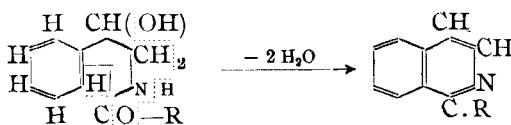


72. K. W. Rosenmund, Margarethe Nothnagel und Hermine Riesenfeldt: Über Versuche in der Isochinolin-Reihe und über eine Synthese des Papaverins.

(Eingegangen am 28. Dezember 1926.)

Seit den Versuchen von Pictet¹⁾, Decker²⁾ und ihren Mitarbeitern besitzen wir brauchbare Methoden, um Isochinolin-Verbindungen des Typus, dem eine Anzahl wichtiger Alkaloide angehört, darzustellen, und zwar besonders, seitdem die ω -Phenyl-äthylamine als Ausgangsmaterial bequemer zugänglich geworden sind³⁾. Nach den Verfahren von Pictet und Decker lassen sich jedoch nur Py-hydrierte Isochinoline bequem gewinnen; für die Darstellung von nicht hydrierten Isochinolin-Verbindungen fehlte es an leicht zugänglichen Vorprodukten, so daß ihre Gewinnung umständlich war. Pictet und Gams gelangten zu nicht hydrierten Isochinolinen, indem sie Acylverbindungen von Phenyl-äthanol-aminen mit Phosphorpentoxyd behandelten:



Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, diese Synthese durch Auffindung geeigneter Vorprodukte zu vereinfachen, und zunächst versucht, durch Verwendung bereits ungesättigter Verbindungen durch Wasser-Abspaltung gemäß folgendem Schema zum Ziele zu gelangen:



Die für diese Synthese erforderlichen ω -Phenyl-vinylamine, Ph.CH:CH.NH₂, sind unbekannt; denn trotz der Arbeit von Komppa⁴⁾, der das ω -Phenyl-vinylamin durch Reduktion des Nitro-styrols wenigstens in ätherischer Lösung erhalten haben will, ist es weder anderen Forschern noch uns gelungen, dasselbe herzustellen. Wir glauben auf Grund unserer Beobachtungen, daß das Phenyl-vinylamin nicht existenzfähig oder zum mindesten so empfindlich ist, daß es auch unter milden Reaktionsbedingungen schnell umgewandelt wird.

Es war aber zu erwarten, daß derartige ungesättigte Amine in acylierter Form beständiger seien, und daher wurden die Versuche zunächst dahin gerichtet, acyierte ω -Phenyl-vinylamine unter Umgehung der freien Base herzustellen und in diesen direkt den Ringschluß zu bewirken.

Durch Umsetzung von Brom-styrolen mit Phthalimid-kalium oder Benzamid bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und Verwendung von ge-

¹⁾ Pictet und Kay, B. **42**, 1973 [1909]; Pictet und Finkelstein, B. **42**, 1979 [1909]; Pictet und Gams, B. **42**, 2943 [1909], **43**, 2384 [1910].

²⁾ Decker und Kropp, B. **42**, 2075 [1909]; Decker und Becker, A. **395**, 342.

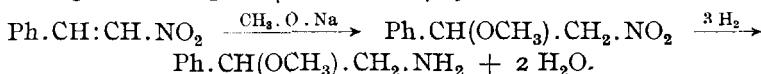
³⁾ Rosenmund, B. **43**, 306, 3421 [1910].

⁴⁾ Komppa, B. **26**, 677 [1893].

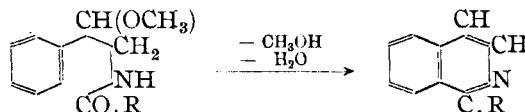
ringen Kupfer-Mengen als Katalysator gelang es uns, die gewünschten Verbindungen zu erhalten. Die Acylverbindungen des Phenyl-vinylamins, des Anisyl- und Piperonyl-vinylamins sind beständige, schön krystallisierende Verbindungen, die jedoch ebenso wie das ungeschützte Amin bei dem energischen Eingriff, der zum Ringschluß führen sollte, in unliebsamer Weise verändert wurden.

Auf der Suche nach geeigneten Kondensationsmitteln fanden wir schließlich im Aluminiumoxyd eine wasser-abspaltende Substanz von genügend milder Wirkung, deren allgemeine Verwendbarkeit für vorliegende Zwecke jedoch leider kaum in Betracht kommt, da die Wirkung sehr von der Beschaffenheit des Aluminiumoxyds abhängt und unter vielen Präparaten, die uns von früheren Versuchen zur Verfügung standen⁵⁾, nur einzelne wirksam waren. Trotz zahlreicher Bemühungen gelang es uns nicht, eine zuverlässige Vorschrift für die Bereitung eines brauchbaren Aluminiumoxyds aufzufinden, so daß wir in diesem Fall auf den Zufall angewiesen waren. Da infolgedessen an eine rationelle Weiterarbeit nicht zu denken war, schlugen wir einen anderen Weg ein.

Vor längerer Zeit hatte Rosenmund⁶⁾ eine Reaktion angegeben, die auf sehr bequemem Wege zu β -Alkoxy- β -phenyl-äthylaminen führt:



Falls die Acylverbindungen dieser Basen sich in ähnlicher Weise wie die Pictetschen Verbindungen mit Phosphorpentoxyd zu Isochinolinen kondensieren ließen:



stellten sie infolge ihrer bequemen und ergiebigen Darstellungsweise ein besonders geeignetes Material zur Gewinnung mannigfacher Isochinolin-Basen dar. Da unsere entsprechenden Versuche tatsächlich in der gewünschten Richtung verliefen, können wir im Nachfolgenden über die Darstellung des 1-Phenyl-isochinolins, des 1-Phenyl-6,7-dimethoxy-isochinolins und des Papaverins berichten.

Vorstehende Arbeit ist auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf referiert worden, gleichzeitig mit einer Arbeit von Mannich, der mit den gleichen Mitteln und auf demselben Wege zum Ziel gelangte. Mannich verwendet als Kondensationsmittel Phosphoroxychlorid, was, wie wir feststellen konnten, die Ausbeute günstig beeinflußt.

Beschreibung der Versuche.

N-Phthalyl- ω -phenyl-vinylamin (*N*-Styryl-phthalimid),
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{C}_6\text{H}_4$.

5 g Phthalimid-kalium wurden mit 5 g Kupferbromür oder einer Spur Kupferbronze sehr fein verrieben und mit 10 g ω -Brom-styrol ver-

⁵⁾ Rosenmund und Joithe, B. 58, 2054 [1925].

⁶⁾ Rosenmund, B. 46, 1034 [1913].

setzt. Das Ganze wurde im geschlossenen Rohr 6 Stdn. im Ölbad auf 195° erhitzt. Das Reaktionsprodukt sah braun aus; es wurde mit Methylalkohol behandelt, abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Um unverändertes Phthalimid-kalium zu entfernen, wurde es mit verd. Kalilauge verrieben. Der nun verbleibende Rückstand wurde getrocknet und mit Benzol ausgekocht. Die gelbe benzolische Lösung wurde auf 1/5 eingedampft; beim Erkalten schied sich ein gelber, schön krystallisierender Körper vom Schmp. 188—189° ab. Die Ausbeute betrug 5 g = 60.37% der Theorie.

0.1473 g Sbst.: 0.3906 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.0937 g Sbst.: 4.5 ccm N (23°, 762 mm).

C₁₆H₁₁O₂N. Ber. C 72.29, H 4.42, N 5.62. Gef. C 72.34, H 4.45, N 5.55.

Beim mehrtägigen Stehen mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig lagert sich HBr an die Doppelbindung an. Das weiß gefärbte Reaktionsprodukt wurde aus einem Gemisch von Petroläther und Benzol umkrystallisiert; es schmolz unter lebhafter Bromwasserstoff-Entwicklung bei 107—108°.

0.2132 g Sbst.: 0.1212 g AgBr. — C₁₆H₁₂O₂NBr. Ber. Br 24.2. Gef. Br 24.92.

Bei längerem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt verliert die Substanz den gesamten angelagerten Bromwasserstoff und liefert das Ausgangsmaterial Phthalyl-phenyl-vinylamin zurück.

Verseifung des *N*-Styryl-phthalimids zur *N*-Styryl-phthalamidsäure, C₆H₅.CH:CH.NH.CO.C₆H₄.COOH.

5 g Styryl-phthalimid wurden in Alkohol gelöst und 11 ccm alkohol. Kalilauge (5 ccm KOH = 1.15 ccm n/1-HCl) zugegeben; das Ganze wurde einige Tage bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Als nach Tagen noch keine Entfärbung der gelben Lösung eingetreten war, wurden nochmals 11 ccm Kalilauge zugesetzt und stehen gelassen. Nach Zusatz von 5 ccm n/1-Salzsäure wurde der Alkohol abdestilliert und dann stärker sauer gemacht. Die entstandene Säure fiel als gelber, krystallinischer Körper aus; sie wurde zur Reinigung in Soda gelöst, mit Säure wieder ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 169°.

0.1591 g Sbst.: 0.4188 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.1837 g Sbst.: 8.3 ccm N (20°, 755 mm).

C₁₆H₁₃O₃N. Ber. C 71.91, H 4.9, N 5.24. Gef. C 71.81, H 5.13, N 5.23.

Versuche, unter Abspaltung des Phthalylrestes das ungesättigte Amin zu gewinnen, führten nicht zu dem erhofften Ergebnis.

N-Benzoyl- ω -phenyl-vinylamin (*N*-Styryl-benzamid), C₆H₅.CH:CH.NH.CO.C₆H₅.

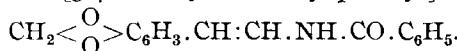
8 g Benzamid wurden mit 3—4 g scharf getrocknetem Kaliumcarbonat und einer Spur Kupferacetat sehr fein verrieben und nach Zugabe von 12 g ω -Brom-styryl in 60 ccm *p*-Cymol gelöst. Es wurde 10 Stdn. im Ölbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, mit wenig Äther nachgewaschen und mehrmals mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht und heiß filtriert, um unverändertes Benzamid zu entfernen. Das noch unreine Reaktionsprodukt wurde aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert und stellte dann einen schwach gelb gefärbten, in kleinen Blättchen krystallisierenden Körper dar. Der Schmelzpunkt lag bei 174—175°, entgegen den Angaben in der oben erwähnten Arbeit von Komppa,

der den Schmelzpunkt des benzoxylierten ω -Phenyl-vinylamins mit 161° angibt.

0.1355 g Sbst.: 0.3994 g CO₂, 0.0701 g H₂O. — 0.1475 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 758 mm).

C₁₅H₁₃ON. Ber. C 80.42, H 5.87, N 6.28. Gef. C 80.72, H 5.97, N 6.5.

N-Benzoyl- ω -[3.4-methylendioxy-phenyl]-vinylamin,

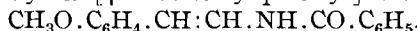


4 g 3.4-Methylendioxy- ω -brom-styryl, 2 g Benzamid, 2 g scharf getrocknetes Kaliumcarbonat und eine Spur Kupferacetat wurden sehr fein verrieben und in *p*-Cymol als Lösungsmittel 10 Stdn. im Ölbad gekocht. Die Verarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in derselben Weise wie im vorigen Versuch. Der Schmelzpunkt lag bei 159°.

0.1624 g Sbst.: 0.4283 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.1791 g Sbst.: 8 ccm N (19°, 756 mm).

C₁₆H₁₃O₂N. Ber. C 71.91, H 4.9, N 5.24. Gef. C 71.95, H 4.82, N 5.19.

N-Benzoyl- ω -[4-methoxy-phenyl]-vinylamin,



8.4 g *p*-Methoxy- ω -brom-styrol, 5 g Benzamid, 2–3 g scharf getrocknetes Kaliumcarbonat und eine Spur Kupferacetat wurden in 50 ccm *p*-Cymol 10 Stdn. im Ölbad zum Sieden erhitzt. Die Verarbeitung geschah in der oben beschriebenen Weise. Der erhaltene Körper war schwach gelb gefärbt und krystallinisch; er schmolz bei 169°.

0.1746 g Sbst.: 0.4867 g CO₂, 0.0941 g H₂O. — 0.1572 g Sbst.: 7.2 ccm N (17°, 758 mm).

C₁₆H₁₅O₂N. Ber. C 75.92, H 5.98, N 5.53. Gef. C 76.05, H 6.03, N 5.38.

Kondensation zum α -Phenyl-isochinolin.

Nachdem es in zahlreichen Versuchen nicht gelungen war, mit den üblichen Kondensationsmitteln vom Benzoyl-phenyl-vinylamin zum Phenyl-isochinolin zu gelangen, glückte dies in allerdings nicht immer reproduzierbarer Weise mit Hilfe von Aluminiumoxyd-Kahlbaum.

0.5 g *N*-Styryl-benzamid wurden in 40 ccm Dekalin gelöst und zu der im Ölbad siedenden Lösung in mehreren Portionen bei 400° getrocknetes Aluminiumoxyd — im ganzen 10 g — zugegeben. Man ließ ungefähr 6–7 Stdn. sieden, dann wurde die Lösung heiß vom Aluminiumoxyd abfiltriert, das Filtrat zunächst mit 5-proz. Salzsäure ausgeschüttelt und die salzaure Lösung alkalisch gemacht. Es trat sofort eine milchige Trübung ein, die sich allmählich zu einem Niederschlag verdichtete. Dann wurde das Dekalin nochmals mit 12–15-proz. Salzsäure ausgeschüttelt; es schieden sich dabei nur ganz unwesentliche Mengen ab.

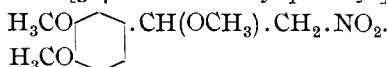
Eine Probe der salzauren Lösung wurde mit Kalium-wismut-jodid behandelt und gab den für Alkaloide charakteristischen Niederschlag.

Der erhaltene basische Körper war rein weiß und krystallisierte in kleinen Blättchen; sein Schmelzpunkt lag bei 94°. Die ätherische Lösung der Base, mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure versetzt, gab sofort einen gelben Niederschlag des Pikrats vom Schmp. 164°.

0.156 g Sbst.: 0.5002 g CO₂, 0.0823 g H₂O. — 0.0573 g Sbst.: 3.48 ccm N (17°, 715 mm).

C₁₅H₁₁N. Ber. C 87.76, H 5.404, N 6.828. Gef. C 87.47, H 5.904, N 6.72.

α -Methyläther des α -[3.4-Dimethoxy-phenyl]- ω -nitro-äthanols,



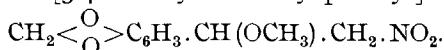
Das zur Darstellung dieses Körpers erforderliche Dimethoxy-nitrostyrol vom Schmp. 140° wurde nach der Vorschrift von Rosenmund⁷⁾ dargestellt und durch Krystallisation aus Aceton gereinigt. Die Verbindung selbst ist von Rosenmund⁸⁾ schon früher in unreinem Zustand hergestellt und direkt weiter verarbeitet worden.

Folgende Vorschrift liefert in kürzester Zeit den reinen Körper in guter Ausbeute: 18 g Dimethoxy-nitro-styrol, das entweder feinst gepulvert oder durch rasche Krystallisation unter Bewegung klein-krystallinisch sein muß, werden in 100 ccm absol. Methylalkohol bei etwa 15° mit einer auf Zimmer-Temperatur abgekühlten Lösung von 2.5 g Natrium in 30 ccm Methylalkohol versetzt. Durch Röhren und Zerdrücken etwa vorhandener Krystallaggregate sorgt man für möglichst schnelle Lösung des Dimethoxy-nitrostyrols. Sollte nach spätestens 5 Min. nicht alles gelöst sein, so dekantiert man vom Bodensatz ab, säuert sofort mit Eisessig an, wobei die gelbbraune Lösung hellgelb wird, und kühlst im Eis-Kochsalz-Gemisch auf -15° ab. Nach 1 Stde. wird der ausgeschiedene, hellgelb gefärbte Krystallbrei, der den α -Methyläther des α -[Dimethoxy-phenyl]- ω -nitro-äthanols fast rein enthält, abfiltriert und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 14–15 g. Die Substanz schmilzt bei 106° .

0.1641 g Sbst.: 0.3290 g CO_2 , 0.0922 g H_2O . — 0.1728 g Sbst.: 9 ccm N (22° , 758 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$. Ber. C 54.74, H 6.27, N 5.81. Gef. C 54.68, H 6.82, N 6.01.

α -Methyläther des α -[3.4-Methylendioxy-phenyl]- ω -nitro-äthanols,

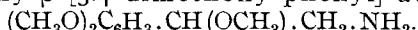


Diese Verbindung wurde analog der vorstehenden aus 3.4-Methylen-dioxy- ω -nitro-styrol dargestellt. Hellgelbe Krystalle vom Schmp. 62° .

0.1743 g Sbst.: 0.3418 g CO_2 , 0.0796 g H_2O . — 0.1862 g Sbst.: 9.7 ccm N (19° , 762 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 53.31, H 4.92, N 6.22. Gef. C 53.48, H 5.11, N 6.10.

β -Methoxy- β -[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylamin,



Diese Verbindung ist bereits früher von Rosenmund⁷⁾ beschrieben worden. Sie wurde nach folgender, verbesserter Methode gewonnen: 10 g α -[3.4-Dimethoxy-phenyl]- β -nitro-äthanol-methyläther werden in 100 ccm Methylalkohol suspendiert und unter Zugabe von 50-proz. Essigsäure mit 800 g Natrium-amalgam (2.7% Na) reduziert. Hierbei verfährt man derart, daß das Amalgam unter Turbinieren in Portionen von 50 g mit der jeweils erforderlichen Menge Essigsäure eingetragen und das Gefäß von außen mit Eiswasser gekühlt wird. Nach beendeter Reduktion fügt man die zur Bindung des Natriums erforderliche Menge Salzsäure hinzu und destilliert die Flüssigkeit im Vakuum bis zur Salz-Ausscheidung ab. Durch Zusatz von Wasser bringt man die Salze in Lösung und äthert die saure Flüssigkeit zur Entfernung nicht basischer Stoffe mehrmals aus.

⁷⁾ Rosenmund, B. 43, 3415 [1910].

⁸⁾ Rosenmund, B. 46, 1048 [1913].

Für die Gewinnung des freien Amins wurden mehrere, wie oben behandelte Reduktionsansätze vereinigt, die Lösung mittels starker Kalilauge alkalisch gemacht und die in Wasser ziemlich leicht lösliche Base im Hagemannschen Extraktionsapparat 6 Stdn. mit Äther ausgezogen. Die Äther-Lösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther verdampft und das zurückbleibende, stark basisch riechende Amin im Vakuum destilliert. Sdp.₁₃ 170°. Das Amin ist mit Wasser mischbar, in starker Kalilauge dagegen schwerer löslich.

Das Chlorhydrat zeigt den Schmp. 185°. Die Benzoylverbindung schmilzt bei 124°; sie kann aus verd. Methylalkohol leicht umkristallisiert werden.

Analyse der Benzoylverbindung: 0.1085 g Sbst.: 0.2722 g CO₂, 0.0638 g H₂O. — 0.1676 g Sbst.: 6.6 ccm N (16°, 758 mm).

C₁₈H₂₁O₄N. Ber. C 68.53, H 6.72, N 4.44. Gef. C 68.42, H 6.59, N 4.64.

β -Methoxy- β -[3.4-methylendioxy-phenyl]-äthylamin,

$$\text{H}_2\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH(OCH}_3\text{)} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$$

Die Base wird in analoger Weise aus der entsprechenden Nitroverbindung gewonnen. Ihr Chlorhydrat (aus Chloroform-Äther krystallisiert) schmilzt bei 162°.

0.1491 g Sbst.: 6.46 ccm $n/10$ -AgNO₃. — 6.070 mg Sbst.: 0.33 ccm N (22°, 716 mm). — 20.795 mg Sbst.: 39.345 mg CO₂, 11.810 mg H₂O.

C₁₀H₁₄O₃NCI. Ber. C 51.82, H 6.09, N 6.05, Cl 15.31. Gef. C 51.60, H 6.35, N 5.91, Cl 15.36.

1-Phenyl-6.7-dimethoxy-isochinolin.

Eine Lösung von 2 g N-Benzoyl- β -methoxy- β -[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylamin in siedendem Toluol wird unter Rühren mit der 3-fachen Menge Phosphorpenoxyd etwa 8—10 Min. zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel abgegossen und der harzartige Rückstand, in dem die Ringbase als Phosphat enthalten ist, mit verd. Salzsäure ausgezogen. Aus der gereinigten, salzauren Lösung fällen Alkalien die Base in Form von Flocken aus. Sie wird in Äther aufgenommen, durch mehrmaliges Umfällen gereinigt und dann in das bei 250° schmelzende Pikrat übergeführt.

0.1125 g Sbst.: 0.2296 g CO₂, 0.0376 g H₂O. — 0.1036 g Sbst.: 10.2 ccm N (18°, 760 mm).

C₂₃H₁₈O₉N₄. Ber. C 55.87, H 3.67, N 11.34. Gef. C 55.66, H 3.74, N 11.55.

Papaverin.

β -Methoxy- β -[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylamin wird durch Behandeln mit Homoveratrumsäure-chlorid, das nach den Angaben von Pictet dargestellt wurde, in das Säure-amid (CH₃O)₂C₆H₃.CH(OCH₃).CH₂.NH.CO.CH₂.C₆H₃(OCH₃)₂ übergeführt. Dieses schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Benzol oder Alkohol bei 147—148°. 2 g dieser Verbindung werden in 50 ccm Toluol gelöst und bei Siede-Temperatur eine Suspension von 5 g Phosphorpenoxyd in Toluol hinzugegeben und 4—5 Min. kräftig gerührt. Dann läßt man erkalten, gießt das Toluol von dem harzigen Rückstand ab und behandelt diesen mit ganz verdünnter Salzsäure in der Kälte, bis das Harz feinpulverig geworden ist. Die saure Lösung wird abfiltriert, einmal ausgeäthert und durch Zusatz von Kalilauge ein basisches Öl ausgefällt, das durch mehrmaliges Lösen in Säure und Wiederausfällen gereinigt.

wird. Es erstarrt innerhalb von 2–3 Tagen zu feinen, schwach gefärbten Nadeln, die abgesaugt, getrocknet und aus Chloroform-Petroläther krystallisiert werden. Ausbeute: 0.13 g. Nach mehrfachem Umlösen zeigt die Verbindung den erwarteten Schmp. 146.5–147° des Papaverins. Das Pikrat schmolz bei 182–183°; die Mischprobe mit dem Pikrat des natürlichen Papaverins gab keinerlei Depression.

Die Reaktion ist also, wie auf Grund der Pictetschen Versuche erwartet werden konnte, verlaufen; allerdings läßt die Ausbeute zu wünschen übrig. Unsere Absicht, diese durch Studium der Kondensationsreaktion zu verbessern, wurde aufgegeben, nachdem uns bekannt wurde, daß C. Mannich gleichzeitig dieselbe Reaktion bearbeitet und im Phosphoroxychlorid ein geeigneteres Kondensationsmittel aufgefunden hat.

73. M. Wyler: Zur Kenntnis der Chinoline.

[Aus d. Betriebs-Laboratorium d. British Dyestuffs Corporation Limited, Manchester.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1926.)

Eine Arbeit im Dezember-Heft 1926 der „Berichte“ über *p*-Methoxy-chinolin¹⁾ veranlaßt mich zur Veröffentlichung folgender Beobachtungen²⁾: Zur Reindarstellung von Chinolinen eignen sich in vorzüglicher Weise ihre Chlorzink-Doppelsalze von der allgemeinen Formel: (Base, HCl)₂, ZnCl₂, welche aus Wasser leicht bis zu konstantem Schmelzpunkt umkrystallisiert werden können. In üblicher Weise werden dann aus den Doppelsalzen die Basen durch Alkali und Dampf-Destillation isoliert. Einen anderen Weg bietet die trockne Destillation der Chlorzink-Doppelsalze; hierbei resultieren in hoher Ausbeute und Reinheit die salzsauren Salze der Basen. Auf die eine oder andere Art erhielt ich 2,8-Dimethyl-chinolin, das in der Literatur als Öl figuriert, in Form großer weißer Krystalle vom Schmp. 27°. Bei der trocknen Destillation des 2-Methyl-chinolin-Chlorzink-Doppelsalzes unter stark verminderter Druck resultierte einige Male³⁾ ein vom salzsauren Chinaldin' vom Schmp. 221°, verschiedenes Salz vom Schmp. 165°, aus welchem eine Base vom Schmp. 94.5° abgeschieden wurde. Diese ist chlor-haltig und stellte sich als ein Monochlor-chinaldin heraus:

Ber. Cl 20.9, Mol.-Gew. 177.5. Gef. Cl 19.7, Mol.-Gew. (Campher-Methode) 180.

Das Pikrat schmilzt bei 213–214° und enthält 56.0 % Pikrinsäure; ber. für C₁₀H₈NCl, C₆H₂(NO₂)₃.OH 56.3 %.

Für die Erlaubnis zur Publikation bin ich der British Dyestuffs Corporation zu Dank verpflichtet.

¹⁾ E. Maschmann, B. 59, 2825 [1926]. ²⁾ Zum Patent angemeldet.

³⁾ Die genauen Bedingungen konnte ich noch nicht festlegen.