benzol, schwer in Alkohol und noch weniger leicht in Lignoïn. In Wasser ist es kaum löslich. Aus heisser, concentrirter Bromwasserstoffsäure krystallisirt beim Erkalten das bromwasserstoffsäure Salz aus, welches mit Wasser dissociirt und aus Weingeist krystallisirt. Die Ausbeute an zweifach gebromtem Derivat betrug 1.3 g aus 1 g Nitrolepidin.

Durch Erhitzen mit Bleiacetat und starker Essigsäure im Einschmelzrohr auf 150° oder besser durch mehrstündiges Erwärmen

<sup>1)</sup> von Pechmann, diese Berichte 30, 2459.

mit der gleichen Menge Silberacetat in 60-procentiger Essigsäure im Wasserbad wird das Dibromnitrolepidin in eine bromfreie Base übergeführt, welche mit essigsaurer Phenylhydrazinlösung sofort einen flockigen, gelben Niederschlag giebt. Man gewinnt diese Verbindung — den Nitro- $\gamma$ -chinolinaldehyd,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CHO}$  — am besten mittels Silberacetat in einer Ausbeute von etwa 70 pCt. der Theorie, indem man das noch gelöste Silber mit Salzsäure ausfällt, das Filtrat mit fester Soda übersättigt und die ausgeschiedenen bräunlichen Flocken mit Wasser auswäscht, auf porösen Thonscherben trocknet und in heissem Benzol aufnimmt. Nach dem Erkalten, vollständiger auf Zusatz von Ligoïn, fällt der Nitrochinolinaldehyd als gelblich gefärbtes Krystallpulver vom Schmp.  $175^\circ$  aus. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Wasser, Alkohol und Ligoïn. Zur Analyse wurde dasselbe zwei Mal aus Benzol und Ligoïn umkrystallisirt und bei  $100^\circ$  getrocknet.

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3$ . Ber. C 59.40, H 2.97.

Gef. » 59.94, » 3.39.

Nach einigen vorläufigen Versuchen scheint der Nitrochinolinaldehyd zwar nascirende Blausäure zu addiren; indessen verschmierte das Product bei Verseifungsversuchen in der Wärme wie auch in der Kälte sehr leicht unter theilweiser Rückbildung des Aldehyds.

Lässt man einen Ueberschuss von Brom auf Nitrolepidin einwirken, so erhält man ein Tribromderivat. 0.5 g Nitrolepidin und 3 g geschmolzenes Natriumacetat, in 10 ccm Eisessig gelöst, wurden kochend allmählich mit 2 g Brom in 10 ccm Eisessig versetzt. Dabei schieden sich röthlich gefärbte Flocken aus, die, durch Kochen mit Alkohol und Thierkohle gereinigt, sich beim Erkalten in schönen, glänzenden, nahezu farblosen Krystallen abschieden. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz dieses Bromderivat bei  $162^\circ$  und besass annähernd den für ein Tribromnitrolepidin verlangten Bromgehalt 55.99 pCt. Br (ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}_2$  56.47 pCt. Brom). Längeres Kochen mit Alkohol scheint diese Substanz theilweise zu verändern. Durch dreistündiges Erhitzen mit überschüssigem Bleiacetat in Eisessig auf  $150$ – $160^\circ$  im Einschmelzrohr wird das Tribromnitrolepidin in eine bromfreie Säure umgewandelt, welche aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in langen, gelben Nadelchen krystallisirt. Wahrscheinlich liegt hier die dem Nitrolepidin entsprechende Nitrocinchoninsäure vor, welche ebenso wie der oben erwähnte Nitrochinolinaldehyd noch weiter untersucht werden soll.

Claus und Momberger<sup>1)</sup> fanden die Cinchoninsäure der Nitrirung unzugänglich, den Ester dieser Säure aber nach Versuchen von Lenthäuser nitrirbar. Ich beobachtete, dass die getrocknete Cin-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 56, 374 und 375.

choninsäure sich durch ein Gemisch von reiner Schwefelsäure und von starker rauchender Salpetersäure schon in der Kälte leicht nitriren lässt unter Bildung eines in sehr verdünnten Mineralsäuren kaum mehr löslichen, aus heisser Essigsäure krystallisirenden Products. Ob dasselbe identisch ist mit der aus dem Tribromnitrolepidin gewonnenen Säure oder nicht, muss die weitere Untersuchung lehren.

Die Umsetzungen, welche das Dibrom- und Tribrom-Nitrolepidin bei Behandlung mit essigsauerm Silber resp. Blei erfahren, sprechen unzweideutig dafür, dass dieselben das gesammte Brom in der Seitenkette enthalten. Man darf diese Verbindungen also folgendermaassen formuliren:  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CHBr}_2$  und  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CBr}_3$ . Die Gewinnung des Monobromderivats,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , wollte bisher nicht gelingen. Als 1 g Nitrolepidin unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig mit der für 1 Mol. berechneten Menge Brom erwärmt wurde, bildete sich eine erhebliche Menge (0.3 g) des schon beschriebenen Dibromderivats, während 0.3 g Nitrolepidin unverändert wieder gewonnen werden konnten. Ob nicht daneben doch vielleicht eine geringe Menge des gesuchten Monobromproducts entstanden ist, liess sich bei diesem, in kleinem Maassstab angestellten Versuch nicht entscheiden.

$\gamma$ -Chinolyläthanol (Lepidinalkin).  $\text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ .

Zur Darstellung desselben verfuhr ich ähnlich wie Methner (l. c.) bei der Synthese des Chinaldinalkins. 2 g Lepidin, 1 g 40-procentiger Formaldehydlösung und 1 ccm Wasser oder 1 ccm 50-procentiger Alkohol wurden im Einschmelzrohr 16–17 Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Der wenig gefärbte Rohrinhalt wurde nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure drei Mal mit Aether ausgeschüttelt. Darauf wurde alkalisch gemacht und die ölig ausgeschiedenen Basen durch wiederholtes Ausschütteln mit einem Gemisch von Aether und Chloroform aufgenommen. Nach Verjagung der Lösungsmittel wurde das in grosser Menge vorhandene unveränderte Lepidin durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben. Der fast farblose Destillationsrückstand wurde heiss filtrirt, nach dem Erkalten mit Natronlauge versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung von  $\gamma$ -Chinolylpropandiol (0.9 g aus 10 g Lepidin) abfiltrirt und mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Beim Verdampfen des Aethers blieb die Base ölig zurück. Dieselbe wurde in kochender, einprocentiger, wässriger Pikrinsäure-Lösung aufgenommen und heiss von etwas Harz abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirte das Pikrat in schönen, gelben Nadelchen, welche bei 155–157° schmolzen. Der Schmelzpunkt änderte sich auch durch nochmaliges Umkrystallisiren des Pikrats aus heissem Wasser nicht mehr. Die Ausbeute an diesem reinen Salz betrug 5.8 g aus 10 g Lepidin.

Das reine Pikrat wurde durch verdünnte Salzsäure zersetzt, die Pikrinsäure durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entfernt, die fast farblose salzsaure Lösung zur Trockne verdampft und der krystallinische Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen, filtrirt und mit Aether versetzt, worauf das salzsaure Salz in farblosen Kryställchen ausfiel. Das zuerst im Exsiccator und dann bei 100–110° getrocknete Salz enthielt 16.74 pCt. Chlor (ber. 16.94 pCt. Chlor für  $C_{11}H_{11}NO \cdot HCl$ ). Ein Präparat zweiter Darstellung, welches nochmals aus wenig Alkohol umkrystallisirt und bei 100–110° getrocknet war, wurde verbrannt.

$C_{11}H_{11}NO \cdot HCl$ . Ber. C 63.00, H 5.72.

Gef. » 63.04, » 6.05.

Das salzsaure Salz ist in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich, es schmilzt unscharf bei 146°. Die nicht zu verdünnte Lösung des salzsauren Salzes scheidet auf Zusatz von Sublimatlösung eine schön krystallisirte Doppelverbindung aus. Das aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirte Platindoppelsalz stellte gelbrothe Kryställchen dar und schmolz bei 202° unter Zersetzung. Dasselbe war krystallwasserfrei und hinterliess, bei 130–140° getrocknet, beim Glühen 25.87 pCt. Platin [ber. für  $(C_{11}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$  25.73 pCt. Pt].

Die freie Base habe ich bisher noch nicht krystallisirt erhalten.

#### $\gamma$ -Chinolylpropandiol, $C_9H_6N \cdot C_3H_5(OH)_2$ .

10 g Lepidin, 9 g 40-procentige Formaldehydlösung und 3 cem Wasser werden im Einschmelzrohr 32 Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Der Rohrinhalt wird nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure zunächst wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, dann mit Soda übersättigt und wiederum 3–4-mal mit Aether ausgeschüttelt, welcher etwas unverändertes Lepidin und  $\gamma$ -Chinolyläthanol aufnimmt, während das  $\gamma$ -Chinolylpropandiol in Aether nur wenig löslich ist. Die letztgenannte Base wird jetzt fest krystallinisch und kann auf dem Filter abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Die Ausbeute an rohem lufttrocknem  $\gamma$ -Chinolylpropandiol beträgt etwa 80 pCt. vom angewandten Lepidin. Man kann dieses Condensationsproduct durch Umkrystallisiren aus Essigester reinigen. Am besten führt man dasselbe aber zunächst in das salzsaure Salz über, krystallisirt dieses aus absolutem Alkohol um, fällt dann die Base durch Soda und krystallisirt dieselbe aus Essigester um. Man erhält so das  $\gamma$ -Chinolylpropandiol in schönen, farblosen Täfelchen, welche nach dem Trocknen bei 110° den Schmp. 127–129° zeigen. Die Base krystallisirt auch aus heissem Wasser, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, in feinen Nadeln. Von Alkohol, Methylal, Chloroform, Benzol und Essigester wird dieselbe namentlich in der Wärme leicht



aufgenommen, von Aether und besonders von Ligroin wird sie dagegen nur wenig gelöst. Die Base scheint Krystallwasser zu enthalten, wenigstens schmilzt dieselbe lufttrocken bedeutend niedriger, als nach dem Erhitzen auf  $110^{\circ}$ . Zur Analyse wurde die aus Essigester umkrystallisirte Base bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

$C_{12}H_{13}NO_2$ .	Ber. C 70.93,	H 6.40.
$C_{11}H_{11}NO$ .	» » 76.30,	» 6.36.
	Gef. » 71.00, 71.27,	» 6.71, 6.72.

Die Analyse II bezieht sich auf ein Präparat, welches nicht durch Ueberführung in das salzsaure Salz gereinigt, sondern direct aus Essigester umkrystallisirt worden war, und welches offenbar noch eine geringe Menge Chinolyläthanol enthielt.

Das aus Alkohol umkrystallisirte salzsaure Salz des Chinolylpropandiols schmolz unter vorherigem starkem Sintern bei ca.  $172^{\circ}$  und enthielt 14.73 pCt. Chlor (ber. für  $C_{12}H_{13}NO_2$ , HCl 14.82 pCt. Cl).

Die Platindoppelverbindung scheidet sich beim Verdunsten der verdünnt salzsauren Lösung in gelbrothen Krystallwarzen aus. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure schmolz dieselbe unter Zersetzung bei  $200-202^{\circ}$ . Von zwei lufttrocknen Präparaten verschiedener Darstellung enthielt das eine zwei Moleküle Krystallwasser (Gewichtsverlust bei  $130^{\circ}$  4.11 pCt., ber. für 2 Moleküle  $H_2O$  4.23 pCt.), das andere etwas weniger als 0.5 pCt. Zur Platinbestimmung wurden beide Präparate bei  $130^{\circ}$  getrocknet.

$(C_{12}H_{13}NO_2)_2H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 23.85. Gef. Pt 24.17, 23.96.

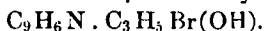
Vermischt man concentrirte, wässrige Lösungen von Sublimat und von salzsaurem  $\gamma$ -Chinolylpropandiol, so scheidet sich eine schön krystallisirende Verbindung aus, welche sich auf Zusatz von Salzsäure leicht löst. Das Pikrat krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, glänzenden Blättchen vom Schmp.  $170-172^{\circ}$ .

Bei gelindem Erwärmen von Chinolylpropandiol mit Salpetersäure oder mit einer Lösung von Brom in überschüssiger Natronlauge bildet sich reichlich Cinchoninsäure. Dieselbe Säure bildet sich auch bei der Einwirkung kalter, verdünnter, schwefelsaurer Chromsäurelösung; in sehr geringer Menge entsteht daneben eine lepidinähnlich riechende Base, die, aus der alkalisch gemachten Lösung mit Aether ausgeschüttelt, auf essigsames Phenylhydrazin einwirkte. Ebenso oxydirte auch kaltes Permanganat zu Cinchoninsäure, gleichzeitig schien auch wieder eine geringe Menge einer mit Phenylhydrazin reagirenden basischen Verbindung zu entstehen.

Wie schon oben erwähnt, macht sich beim Erhitzen des Chinolylpropandiols im Reagensglase intensiver Formaldehyd-Geruch bemerkbar. Ich erhitze nun 0.6 g der reinen Base im Metallbad im Fractionirkölbchen mit Vorlage im luftverdünnten Raum. Gegen  $190^{\circ}$  begann eine lebhaft Gasentwicklung und in der Vorlage verdichtete sich ein

weisser Beschlag von Trioxymethylen. Selbst bis 300° ging nur sehr wenig einer öligen Substanz über, welche nach Lepidin roch, und welche durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, kalte Chamäleonlösung sofort entfärbte. Dieselbe enthält also wohl ausser etwas Lepidin eine ungesättigte Base. Die Hauptmenge des Chinolylpropandiols war bis 300° (im luftverdünnten Raum) nicht übergegangen und war in eine unerquickliche, harzige Masse umgewandelt. Chinolyläthanol hatte sich also beim Erhitzen im Vacuum nicht gebildet.

· Monobromhydrin des  $\gamma$ -Chinolylpropandiols.



2 g  $\gamma$ -Chinolylpropandiol werden mit 14 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49) 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Man verjagt darauf die Hauptmenge der Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad, übersättigt die kalte, verdünnte Lösung mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Beim Verdunsten der mit Wasser gewaschenen ätherischen Lösung scheiden sich schön farblose Täfelchen aus. Der Aether-Rückstand (1.8 g) wird in nicht zu viel kaltem Methylalkohol aufgenommen und die bromhaltige Base durch Wasser ausgespritzt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Benzol erhält man das Bromhydrin in farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkt 126—127°. Die im Vacuum-Exsiccator getrocknete Substanz enthielt 29.73 pCt. Brom (ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{BrNO}$  30.07 pCt. Brom).

Das Monobromhydrin ist sehr leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Chloroform, Essigester, Aceton und Methylal, schwerer löslich in kaltem Benzol und Acetal, sehr schwer in Ligroin.

Auffallend ist das Verhalten dieser Base beim Erhitzen. Im Capillarröhrchen schmilzt dieselbe bei 126—127°, entwickelt dann gegen 180° Gas und wird dann plötzlich fest und gelb. Eine abgewogene Menge des im Vacuum-Exsiccator getrockneten Bromhydrins hatte nach ein- bis zwei-stündigem Erhitzen auf 100—110° kaum an Gewicht verloren, war nun aber fast vollständig wasserlöslich geworden, indem dasselbe in das bromwasserstoffsaurer Salz einer bromfreien, ätherlöslichen Base übergegangen war. Auch schon bei längerem Kochen der Lösung des Bromhydrins in Alkohol oder in Benzol scheint dieselbe Veränderung vor sich zu gehen. Die Umwandlungen des Bromhydrins durch Hitze sollen weiter verfolgt werden, sobald mir wieder Material zur Verfügung steht.

Aus der Benzol-Mutterlauge vom Monobromhydrin liess sich durch Zusatz von Ligroin noch eine krystallisirte, unscharf bei 110—112° schmelzende Verbindung gewinnen, welche vielleicht das Dibromhydrin ist. Auf die Beimengung eines solchen wies eine frühere Analyse des noch nicht durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigten Bromhydrins hin, welche 6 pCt. Brom zu viel ergeben hatte.

Während sich durch längeres Kochen mit concentrirter Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoff-Säure leicht ein oder auch beide Hydroxyle des Chinolylpropandiols gegen Halogen austauschen lassen, hatte sich selbst bei 7-stündigem Kochen dieser Base mit concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) kaum eine Spur einer chlorhaltigen Base gebildet.

#### Mono- und Di-Jodhydrin des $\gamma$ -Chinolylpropandiols.

Diese beiden Basen entstehen neben einander, wenn man 2 g Chinolylpropandiol 2–3 Stunden mit 20 ccm constant siedender Jodwasserstoffsäure und 1 g amorphem Phosphor unter Rückfluss kocht. Beim Erkalten krystallisirt das schwer lösliche Jodhydrat des Dijodhydrins aus, welches abgesaugt, in heissem Sprit gelöst und vom Phosphor durch Filtration getrennt wird. Es krystallisirt beim Abkühlen in schön goldgelben Nadeln, die bei 188° unter Zersetzung schmelzen. Beim Eingiessen der alkalischen Lösung dieses Salzes in überschüssige, stark verdünnte Sodalösung scheidet sich das freie Dijodhydrin sofort fest und farblos aus. Zur Reinigung wird dasselbe zuerst aus Alkohol und dann aus Essigester umkrystallisirt. Längeres Kochen mit Sprit scheint die Base allmählich zu verharzen, in Aether ist sie sehr schwer löslich. Sie schmilzt unscharf unter Zersetzung gegen 140°. Die Jodbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz nach Carius ergab 59.33 pCt. Jod (ber. für  $C_{12}H_{11}J_2N$  60.04 pCt. Jod).

Zur Gewinnung des Monojodhydrins wird das Filtrat vom jodwasserstoffsäuren Dijodhydrin und vom Phosphor mit Wasser verdünnt, ein Theil der Jodwasserstoffsäure abgestumpft, von etwas Harz abfiltrirt und das Filtrat unter Kühlung mit verdünnter Natronlauge übersättigt. Die hierbei ausfallenden, wenig gefärbten Flocken werden in Aether aufgenommen. Nach dem Einengen der mit Wasser gewaschenen ätherischen Lösung schied sich das Monojodhydrin in fast farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 117–119° aus. Dasselbe enthielt nach dem Trocknen im Vacuum-Exsiccator 41.16 pCt. Jod (ber. für  $C_{12}H_{12}JNO$  40.57 pCt. Jod). Die Base ist in Sprit und in Aether bedeutend leichter löslich als das Dijodhydrin. Dieselbe löst sich auch in Essigester. Erhitzt man sie längere Zeit auf 100°, so färbt sie sich gelb. Der um 0.6 pCt. zu hohe Jodgehalt des Monojodhydrins und der um etwa 0.7 pCt. zu niedrige des Dijodderivats deuten darauf hin, dass jede der beiden Basen noch eine kleine Beimengung der andern enthielt. Die Ausbeute an jodwasserstoffsäurem Dijodhydrin betrug 0.7 g aus 2 g Chinolylpropandiol und ausserdem wurde noch 1 g Monojodhydrin erhalten. Letzteres geht durch 3–4-stündiges Kochen mit 20 Theilen constant siedender Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor in das Dijodhydrin über,

welches unter denselben Bedingungen nur schwer angegriffen wird. Die Reduction zu  $\gamma$ -Propylchinolin erfolgt erst bei 150—160°.

### $\gamma$ -Propylchinolin aus $\gamma$ -Chinolypropandiol.

Je 1 g salzsaures Chinolypropandiol, 0.5 g amorpher Phosphor und 12 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) wurden im Einschmelzrohr 6—7 Stunden auf 150—160° erhitzt. Die erkalteten Röhren öffneten sich beim Aufblasen unter starkem Druck; sie enthielten eine hellgelbe Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich etwas jodwasserstoffsäures Dijodhydrin (0.2 g) aus. Das Filtrat von diesem Salz wurde mit Natronlauge übersättigt. Darauf wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether-Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Es ging in reichlicher Menge eine ölige, fast völlig jodfreie Base über, welche dem Chinaldin ähnlich roch, und welche gegen kalte alkalische Permanganatlösung mehrere Minuten beständig war. Dem mit starker Natronlauge versetzten Destillat wurde die Base durch Aether entzogen.

Ihr Platindoppelsalz scheidet sich aus verdünnter Salzsäure in Nadeln, aus concentrirter Lösung in derberen Krystallen aus und schmilzt unter Zersetzung gegen 204°. Das wiederholt aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Platinchlorid umkrystallisirte lufttrockne Salz verlor durch das Trocknen bei 130—140° 3.15 pCt. an Gewicht (ber. für  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser 3.59 pCt.) und hinterliess dann beim Glühen 25.98 pCt. Platin [auf das getrocknete Salz bezogen] (ber. für  $(C_{12}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$  25.87 pCt. Pt).

Ein Präparat früherer Darstellung (allerdings nur 0.0923 g) enthielt lufttrocken 4.65 pCt. Wasser (ber. für 2 Mol. 4.57 pCt.) und bei 130—140° getrocknet 25.79 pCt. Platin.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 172—173°. Das salzsaure und schwefelsaure Salz des  $\gamma$ -Propylchinolins krystallisirten nicht. Das Golddoppelsalz fällt zuerst harzig aus, verwandelt sich aber nach mehrtägigem Stehen in Nadelchen. Sublimat, Cadmiumchlorid und Zinnchlorid rufen in mässig concentrirten, salzsauren Lösungen der Base zunächst ölige Fällungen hervor, die sich in der Hitze lösen und beim langsamen Erkalten sehr schön krystallisiren. Das Jodmethylat, gelbe Krystalle, ist in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt unter Dunkelfärbung gegen 173°.

Die Reduction des Condensationsproducts des Chlorals mit Lepidin zu  $\gamma$ -Normalpropylchinolin erfolgt bei Weitem nicht so glatt wie die des  $\gamma$ -Chinolypropandiols. Zur Darstellung von

$\gamma$ -Normalpropylchinolin

wurden je 0.5 g Chlorallepidin,  $C_5H_5N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ , mit 0.8 g amorphem Phosphor und 8 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) eingeschmolzen und 10—11 Stunden auf 150—160° erhitzt. Die erkalteten Röhren zeigten beim Öffnen starken Druck. Die hellgefärbte Lösung wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda übersättigt, welche eine ziemliche Menge einer noch nicht genauer untersuchten, organischen Verbindung aufnahm, und darauf wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether-Rückstand wurde mit Wasserdampf destillirt. Es ging eine fast halogenfreie, ölige Base über, welche gegen kalte Permanganat-Lösung ziemlich beständig war. Diese Base wurde in Aether aufgenommen, dem Aether durch verdünnte Salzsäure entzogen und in das Platindoppelsalz übergeführt, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure (unter Zusatz von etwas Platinchlorid) gereinigt wurde. Dasselbe war krystallwasserfrei und enthielt nach dem Trocknen bei 130—140° 25.86 pCt Platin (ber. für  $(C_{12}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$  25.88 pCt. Pt). Dasselbe schmolz unter Zersetzung etwa 8° niedriger, als die bei 110° getrocknete Probe des entsprechenden Salzes des Reductionsproducts vom Chinolylpropandiol. Das Pikrat ist sehr schwer löslich in Alkohol und krystallisirt aus demselben in gelben Nadelchen, die unter vorherigem Sintern bei ca. 198°, also etwa 25° höher schmelzen, als die correspondirende Verbindung der andern Provenienz. Das salzsaure Salz des  $\gamma$ -Normalpropylchinolins lässt sich durch Zusatz von Aether zu der alkalischen Lösung leicht krystallisirt erhalten, was mir bei der andern Base nicht gelingen wollte. Es schmilzt bei 156—157°. Mit Zink-, Cadmium- und Quecksilber-Chlorid bildet dasselbe gut krystallisirende Doppelsalze. Das Hydrochloraurat fällt zunächst ölig aus, wird aber bald krystallinisch.

Ob die beobachteten Unterschiede zwischen den Salzen der beiden  $\gamma$ -Propylchinoline zu Recht bestehen, oder ob dieselben lediglich auf Verunreinigungen zurückzuführen sind, lässt sich erst nach der Darstellung und sorgfältigen Reinigung grösserer Mengen der beiden Basen entscheiden.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen hat mich Hr. Karl Bernhart mit gewohnter Ausdauer, Energie und Geschicklichkeit unterstützt, wofür ich demselben zu wärmstem Dank verpflichtet bin.