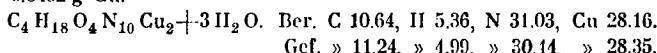
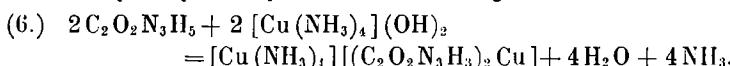


bade gelinde erwärmt, bis alles gelöst ist. Die nötigenfalls noch filtrierte Lösung scheidet beim Einstellen in Eiswasser rot-violette Prismen ab, die abgesaugt, mit wenig eiskaltem, konzentriertem Ammoniak gewaschen und dann kurze Zeit auf Ton im leeren Exsiccator getrocknet werden. Ausbeute 35—40% der Theorie. Die so dargestellte Verbindung wurde direkt analysiert; da sie an der Luft leicht etwas Ammoniak abgibt, wurde die Stickstoff-Bestimmung nicht nach der Methode von Dumas, sondern nach Kjeldahl ausgeführt.

0.1685 g Sbst.: 0.0694 g CO₂, 0.0752 g H₂O. — 0.1560 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation des entstandenen NH₃: 33.89 ccm n₁₀-H₂SO₄. — 0.1700 g Sbst.: 0.0482 g Cu.



Die Entstehung der Verbindung aus Biuret und Cupri-tetrammin-hydroxyd entspricht der Gleichung:



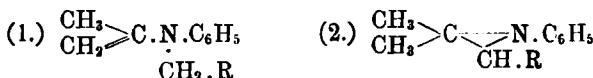
Das Cupri-tetrammin-hydroxyd bildet sich auch hier aus seinen Komponenten Ammoniak und Kupferhydroxyd immer wieder neu in dem Maße, wie es sich mit dem Biuret umgesetzt hat.

Ihrn. Dr. P. Baumgarten, der mich bei der Ausführung der vorstehend beschriebenen Versuche mit großem Eifer und Geschick unterstützte, sage ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

**216. E. Knövenagel†: Zur Kenntnis der Keton-anile,
II. Mitteilung: Hans Bähr: Konstitution der N-Alkyl-Keton-anile¹⁾ und Überführung aliphatischer Keton-anile in Chinolin-Derivate.**

(Eingegangen am 8. April 1922.)

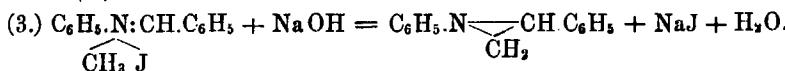
Für die bei der Spaltung der Keton-anil-Jodalkylate durch Alkali entstehenden N-Alkyl-Keton-anile stellte Jäger¹⁾ die Konstitutionsmöglichkeiten (1.) und (2.) auf, ohne



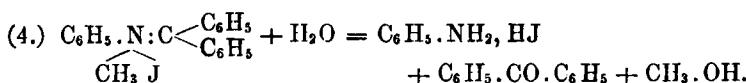
eine nähere Entscheidung zu bringen. Die Aufklärung zugunsten der Formel (1.) wurde nunmehr durch direkte und indirekte Beweisführung herbeigeführt, und überdies wurden die gewonnenen Ergebnisse mit Bekanntem verglichen.

¹⁾ B. 54, 1722 [1921].

Die indirekte Beweisführung gründet sich auf die Untersuchung der Jodalkylate von Verbindungen mit Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, z.B. Benzal-anilin, bei denen ebenfalls die Möglichkeit der Bildung eines Dreiringes nach (2.) bei der Spaltung durch Alkali vorlag:

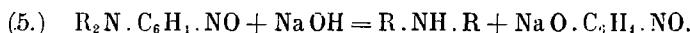


Hantzsch und Schwab¹⁾ erhielten nach Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit bei der Einwirkung von Benzyliden-*p*-toluidin auf Jodäthyl ein Anlagerungsprodukt, das aber schon an feuchter Luft in *p*-Toluidin, Benzaldehyd, Äthylalkohol und Jodwasserstoff-säure gespalten wurde, obwohl hier die Voraussetzung zur Bildung eines Dreiringes nach (3.) gegeben war. Ganz ähnlich verhielten sich die Jodmethylate von Benzophenon-anil und Benzophenon-*p*-tolil, die unter dem Einfluß von Alkali im folgen-den Sinne gespalten werden:



Da bei der trocknen Destillation des Aceton-anil-Jodmethylates im Vakuum dasselbe Spaltungsprodukt entstand wie bei der Spaltung durch Alkali, so wurde diese Reaktion auch auf die schon erwähnten Jodalkylate angewandt, um dem Einwand zu begegnen, die große Unbeständigkeit von Benzal-anilin resp. Benzophenon-anil Wasser gegenüber lasse die Bildung des Dreirings nicht zu-stande kommen. Demgemäß müßten — wenn anders ein Dreiring in dem Spaltungsprodukt des Aceton-anil-Jodmethylats vorhanden ist — bei der trocknen Destillation der Jodalkylate von Benzyliden-anilin und Benzophenon-anil im Vakuum ähnliche Produkte mit Dreiringen entstehen, was aber nicht der Fall ist.

Eine direkte Entscheidung über die Konstitution der »Alkyl-Keton-anile« wurde mit Hilfe der von A. v. Baeyer und Caro²⁾ aufgefundenen Spaltung der Nitroso-dialkyylaniline durch Alkalien angestrebt:

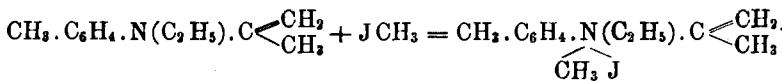
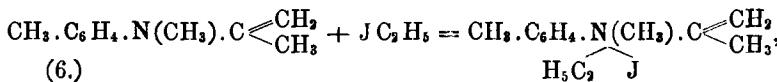


Aber schon die Einwirkung von salpetriger Säure nahm einen anderen Verlauf, so daß die beabsichtigte Spaltung in Nitroso-phenol und Amin aufgegeben werden mußte. Die Vermutung liegt nahe, daß die salpetrige Säure sich an die Doppelbindung des aliphatischen Restes anlagerte.

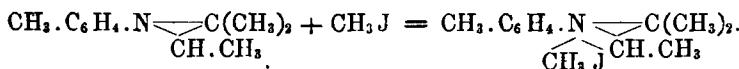
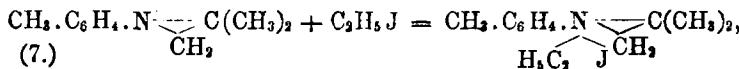
¹⁾ B. 34, 837 [1901]. ²⁾ B. 13, 583 [1880].

In Übereinstimmung damit konnte aus Aceton-anil durch Jod in alkalischer Lösung ein Dijodadditionsprodukt erhalten werden, während Chlor und Brom bis jetzt nur verharzte Produkte lieferten. Da aber Alkylen- und Trimethylenverbindungen gleichermaßen zu Additionsverschiebungen befähigt sind, ist auch hierdurch keine Entscheidung über die Konstitution möglich.

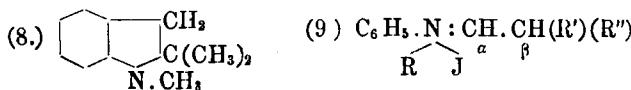
Eindeutig spricht nun folgender Versuch für die Auffassung, daß es sich bei den vorliegenden Basen um Isopropyliden-alkyl-aniline handelt: Es wurde gefunden, daß vom Methyl-Aceton-*p*-tolil das Jodäthylat (Isopropenyl-methyl-*p*-toluidin-Jodäthylat) und vom Äthyl-Aceton-*p*-tolil das Jodmethylethylat (Isopropenyl-äthyl-*p*-toluidin-Jodmethylethylat) gleich sind, und daß der Misch-Schmelzpunkt beider Körper keine Erniedrigung zeigt. Diese Identität wird aber nur verständlich unter Zugrundelegung der Formel (1.) nach folgenden Gleichungen:



Bei der Annahme eines Dreiringes müßten die entsprechenden Jodalkylate verschieden sein:



Freilich mußte auch die weitere Möglichkeit ins Auge gefaßt werden, wonach es sich um ein Trialkyl-dihydroindol (8.) handeln könnte. Diese



Annahme wurde durch eine Umwandlung der Alkyleniden-alkyl-aniline unter der Einwirkung trockner Salzsäure in Chinolin-Derivate als hinfällig erkannt, wovon weiter unten die Rede sein wird.

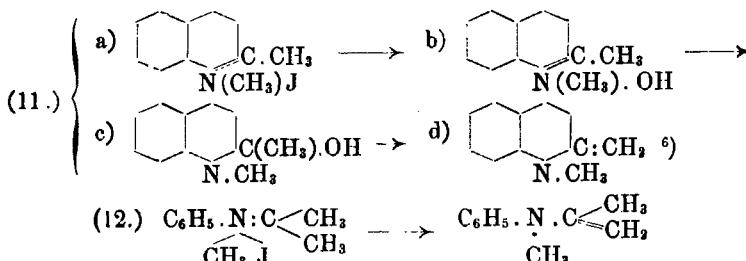
Faßt man die »Alkyl-Keton-anile« als einfach ungesättigte Dialkyl-aniline auf, so erklären sich alle oben angeführten Reaktionen leicht, insbesondere auch die Unmöglichkeit einer Jodwasserstoff-Abspaltung der Jodalkylate von Benzal-anilin usw. Es läßt sich vielmehr allgemein folgern, daß nur solche Jodalkylate entsprechende ungesättigte Dialkyl-aniline bilden können, die im Sinne

der Formel (9.) verfügbaren Wasserstoff an dem β -Kohlenstoffatom zum Stickstoff haben.

Im Zusammenhang hiermit muß eine große Zahl analoger Reaktionen erwähnt werden, die mit der hier vertretenen Auffassung übereinstimmen. Claus¹⁾, La Coste²⁾, Bernthsen³⁾ und Decker⁴⁾ untersuchten Jodalkylate von Pyridin-, Chinolin-, Isochinolin- und Mesidin-Derivaten mit dem Ergebnis, daß sie mit Alkalien in Ammoniumbasen übergehen, die nun unter Valenz-Degradation des Stickstoffs umlagerungsfähig werden, was schon A. W. v. Hofmann⁵⁾ feststellte, und was kurz in die Formel gefaßt werden kann:



Demgemäß ergibt sich folgende Analogie:



Während die von Vongerichten und Rotta⁷⁾ dargestellten Chinaldiniumbasen (vergl. 11b und c) in der Kälte beständig waren, konnten ähnliche Zwischenprodukte bei der Spaltung von Aceton-anil-Jodalkylaten nicht gefaßt werden. Auch die beobachtete Regenerierung der Cyclaminene mit Halogenwasserstoffsäuren zu Chinaldin-Alkylhalogeniden⁸⁾ konnte in ähnlicher Weise bei dem Isopropenyl-methyl-anilin nicht durchgeführt werden.

Oben wurde schon die Einwirkung trockner gasförmiger Salzsäure auf das Isopropenyl-methyl-anilin erwähnt. Hierbei bildet sich in nahezu quantitativer Ausbeute 2,4-Dimethyl-chinolin unter Anilin-, Methan- und Chlormethyl-Abspaltung;

¹⁾ B. 13, 2045 [1880]. ²⁾ B. 15, 186 [1882].

³⁾ B. 18, 29 [1885]. ⁴⁾ B. 24, 690 [1891]; 25, 443 [1892].

⁵⁾ B. 25, 3326 [1892].

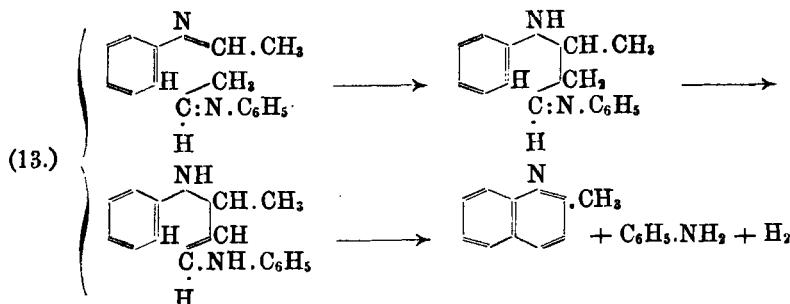
⁶⁾ Miethe und Bock, B. 37, 2008, 2821 [1904]; Hoogewerff und van Dorp, R. 2, 41 [1883], 3, 337 [1884]; Spalteholz, B. 16, 1848 [1883]; Becker, B. 36, 2568 [1903].

⁷⁾ B. 44, 1419 [1911].

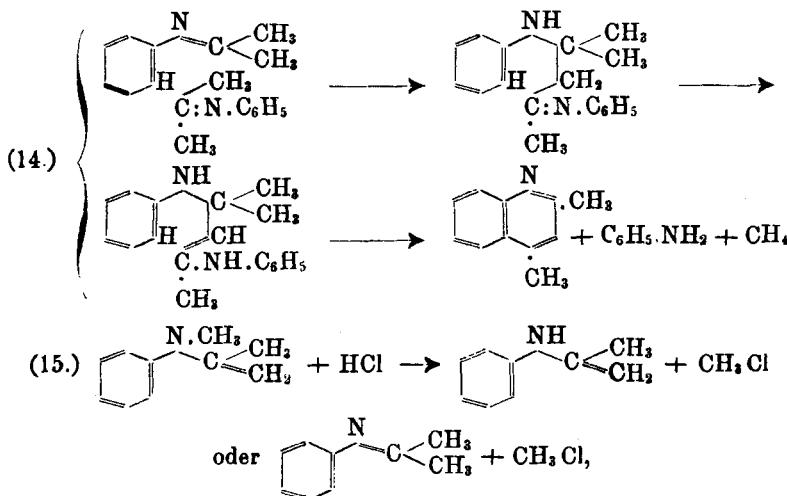
⁸⁾ Vongerichten und Höfchen, B. 41, 3053 [1908].

ähnlich entsteht aus Aceton-anil selbst 2,4-Dimethyl-chinolin unter Anilin- und Methan-Abspaltung.

Die Reaktion verläuft ebenso wie nach v. Miller und Plöchl¹⁾ die Umlagerung von Äthyliden-anilin in Chinolin über ein Polymerisationsprodukt:



Die α, γ -Dimethyl-chinolin-Bildung aus dem Aceton-anil und aus dem Isopropenyl-methyl-anilin erfolgt demnach wahrscheinlich in folgenden Phasen:

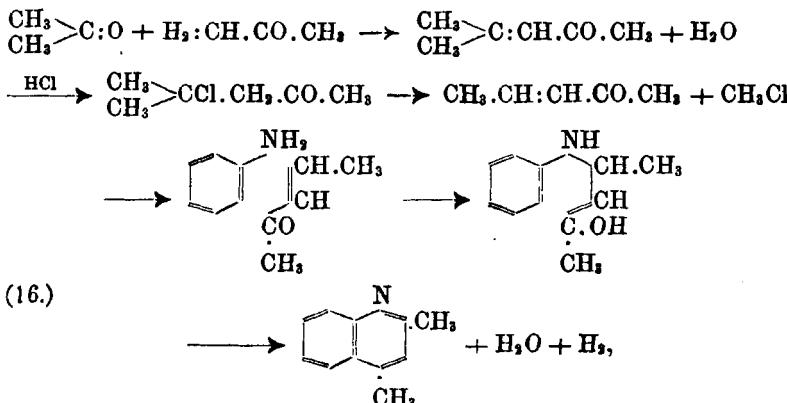


ohne daß bis jetzt die Zwischenprodukte bei der Reaktion nach (14.) gefaßt wurden. Das bei der Umlagerung abgespaltene Methan und Chloromethyl konnten in flüssiger Luft kondensiert werden. Das Anilin wurde nicht in der nach der Reaktion zu erwartenden Menge erhalten, da der größte Teil davon verharzt.

¹⁾ B. 27, 1298 [1894].

Bei der näheren Untersuchung stellte sich heraus, daß solche Reaktionen ganz allgemein mit den Keton-anilien und Isopropenyl-alkyl-anilinen durchgeführt werden können und zwar unter den verschiedensten Bedingungen; einmal durch gasförmige Salzsäure bei 180°, dann in der Bombe bei 250—300° und schließlich durch Aluminiumchlorid, Chlorzink und andere Halogenwasserstoffsäuren in der Siedehitze.

Pinner¹⁾, der die Chinolin-Bildung nach Beyer²⁾ näher untersuchte, deutete den Reaktionsverlauf folgendermaßen:

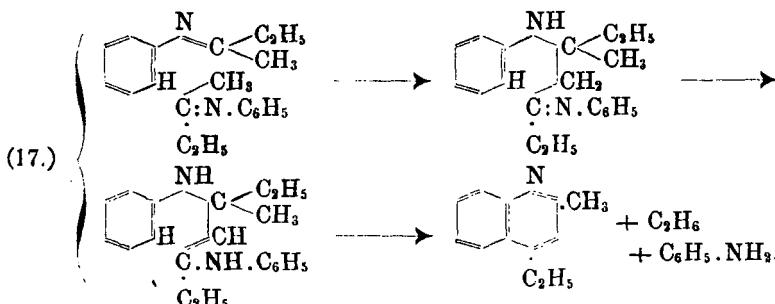


was aber nach den hier studierten Reaktionen nicht eindeutig bleibt, da auch aus Aceton-anil sehr leicht 2,4-Dimethyl-chinolin entsteht, aber ohne Chlormethyl-Entwicklung, während nach Pinner auch hier durch teilweise Anlagerung von Chlorwasserstoff Chlormethyl-Abspaltung eintreten müßte.

Während bei der Chinolin-Bildung aus Aceton-*p*-tolil nur 2,4,6-Trimethyl-chinolin entstehen konnte, lagen bei dem Reaktionsverlauf von Äthyl-methyl-keton-anil drei Möglichkeiten vor. Da nachweisbar Äthan mit 10—20% Methan abgespalten wurde, so hätte die Reaktion unter Bildung von 2,3,4-Trimethyl-chinolin und 2-Methyl-4-äthyl-chinolin oder 4-Methyl-2-äthyl-chinolin verlaufen können. Durch Oxydation wurde aber einwandfrei festgestellt, daß es sich um das 2-Methyl-4-äthyl-chinolin handelt. Seine Entstehung läßt sich demnach folgendermaßen deuten:

1) B. 14, 1073 [1881].

2) J. pr. [2] 33, 393 [1886].



Bei der Oxydation des Chinolin-Derivates wurde nämlich die 2-Methyl-chinolin-4-carbonsäure erhalten, die mit der nach Pfitzingers Reaktion¹⁾ aus Isatin und Aceton dargestellten Methyl-chinolin-carbonsäure identisch ist.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Aceton-anil und Isopropenyl-methyl-anilin (Jaegers »Methyl-Aceton-anil«²).

Das Aceton-anil wurde nach Jaegers Methode² mit der Abänderung dargestellt, daß die Erhitzungsdauer von 40 auf 10 Stdn. herabgesetzt wurde, da so, auch ohne erhebliche Siedepunkterhöhung, die zum größten Teil durch Verharzung zustande kommt, die gleiche, von Jaeger angegebene Ausbeute erzielt wurde.

Das krystallisierte Aceton-anil zeigt eine bemerkenswerte Lumineszenz, die auffallenderweise in keinem der Homologen wiedergefunden wurde: Wenn man die Krystalle zerdrückt, so erscheint ein blauviolettes Licht von solcher Intensität, daß man zu seiner Wahrnehmung nur wenig zu verdunkeln braucht.

Aus dem Aceton-anil wurde im allgemeinen ein glasig erstarrendes Jodmethylat gewonnen, das mit Natronlauge das gleiche Isopropenyl-methyl-anilin lieferte, wie das krystallinische Produkt von Jaeger.

Aceton-anil-Jodmethylat (glasiges Produkt) wurde mit 10-proz. Natronlauge gespalten. Das abgeschiedene Öl wurde mit Äther aufgenommen. Nach Verdunsten des Äthers wurde im Vakuum das Isopropenyl-methyl-anilin (Jaegers »Methyl-Aceton-anil«) destilliert, wobei ein harziger Rückstand verblieb, der im Äther nur noch teilweise löslich war und dabei weiße Krystalle einer Base $C_{22}H_{30}N_2$ ungelöst zurückließ. Aus 9 Versuchen konnten im Durchschnitt 15.2% dieser Base gewonnen werden.

¹⁾ J. pr. [2] 56, 283 [1897].

²⁾ Dissertat., Heidelberg 1918; B. 54, 1722 [1921].

Die Base $C_{22}H_{30}N_2$ konnte aus Alkohol, Essigester, Benzol und Aceton umkristallisiert werden. Aus Essigester wird sie in farblosen derben Nadeln gewonnen, die bei 147° schmelzen.

0.1050 g Sbst.: 0.3158 g CO_2 , 0.0854 g H_2O . — 0.1059 g Sbst.: 0.3200 g CO_2 , 0.0854 g H_2O . — 0.1038 g Sbst.: 0.3120 g CO_2 , 0.0874 g H_2O . — 0.1174 g Sbst.: 0.3541 g CO_2 , 0.0992 g H_2O . — 0.1000 g Sbst.: 7.4 ccm N (19° , 755.0 mm). — 0.0952 g Sbst.: 7.1 ccm N (18° , 755.0 mm).

$C_{11}H_{15}N$.

Ber. C 81.92, II 9.38, N 8.7,
Gef. » 82.02, 82.41, 82.19, 82.26, » 9.47, 9.42, 9.46, 9.47, » 8.45, 8.51.

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol bestimmt:

0.0832 g Sbst. in 13.666 g Benzol:	0.096°	Erniedrig.,	303 Mol.-Gew.
0.1313 g » 13.666 g »	0.151°	»	301 »
0.1720 g » 13.666 g »	0.195°	»	308 »

Die Bestimmung weist auf die Verdopplung der Formel $C_{11}H_{15}N$ hin.
Ber. für $(C_{11}H_{15}N)_2$: 322; gef. (im Mittel) 305.

Die Bildung der Base $C_{22}H_{30}N_2$ erfolgt gemäß:



Aus krystallisiertem Aceton-anil-Jodmethylat konnte diese Base nicht erhalten werden, was auf ihre Entstehung aus den glasig erstarrten Anteilen des Jodmethylats schließen lässt.

Neben der Base $C_{22}H_{30}N_2$ konnte bei der Spaltung des glasig erstarrten Aceton-anil-Jodmethylats noch ein Körper gewonnen werden, der auch aus dem krystallisierten Jodmethylat entstand. Er ist in Wasser, Alkohol leicht löslich und wurde aus Essigester unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Der Schmp. liegt bei 181° . Seinem Verhalten nach ist es ein Jodmethylat; doch konnte es nicht näher untersucht werden, da es bisher nur in geringerer Menge erhalten wurde.

Anlagerungsprodukt von Dimethylsulfat an Aceton-anil.

15 g Aceton-anil, 12.2 g Dimethylsulfat wurden mit je 30 ccm wasserfreiem Äther verdünnt und langsam zusammengegeben. Hierbei schieden sich blättrige, silberglänzende Krystalle ab, bis nach einigem Stehen die ganze Lösung erstarrte. Umkristallisiert aus Alkohol, zeigen sie den Schmp. von 148° .

0.1121 g Sbst.: 0.0995 g $BaSO_4$. — 0.1183 g Sbst.: 0.1055 g $BaSO_4$.
 $C_{11}H_{17}O_4NS$. Ber. S 12.38. Gef. S 11.94, 12.25.

Setzt man das Aceton-anil ohne Verdünnungsmittel unmittelbar der Einwirkung des Dimethylsulfats aus, so erwärmt sich das ganze Gemisch nach einigen Minuten von selbst sehr stark, und es entsteht eine zähe, durchsichtige Masse, die wasserlöslich ist. Dieses Produkt scheidet beim länge-

ren Stehen mit Essigester Krystalle ab, die aus Alkohol umkristallisiert ebenfalls den Schmp. 148^0 zeigen. Die Ausbeute ist quantitativ.

30 g Aceton-anil-Dimethylsulfat wurden in Wasser gelöst und mit 20 ccm 20-proz. Natronlauge versetzt. Es scheidet sich ein Öl ab, das ausgeäthert, getrocknet und nach Verdunsten des Äthers im Vakuum destilliert wurde. Bei 14 mm ging das Öl konstant bei 144^0 über. Ausbeute 15.1 g Isopropenyl-methyl-anilin entsprechend 88.7%.

Die Reaktion mit Dimethylsulfat wurde auch mit Aceton-*p*-tolil ausgeführt, das sich ebenfalls beinahe quantitativ umsetzt.

Isopropenyl-methyl-anilin und salpetrige Säure.

10 g Isopropenyl-methyl-anilin wurden in 20 ccm verd. Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung wurde tropfenweise eine konz. Lösung von 4.7 g Natriumnitrit zugegeben. Unter Dunkelfärbung und Schäumen bildet sich ein Niederschlag. Ausbeute 6 g. Er ließ sich aus Alkohol schwer umkristallisieren. Schmp. $85-91^0$.

Er wurde analog der Nilroso-dimethylanilin-Reaktion mit Natronlauge zu spalten versucht, was aber nicht gelang.

Isopropenyl-methyl-anilin-Dijodid,
 $C_6H_5.N(CH_3).C(CH_3)(J).CH_2.J.$

Eine alkoholische Lösung von 4 g Isopropenyl-methyl-anilin und 6.88 g Jod wurden einige Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich in feuchtem Zustande braun aussehende Krystalle ab. Aus Alkohol umkristallisiert, nehmen sie nach dem Trocknen pyritähnlichen Glanz an und zeigen einen Schmp. von $138-140^0$.

0.1852 g Sbst.: 0.2164 g AgJ. — 0.1125 g Sbst.: 0.1310 g AgJ.
 $C_{10}H_{13}N J_2$. Ber. J 63.3. Gef. J 63.16, 62.94.

Mit Alkalien erwärmt, spaltet der Körper ein hellgelbes Öl ab, das noch nicht untersucht ist.

Benzophenon-anil-Jodmethylat.

5 g Benzophenon-anil, nach Moses¹⁾ dargestellt, 2.8 g Jodmethyl und 0.5 g Ligroin wurden 6 Stdn. in der Bombe auf 120^0 erhitzt. Der krystallinisch erstarrte Inhalt der Bombe wurde aus Benzol umkristallisiert, woraus das Jodmethylat in gelblich-weißen Nadeln erhalten wurde. Schmp. 120^0 .

0.1253 g Sbst.: 0.0736 g AgJ. — 0.1138 g Sbst.: 0.0661 g AgJ.
 $C_{20}H_{18}NJ$. Ber. J 31.84. Gef. J 31.75, 31.40.

Versuche, zwei Modifikationen des Benzophenon-anil-Jodmethylats darzustellen, ähnlich wie Moses¹⁾ sie bei Benzophenon-anil gefunden hat, schlugen fehl.

¹⁾ J. pr. [2] 89, 40 [1914].

Bei der Spaltung des Jodmethylats mit verd. Natronlauge fand schon in der Kälte eine Reaktion entsprechend der Gleichung (4.) statt. Das Anilin konnte durch sein salzaures Salz nachgewiesen werden; das Benzophenon wurde durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt erkannt.

Benzophenon-*p*-tolil-Jodmethylat.

2.7 g Benzophenon-*p*-tolil wurden mit 1.4 g Jodmethyl in der Bombe im Wasserbade 8 Stdn. erhitzt. Der nach dem Erkalten erstarnte Inhalt der Bombe wurde aus Methylalkohol umkristallisiert; er zeigte den Schmp. 198°.

0.1147 g Sbst.: 0.0650 g AgJ.

$C_{21}H_{20}N$. J. Ber. J 30.72. Gef. J 30.62.

Wurde beim Umkristallisieren des Benzophenon-*p*-tolil-Jodmethylats aus Methylalkohol die Lösung einige Minuten gekocht, so schieden sich beim längeren Stehen aus der Lösung große Mengen farbloser Krystalle ab. Aus Methylalkohol umkristallisiert, stellen sie farblose, prismatische Säulen dar, die bei langsamer Krystallisation einige Zentimeter lang erhalten werden können. Schmp. 107°.

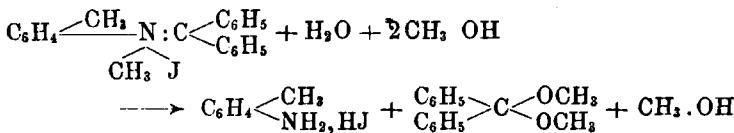
0.1059 g Sbst.: 0.3061 g CO_2 , 0.0643 g H_2O . — 0.1103 g Sbst.: 0.4040 g CO_2 , 0.0842 g H_2O .

$C_{15}H_{16}O_2$. Ber. C 78.9. H 7.07.

Gef. » 78.53, 78.83, » 6.79, 6.71.

Mit Phosphorsäure-anhydrid erhitzt, entsteht aus dem Körper Benzophenon (Schmp. 49°), das durch Misch-Schmelzpunkt und Anil-Bildung (Schmp. 112° aus Alkohol) erkannt wurde.

Damit war bewiesen, daß es sich um das Benzophenon-dimethylacetal handelte, für das Straus und Ecker¹⁾ den Schmp. 107° angeben.



Das Benzophenon-*p*-tolil-Jodmethylat wird beim Erwärmen mit Wasser hydrolytisch gespalten. Als Spaltungsprodukte werden Benzophenon und *p*-Toluidin festgestellt, vergl. Gleichung (4.). Die Spaltungen des Jodmethylates von Benzophenon-anil und Benzophenon-*p*-tolil durch Wasser verlaufen mithin ähnlich wie es Hantzsch und Schwab²⁾ für das Jodmethylal von Benzyliden-*p*-toluidin bei der Einwirkung von Wasser fanden.

¹⁾ B. 39, 3005 [1906].

²⁾ B. 34, 837 [1901].

Verhalten der Jodalkylate der Keton-anile bei der
trocknen Destillation im Vakuum.

20 g Aceton-anil-Jodmethylat wurden im Vakuum langsam erhitzt. Nahe beim Siedepunkt des Aceton-anils, gegen 135° (14 mm), trat eine Zersetzung unter Abspaltung von Jodwasserstoff ein, und es ging von $142-146^{\circ}$ ein hellgelbes Öl über, das als Isopropenyl-methyl-anilin erkannt wurde. Ausbeute 5.1 g, entspr. 47.5%.

5 g Benzophenon-anil-Jodmethylat wurden bei 18 mm langsam erhitzt. Bei 93° gingen Spuren Anilin, bei 170° wenige Tropfen Benzophenon über. Dann stieg die Temperatur langsam bis über 250° , ohne daß eine Spaltung eintrat. Im Destillationskolben blieb das Ausgangsmaterial zum Teil verharzt zurück.

Genau so verhielt sich das Benzophenon-*p*-tolil-Jodmethylat.

15 g Benzyliden-*p*-toluidin, 11 g Jodmethyl wurden 24 Stdn. sich selbst überlassen¹⁾. Die entstandenen Krystalle von *N*-Benzyliden-*p*-toluidin-Jodmethylat wurden im Vakuum bei 14 mm erhitzt. Gegen 100° gingen ein paar Tropfen *p*-Toluidin über, alles übrige verharzte.

Darstellung von Isopropenyl-methyl-*p*-toluidin-
Jodäthylat und Isopropenyl-äthyl-*p*-toluidin-
Jodmethylat.

Versuche die Identität der beiden entsprechenden Jodalkylate der Anilin-Reihe zu prüfen, scheiterten daran, daß sich das Jodäthylat des Isopropenyl-methyl-anilins auch nach längerem Stehen nicht bildete. Es mußte deshalb in der *p*-Toluidin-Reihe gearbeitet werden. Aber auch hier entstand das Jodäthylat des Isopropenyl-methyl-*p*-toluidins erst nach längerem Stehen in geringer Ausbeute. Die Krystalle konnten aus wenig Alkohol umkrystallisiert werden und zeigten den Schmp. 244° .

Das Jodmethylat des Isopropenyl-äthyl-*p*-toluidins bildet sich beim Versetzen molekularer Mengen der Ausgangsmaterialien ziemlich leicht. Aus Alkohol krystallisiert es in hellgelben Nadeln, die bei 246° schmelzen.

0.1172 g Sbst.: 0.0863 g AgJ. — 0.1436 g Sbst.: 0.1060 g AgJ.
 $C_{13}H_{20}N$ J. Ber. J 40.02. Gef. J 39.8, 39.9.

Der Misch-Schmelzpunkt der beiden Jodalkylate liegt bei 246° . Hieraus ergibt sich die völlige Übereinstimmung beider

¹⁾ Hantzsch und Schwab, B. 34, 822 [1901].

Substanzen, was einen ziemlich eindeutigen Schluß auf die Konstitution der Ausgangsbasen zu Gunsten der offenen Formeln zuläßt (vergl. Gleichungen (6.) und (7.)).

Blauer Farbstoff aus Isopropenyl-methyl-anilin.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isopropenyl-methyl-anilin konnte eine heftige Reaktion unter Bildung eines dunkelblauen Farbstoffes beobachtet werden. Am besten entstand er, wenn 1 Mol. der Base auf 1 Mol. Phosphorpentachlorid einwirkte. Er löst sich in Alkohol mit dunkelblauer Farbe und fällt auf Zusatz von viel Wasser in blauen Flocken aus. In konz. Säuren ist er mit dunkelbraunroter Farbe löslich, durch Alkalien wird er wieder gefällt. In wäßrigen Alkalien ist er unlöslich. Alkoholisches Alkali löst ihn mit eben derselben dunkelbraunroten Farbe wie konz. Säure. Krystallisiert konnte er nicht werden. Wolle färbt er schön dunkelblau.

Da ein analoger Farbstoff aus dem Isopropenyl-methyl-*p*-toluidin nicht dargestellt werden konnte, liegt der Schluß nahe, daß bei der Bildung des Farbstoffes das *p*-Wasserstoffatom eine Rolle spielt.

N-Dimethyl-anilin mit Phosphorpentachlorid erhitzt, liefert in ähnlicher Weise Farbstoffe, die der Parafuchsin-Reihe angehören. Eine analoge Zusammensetzung käme für den neuen Farbstoff in Frage.

Es wurde deshalb versucht, den neuen Farbstoff ähnlich dem Krystall-violett aufzubauen. Phosgen wurde in der Kälte auf Isopropenyl-methyl-anilin einwirken lassen, wobei ein Krystallbrei entstand. Versetzte man einen Teil davon mit Phosphoroxychlorid, so entstand der gesuchte Farbstoff, während das Isopropenyl-methyl-anilin ohne vorherige Phosgen-Einwirkung mit Phosphoroxychlorid den Farbstoff nicht lieferte.

Hier nach muß man dem Farbstoff, der bisher nicht näher untersucht wurde, eine dem Parafuchsin entsprechende Konstitution zuschreiben.

**2.4-Dimethyl-chinolin
aus Isopropenyl-methyl-anilin.**

In einem kleinen, zur Gaszuführung und Gasableitung eingerichteten Kölbchen wurde das Isopropenyl-methyl-anilin auf 180—200° erhitzt und hierauf gut getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Das dabei abgespaltene Gas wurde durch Waschen von beigemengtem Salzsäuregas befreit, getrocknet und in flüssiger Luft kondensiert. Der Kolbenrückstand wurde in Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt. Das abgeschiedene, dunkelbraun gefärbte Öl wurde ausgeäthert, getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum destilliert. Das abgespaltene Gas wurde in eine Bleiersche Bürette gefüllt und analysiert.

30 g Isopropenyl-methyl-anilin lieferten aus dem Kolbenrückstand ein hellgelbes Öl, das bei 15 mm von 140—145° überging. Bei wiederholtem Destillieren lag der Siedepunkt scharf bei 143° (15 mm). Die Ausbeute betrug 16.3 g 2.4-Dimethyl-chinolin, entspr. 92% der Theorie (vergl. Gleichungen (14.) und (15.)).

0.1531 g Sbst.: 0.4707 g CO₂, 0.0976 g H₂O. — 0.1283 g Sbst.: 0.3942 g CO₂, 0.0815 g H₂O. — 0.1009 g Sbst.: 7.7 ccm N (18°, 754 mm). — 0.1616 g Sbst.: 12.3 ccm N (18.5°, 754 mm).

C₁₁H₁₁N. Ber. C 84.02, H 7.06, N 8.92.
Gef. » 83.85, 83.80, » 7.13, 7.12, » 8.86, 8.84.

Von dem in flüssiger Luft kondensierten Gase wurden die ersten Anteile bei der Verdampfung in eine Bleiersche Bürette gefüllt und der Elementaranalyse unterworfen.

I. 50 ccm Gas (20°, 748.5 mm): 0.0225 g CO₂, 0.0226 g H₂O. — II. 50 ccm Gas (20°, 748.5 mm): 0.0525 g CO₂, 0.0434 g H₂O.

Die Zahlen deuten auf ein mit Luft verdünntes Methan hin. Die gefundenen Wasser- und Kohlensäure-Werte, auf Methan berechnet, ergeben:

I. 0.0225 g CO₂ — 0.0092 g Methan; 0.0226 g H₂O — 0.0101 g Methan. — II. 0.0525 g CO₂ — 0.0191 g Methan; 0.0434 g H₂O — 0.0193 g Methan.

Die Übereinstimmung der Werte für Methan, die aus den gefundenen Wasser- und Kohlensäure-Zahlen zugleich erhalten werden, schließt die Möglichkeit aus, daß ein anderes Gas vorliegt.

Beim Abdestillieren des kondensierten Gases ging am Ende ein mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas über, das als Chlor-methyl erkannt wurde. Die Reaktion verläuft folglich nach Gleichung (15.).

Das Pikrat des 2.4-Dimethyl-chinolins, aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt bei 194°. Mit wäßriger Weinsäure scheidet das 2.4-Dimethyl-chinolin ein farbloses Salz ab, das, aus Alkohol umkristallisiert, bei 158° schmilzt. Bei Erhöhung der Temperatur bis 10° über den Schmelzpunkt tritt Zersetzung unter Kohlensäure-Abspaltung und Bildung eines violett gefärbten Harzes ein. Weder mit Keton-anil noch mit Isopropenyl-methyl-anilin fällt aus wäßriger Weinsäure-Lösung ein festes Salz. Die Reaktion kann daher zur Trennung dieser Basen von 2.4-Dimethyl-chinolin dienen.

0.1159 g Sbst.: 4.68 ccm N (20°, 754.5 mm). — 0.1691 g Sbst.: 6.79 ccm N (21.5°, 754 mm).

C₁₁H₁₁N, C₄H₆O₆. Ber. N 4.56. Gef. N 4.56, 4.49.

Das Jodmethylat des erhaltenen 2.4-Dimethyl-chinolins wurde aus Alkohol umkristallisiert und schmolz dann bei 211°. Beyer¹⁾ gibt einen etwas höheren Schmp. an. Mit Alkalien wird aus dem Jodmethylat des 2.4-Dimethyl-chinolins ein gelbes Öl abgeschieden, das sich unter Bildung von cyanin-artigen Farbstoffen rasch verändert. Wenn man das Öl aber sofort mit Äther aufnimmt, so läßt sich mit wäßriger Weinsäure-Lösung ein farbloses Salz gewinnen, das, aus Alkohol umkristallisiert, bei 148° schmilzt.

0.0734 g Sbst.: 2.7 ccm N (17°, 763.5 mm). — 0.1351 g Sbst.: 5.15 ccm N (18°, 762 mm).

C₁₁H₁₁N, C₄H₆O₆. Ber. N 4.36. Gef. N 4.38, 4.47.

¹⁾ J. pr. [2] 33, 393 [1886].

2.4-Dimethyl-chinolin aus Aceton-anil.

Aus 30 g Aceton-anil wurde mit Salzsäuregas bei 180—200° nach dem oben beschriebenen Verfahren ein Öl gewonnen, das bei 140—145° (15 mm) destillierte. Bei wiederholter Destillation ging die Hauptmenge bei 143° (15 mm) über. Die Ausbeute aus 30 g Aceton-anil betrug 17.5 g = 97.6% 2.4-Dimethyl-chinolin nach der ersten Destillation.

Das abgespaltene Gas wurde der Elementaranalyse unterworfen:

Je 50 ccm ergaben: I. 0.0222 g CO₂, 0.0195 g H₂O. Ber. 0.0087 g Methan, 0.0108 g Äthan; 0.0081 g Methan, 0.0076 g Äthan.

II. 0.0227 g CO₂, 0.0196 g H₂O. Ber. 0.0087 g Methan, 0.0109 g Äthan; 0.0083 g Methan, 0.0077 g Äthan.

Das Verhältnis der gefundenen Wasser- und Kohlensäure-Mengen weist auf Methan hin.

Das salzsaure Salz, aus Alkohol krystallisiert, schmilzt bei 210—215°, bräunte sich aber schon von 190° ab. Das Pikrat und Tartrat schmolzen bei 195° bzw. bei 157° und erwiesen sich mit den entsprechenden Salzen des aus Isopropenyl-methyl-chinolin erhaltenen 2.4-Dimethyl-chinolins als identisch.

2.4.6-Trimethyl-chinolin aus Aceton-p-tolil.

Unter gleichen Bedingungen wie oben erhält man aus Aceton-p-tolil das 2.4.6-Trimethyl-chinolin als ein hellgelbes Öl, dessen Hauptmenge bei 146—148° (13.5 mm) siedete. Beim Animpfen erstarrt das Produkt und schmilzt bei 65.5°.

0.1143 g Sbst.: 0.3536 g CO₂, 0.0780 g H₂O. — 0.1207 g Sbst.: 0.3741 g CO₂, 0.0884 g H₂O. — 0.1183 g Sbst.: 0.3650 g CO₂, 0.0863 g H₂O. — 0.1054 g Sbst.: 7.6 ccm N (19.5°, 751 mm). — 0.1582 g Sbst.: 11.5 ccm N (20°, 748.5 mm).

C₁₂H₁₈N. Ber. C 84.17, H 7.62, N 8.21.

Gef. » 84.37, 84.54, 84.15, » 7.64, 7.83, 8.16, » 8.31, 8.32.

Das Molekulargewicht wurde durch Gefrierpunkts-Erniedrigung bestimmt.

0.1406 g Sbst. in 15.659 g Benzol: 0.249° Erniedrigung. — 0.2499 g Sbst. in 15.659 g Benzol: 0.461° Erniedrigung. — 0.3526 g Sbst. in 15.659 g Benzol: 0.629° Erniedrigung.

C₁₂H₁₈N. Ber. M.-G. 173. Gef. M.-G. 173, 173, 179.

Das salzsaure Salz bräunt sich bei 245° und schmilzt zwischen 268—272°.

Das weinsaure Salz wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 172°.

Das Jodmethyleat wurde in derben hellgelben Nadeln erhalten, die aus Alkohol krystallisierten und bei 245—247° schmolzen, während Pfitzinger¹⁾ den Schmp. zu 225—226° angibt.

¹⁾ J. pr. [2] 38, 40 [1888].

Das beim Entstehen des 2.4.6-Trimethyl-chinolins abgespaltene Gas wurde bei seiner Untersuchung als Methan erkannt. Zum Reaktionsverlauf vergl. die Gleichung (14.).

Ebenso entsteht bei der Spaltung des Isopropenyl-methyl-*p*-toluidins, analog der Reaktion beim Isopropenyl-methyl-anilin, 2.4.6-Trimethyl-chinolin, neben Methan, Chlor-methyl und *p*-Toluidin (vergl. Gleichung (15.)).

Andere Gewinnungsweisen von 2.4-alkylierten Chinolin-Derivaten aus Keton-anilen resp. Alkenyl-alkyl-anilinen.

In der Bombe bei 280°: 10 g Aceton-anil wurden in einem Rombenrohr allmählich auf höhere Temperaturen erhitzt. Erst gegen 250° konnte eine Einwirkung festgestellt werden. Wurde 2 Stdn. auf 280° erhitzt, so entwich beim Öffnen der Bombe unter starkem Überdruck ein mit farbloser Flamme verbrennendes Gas.

Das Reaktionsprodukt war ein zähflüssiges Öl, das starke grüne Fluoreszenz zeigte. Bei der Destillation im Vakuum konnten zwei Fraktionen gewonnen werden, von denen die eine bei 134—138° (16 mm) überging und als Ausgangsmaterial erkannt wurde; der Hauptanteil siedete bei 144° (16 mm) und war mit 2.4-Dimethyl-chinolin identisch. Ausbeute 4.8 g, entsprechend 81.3%.

Mit Aluminiumchlorid: In erwärmtes Aceton-anil wurde allmählich trocknes Aluminiumchlorid eingetragen, wobei Methan und Salzsäure-Gas entwichen. Bei der Reinigung zeigte sich jedoch eine größere Verharzung als bei den anderen Methoden.

Mit Jodwasserstoffsäure: Isopropenyl-methyl-anilin wurde mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure in der Bombe auf 180—200° erhitzt. Es entstand 2.4-Dimethyl-chinolin unter starkem Überdruck. Ebenso wurden aus 10 g Aceton-*p*-tolil beim Erhitzen in der Bombe auf 280° 5.3 g, entspr. 91.1%, 2.4.6-Trimethyl-chinolin erhalten.

Spaltung von Äthyl-methyl-keton-anil.

Aus 15 g dieses Anils wurde analog wie beim Aceton-anil ein bei 150—153° (14 mm) siedendes Öl gewonnen, das sich als 4-Äthyl-2-methyl-chinolin erwies. Die Ausbeute betrug 8.3 g, entspr. 92%.

0.1334 g Sbst. (Sdp.₁₄ 151°): 0.4102 g CO₂, 0.0988 g H₂O. — 0.1181 g Sbst.: 0.3638 g CO₂, 0.0862 g H₂O. — 0.1470 g Sbst.: 10.21 ccm N (17°, 752.5 mm). — 0.1439 g Sbst.: 10.45 ccm N (23°, 751 mm).

C₁₂H₁₃N. Ber. C 84.16, II 7.66, N 8.19.
Gef. » 83.86, 84.01, » 8.29, 8.17, » 8.05, 7.94.

Das Jodmethylat, aus Wasser umkristallisiert, zeigte den Schmp. 246°.

Das weinsaure Salz wird aus Alkohol in farblosen, büschelig zusammengelagerten Nadeln erhalten, die bei 149° schmelzen.

Das bei der Reaktion abgespaltene Gas brannte mit leuchtender Flamme und entfärbte Bromwasser nicht. Es wurde in zwei Pipetten eingefüllt und das spez. Gew. bestimmt.

Die Elementaranalyse ergab: I. 0.3157 g CO₂, 0.2035 g H₂O. — II. 0.1047 g CO₂, 0.0697 g H₂O.

Auf Methan berechnet: I. 0.3157 g CO₂ = 0.1078 g Äthan; 0.2035 g H₂O = 0.1132 g Äthan. — II. 0.1047 g CO₂ = 0.0358 g Äthan, 0.0697 g H₂O = 0.0389 g Äthan.

In beiden Fällen ist die gefundene Menge Äthan, aus Wasser berechnet, größer, was den Schluß nahe legt, daß dieses Plus aus einem beigemengten, wasserstoff-reicherem Kohlenwasserstoff stammt, wobei nur Methan in Frage kommen kann. Die Zusammensetzung dieses Gemenges von Methan und Äthan läßt sich nun leicht aus dem Verhältnis der bei der Verbrennung gewonnenen Werte für Wasser und Kohlensäure bestimmen, da das Verhältnis der Verbrennungsprodukte (Kohlensäure:Wasser) für Methan 44:36 oder 1.221 und für Äthan 88:54 oder 1.628 beträgt, so daß die Verhältniszahlen der Verbrennungsprodukte von Gemengen dieser beiden Kohlenwasserstoffe zwischen diesen beiden Grenzwerten liegen müssen. Hat man die Verhältniszahl durch die Analyse gefunden, so ergibt x in der Proportion $\frac{x}{b} = \frac{100}{a+b}$ den prozentualen Gehalt an Äthan und 100-x den entsprechenden Wert für Äthan. In der Proportion bedeutet a die bei der Verbrennung gefundene Verhältniszahl gegen den Wert für Äthan 1.221, b ist die entsprechende Differenz gegen den Wert für Äthan 1.628. Ferner ist a+b = 1.628 - 1.221 = 0.407. In unserem Falle betrug das Verhältnis der gefundenen Kohlensäure- und Wasser-Werte bei den beiden Analysen:

I. 0.3157 g CO₂:0.2035 g H₂O = 1.551. — II. 0.1047 g CO₂:0.0697 g H₂O = 1.5021.

Gemäß obiger Proportion ergeben sich die Prozentzahlen für Methan und Äthan:

$$\text{I. } x = \frac{100 (1.628 - 1.551)}{1.628 - 1.221} = \frac{100 \cdot 0.077}{0.407} = 18.9\% \text{ Methan.}$$

$$100 - x = 81.1\% \text{ Äthan.}$$

$$\text{II. } x = \frac{100 (1.628 - 1.502)}{0.407} = \frac{100 \cdot 0.127}{0.407} = 30.9\% \text{ Methan.}$$

$$100 - x = 69.1\% \text{ Äthan.}$$

Hieraus ersieht man, daß bei der Reaktion hauptsächlich der größere Komplex abgespalten wird, so daß auch die entstehende Base nicht aus einheitlichem Produkte bestehen kann (Gleichung (17.)).

Oxydation des Äthyl-methyl-chinolins.

12 g Base wurden in verd. Schwefelsäure gelöst und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nun wurde langsam durch einen Tropftrichter ein Gemenge aus 46 g konz. Schwefelsäure, 30 g Kaliumbichromat und 50 g Wasser zulaufen lassen. Das Kochen wurde fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe beim Alkalizusatz kein Öl mehr abschied. Alsdann wurde nach dem Fällen mit

Ammoniak vom Chromhydroxyd abfiltriert und die Lösung eingedampft. Nach dem Trocknen des Rückstandes bei 120° wurde im Soxhlet-Apparat erschöpfend mit absolutem Alkohol extrahiert. Der Alkohol wurde verdampft und der Rückstand mit verd. Schwefelsäure angesäuert, bis Fuchsin-Papier gerade entfärbt wurde. Es fiel ein rötlich gefärbter Körper aus, der, aus Wasser unter Tierkohle-Zusatz umkristallisiert, bei 244° schmolz.

0.1169 g Sbst.: 0.3021 g CO_2 , 0.0546 g H_2O . — 0.1217 g Sbst.: 0.3145 g CO_2 , 0.0556 g H_2O . — 0.0769 g Sbst.: 5.1 ccm N (15.5° , 749.5 mm). — 0.1393 g Sbst.: 9.2 ccm N (17° , 751 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 70.56, H 4.85, N 7.49, O 17.1.
Gef. » 70.48, 70.48, » 5.22, 5.11, » 7.60, 7.54, » 16.5, 16.87.

Nach der Analyse handelt es sich um eine der Methyl-chinolin-carbonsäuren, von denen die 2-Methyl-chinolin-4-carbonsäure nach Pfitzinger¹⁾ bei $241-242^{\circ}$ schmilzt. Diese Säure wurde dargestellt und schmolz bei 244° , der Misch-Schmelzpunkt mit der durch Abbau gewonnenen Säure lag bei 243° .

Hierdurch ist auch das Äthyl-methyl-chinolin, das aus Äthyl-methyl-keton-anil gewonnen wurde, als das 4-Äthyl-2-methyl-chinolin charakterisiert.

Spaltung des Äthyl-methyl-keton-*p*-tolils.

10 g Tolil wurden nach dem bekannten Verfahren gespalten, wobei ein hellgelbes Öl gewonnen wurde vom Sdp. $169-171^{\circ}$ (20 mm).

0.1265 g Sbst.: 0.3898 g CO_2 , 0.0983 g H_2O . — 0.1318 g Sbst.: 0.4039 g CO_2 , 0.0944 g H_2O . — 0.1068 g Sbst.: 7.15 ccm N (20.5° , 750.5 mm). — 0.1476 g Sbst.: 10.0 ccm N (23° , 751 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. C 84.26, H 8.17, N 7.57.
Gef. » 84.04, 84.20, » 8.02, 8.70, » 7.51, 7.50.

Das weinsaure Salz, aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt bei 173° .

Analog dem Spaltungsprodukt aus Äthyl-methyl-keton-anil entsteht hier das 4-Äthyl-2,6-dimethyl-chinolin (Gleichung (17.)).

¹⁾ J. pr. [2] 56, 283 (1897).