

krystallisiren aus wässriger oder alkoholischer Lösung farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 168° C. liefert.

Ber. für	$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J}$ $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	Gefunden
C	47.21	46.90 pCt.
H	6.55	6.62 »
J	41.64	41.94 »
N	4.60	— »

Durch Destillation des Jodids mit concentrirter Kalilauge wird Jodmethyl abgespalten und das Dimethyl-Propylphenylamin vom Siedepunkt 230 C. unverändert wieder erhalten.

Diese letzten Versuche waren namentlich in der Absicht angestellt, nachzuweisen, dass bei der Alkyllirung der im Benzolkern bromirten tertiären Basen (diese Berichte XVI, 915) das neu eingeführte Alkyl direkt an die Stelle des Bromatoms in den Benzolkern tritt, und dass dabei keinerlei Umlagerung stattfindet. Die Wiederbildung des dimethylirten Propylphenylamins aus dem Jodmethyl-Additionsprodukt scheint in der That die direkte Substitution des Broms durch Propyl zu beweisen. Auf die Besprechung ähnlicher Reactionen behalten wir uns vor in Kürze zurückzukommen.

Freiburg i./Br., Mai 1884.

### 323. Ad. Claus und P. Stegelitz: Zur Kenntniss der aus den Additionsprodukten des Chinolins mit Halogenalkyl entstehenden Basen.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 27. Mai.)

In Verfolgung meiner früher in verschiedenen Aufsätzen mitgetheilten Untersuchungen über diese eigenthümlichen Verbindungen<sup>1)</sup> musste es von grosser Wichtigkeit erscheinen, das Verhalten derselben gegen nascirenden Wasserstoff zu studiren, da immerhin zu hoffen war, auf dem Wege dieser Reaction über die noch nicht sicher entschiedene Frage nach der Constitution dieser Basen Aufschluss zu erhalten, wenigstens zu erfahren, in wieweit dieselben noch mit dem Chinolin in der Fähigkeit, Wasserstoff zu addiren, übereinstimmen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1277.

Da, wie früher mit aller Sicherheit nachgewiesen ist, die halogenwasserstoffsauren Salze der alkylierten Chinoline mit den Halogenalkyl-Additionsprodukten des Chinolins identisch sind, so konnten die letzteren direkt für die Reaktion verwendet werden, ohne dass es nöthig war, die so leicht veränderlichen Basen erst abzuscheiden. — Wir haben für unsere Versuche das früher<sup>1)</sup> beschriebene Chinolinäthylbromid verwendet, und dasselbe sowohl in saurer Lösung (Zink resp. Zinn und Salzsäure), wie in alkalischer (Natriumamalgam) der Reduktion unterworfen: Im Wesentlichen ist der Verlauf der Reaktion in beiden Fällen der gleiche, nur ist hervorzuheben, dass bei der Einwirkung von Natriumamalgam durch das entstehende, freie Aetznatron unvermeidlich eine beträchtliche Menge der dadurch in Freiheit gesetzten Base verharzt wird. Wie bei der Hydrogenisirung des Chinolins entstehen zwei neue Basen, von denen die eine mit Wasserdämpfen flüchtig ist, während die zweite nicht mit übergerissen wird. Offenbar ist die erstere identisch mit der von Wischnegradsky aus dem Tetrahydrochinolin durch Verseifung des Aethyljodidadditionsproduktes erhaltenen Verbindung<sup>2)</sup>, welche er als Aethyltetrahydrochinolin bezeichnet hat; wir ziehen es vor, dieselbe Trihydroäthylchinolin zu nennen, weil sie ihrer Zusammensetzung nach:

Chinolin + 3H + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ist, oder Tetrahydroäthylchinolin, weil sie durch Addition von 4 Wasserstoffatomen zu äthylirtem Chinolin entsteht.

Das Trihydroäthylchinolin wird bei der Destillation mit Wasserdampf, wenn man die zuerst übergehenden, gelbbraun gefärbten Theile eliminirt, direkt als ein vollkommen farbloses Oel rein erhalten, das aus der Suspension in Wasser am besten durch Ausschütteln mit Aether gewonnen wird. Bei der Destillation für sich scheint es theilweise Zersetzung zu erleiden, doch geht der grösste Theil desselben zwischen 254—258° C. über. Wischnegradsky hat den Siedepunkt zu 255° angegeben.

Die Base ist in Wasser so gut wie unlöslich, wird dagegen von Alkohol, Aether u. s. w. mit Leichtigkeit aufgenommen; auch in einem Ueberschuss von Mineralsäuren löst sie sich leicht auf unter Bildung von Salzen, die bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnten<sup>3)</sup>. Das salzsaure Salz ist ausgezeichnet durch die Fähigkeit, leicht zu dissociiren, so dass die salzsaure Lösung desselben beim Eindampfen auf dem Wasserbade oder beim Eindunsten über Kalk im Exsiccator

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1277.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 2400.

<sup>3)</sup> Es stimmt dieses mit den Angaben von Hoffmann und Königs über das homologe methylierte Derivat des Tetrahydrochinolins (diese Berichte XVI, 732) überein.

immer bald einen Theil der Base wieder als Oel ausscheidet: Damit hängt es auch zusammen, dass man bei der Darstellung aus Chinolin — Aethylbromid durch Einwirkung von Salzsäure und Zink, wenn lange genug mit der gehörigen Menge Zink gekocht wird, die Base zum grössten Theil in freiem Zustand erhält: Es ist das Salz eben nur bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure beständig.

Wir haben bis jetzt hauptsächlich das Platindoppelsalz näher untersucht. Man erhält dasselbe am besten so, dass man die Base in wenig concentrirter Salzsäure löst, einige Tropfen einer concentrirten Platinchloridlösung hinzufügt, von dem entstandenen schmutziggelben Niederschlag abfiltrirt und zu dem Filtrat von Neuem (aber nicht zu viel) Platinchloridlösung zusetzt: Nach kurzer Zeit krystallisirt dann das Doppelsalz in prachtvollen, goldgelben Blättchen aus. Hat man zuviel Platinchlorid zugegeben, so erhält man eine rothe, unkrystallinische Ausscheidung, die aber ihrer Zusammensetzung nach mit den gelben Krystallen übereinstimmt. Das Salz ist in verdünnter Salzsäure, sowie in heissem Wasser löslich, lässt sich aber nicht aus diesen Mitteln umkrystallisiren: Die Krystalle verlieren beim Erhitzen auf  $110^{\circ}$  nichts an Gewicht, enthalten also kein Krystallwasser; bei etwa  $160^{\circ}$  fangen sie unter Zersetzung an zu schmelzen.

Bei den Analysen wurden die folgenden Resultate erhalten:

Berechnet für die Formel (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> (C <sub>2</sub> .H <sub>5</sub> )N.HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>		Gefunden
C	36.02	36.36 pCt.
H	4.36	4.38 »
N	3.82	4.13 »
Pt	26.74	26.71 »
Cl	29.06	28.86 »

Auch ein Cadmiumdoppelsalz haben wir in Form von dünnen, leicht zerbrechlichen Kryställchen erhalten, dessen Analyse einen Gehalt von 18.97 pCt. Cd ergab, während die Formel



19.38 pCt. Cd verlangt. — Das Salz, das kein Krystallwasser enthält, schmilzt schon bei  $105^{\circ}$  C. und scheidet sich daher aus heissen, concentrirten Lösungen gern in Form von Oeltröpfchen aus, die dann allmählich krystallinisch erstarren.

Mit Quecksilberchlorid bildet das salzsaure Trihydroäthylchinolin ebenfalls ein schön krystallisirendes Salz von analoger Zusammensetzung: dieses schmilzt bei  $65^{\circ}$  C. und zeigt deshalb gleichfalls grosse Neigung aus heissen und concentrirten Lösungen ölförmig auszufallen.

Mit Jodmethyl verbindet sich das Trihydroäthylchinolin sehr leicht; die gemischte ätherische Lösung beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden schöne, lange, in der Regel schwach

gelb gefärbte Krystalle abzuschneiden, die nach dem Kochen der wässrigen Lösung mit Thierkohle, beim Umkrystallisiren vollständig farblos erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt wurde zu  $179^{\circ}$  C. (uncorr.) gefunden, und die Jodbestimmung ergab: 42.02 pCt. Jod, während die Formel  $C_9H_{10}(C_2H_5)N \cdot CH_3J$  41.92 pCt. Jod verlangt.

Dieses quaternäre Ammoniumjodid wird durch Kalilauge nicht verändert, liefert aber beim Behandeln mit Silberoxyd eine in Wasser leicht lösliche, krystallisirende Base, die in Aether unlöslich ist und mit Jodwasserstoffsäure ein mit dem oben beschriebenen Additionsprodukt identisches Salz bildet. (Schmp. gefunden  $178^{\circ}$  C.)

Aus der durch Verseifen mit Silberoxyd erhaltenen Ammoniumbase wurde das Platindoppelsalz in kleinen, verfilzten, hellgelben Nadelchen erhalten, welches gegen  $215^{\circ}$  C. zu schmelzen beginnt und bei der Platinbestimmung 25.65 pCt. Pt finden liess. Die Formel  $(C_9H_{10}(C_2H_5)N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$  verlangt 25.76 pCt. Pt.

Was die aus dem Chinolinäthylbromid durch reducirende Mittel entstehende, nicht flüchtige Base anbetrifft, so wird dieselbe aus der ätherischen Lösung als ein dickflüssiges, zähes, fast farbloses Oel erhalten, das beim Erwärmen vollkommen dünnflüssig und durchsichtig wird. In verdünnten Säuren löst sich die Base leicht auf, und die Lösungen färben sich an der Luft schnell roth oder blau, ohne dass sie ein krystallisirendes Salz beim Eindunsten hinterlassen. Durch Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit ätherischer Oxalsäurelösung entsteht zwar zunächst eine weisse Trübung, die sich aber schnell zu braunen Oeltröpfchen zusammensetzt: die salzsaure Lösung scheidet auf Zusatz von Kaliumbichromat ein rothes Salz aus, das jedoch beim Abfiltriren schnell unter vollständiger Zersetzung in eine dunkelgrüne bis schwarzbraune Masse übergeht. Beim Behandeln der ätherischen Lösung der Base mit trockenem Salzsäuregas entsteht ein dichter, weisser, flockiger Niederschlag, der durch schnelles Absaugen als amorphes Pulver vom Schmelzpunkt  $140^{\circ}$  C. erhalten werden kann; aber auch dieses Salz ist so hygroskopisch, dass es sofort wieder zu einer braunen harzigen Masse zerfliesst.

Unter diesen Umständen sahen wir uns genöthigt, auf die analytische Untersuchung der freien Base<sup>1)</sup> sowohl wie auch ihrer ein-

<sup>1)</sup> Wegen der zähflüssigen Consistenz musste es von vorn herein schwierig erscheinen, die Substanz vollkommen analysenrein zu erhalten und so haben denn auch die von uns ausgeführten Verbrennungen, trotzdem das Material mit allen Vorsichtsmaassregeln aus ätherischer Lösung im Platinschiffchen getrocknet wurde, keine gut stimmenden Resultate geliefert. Gefunden wurde z. B. 81.92 pCt. C und 8.26 pCt. H, während für eine Formel  $(C_9H_7N + H + C_2H_5)_n$ , wie sie sich wohl aus den früheren Untersuchungen Wischnegradsky's über das feste Reduktionsprodukt des Chinolins vermuthen liesse, 83.02 pCt. C und 8.18 pCt. H verlangt werden.

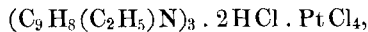
fachen Salze zu verzichten und dieselbe auf das Platindoppelsalz zu beschränken.

Das Platindoppelsalz fällt aus der wässrigen salzsauren Lösung als ein hellrother, pulverförmiger Niederschlag aus, der unter der Flüssigkeit schnell eine dunklere Farbe annimmt, nach dem Trocknen über Schwefelsäure aber wieder als hellrothes Pulver erscheint. Da wir bei den Platinbestimmungen des so erhaltenen Salzes immer uns anfangs auffallende Resultate erhielten, so vermutheten wir, dass dasselbe keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge verschieden saurer Salze sein möchte und haben dann das Platindoppelsalz unter den verschiedensten Umständen, theils aus alkoholischer, theils aus ätherischer, theils aus alkoholisch-ätherischer Lösung, bald unter Zusatz von viel, bald von wenig, bald von gar keiner Salzsäure dargestellt, aber immer die nämliche Verbindung mit einem Plattingehalt von 22 pCt. erhalten.

Bei der Analyse wurden gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	
C	44.36	—	—	—	pCt.
H	5.08	—	—	—	»
N	5.56	—	—	—	»
Pt	22.01	22.50	21.93	21.67	»
Cl	23.33	—	—	—	»

Diese Zahlen stimmen nicht im Entferntesten mit der a priori vermutheten Formel eines Hydrodiäthylidichinolins überein, führen dagegen zu einem Salz von der folgenden Zusammensetzung



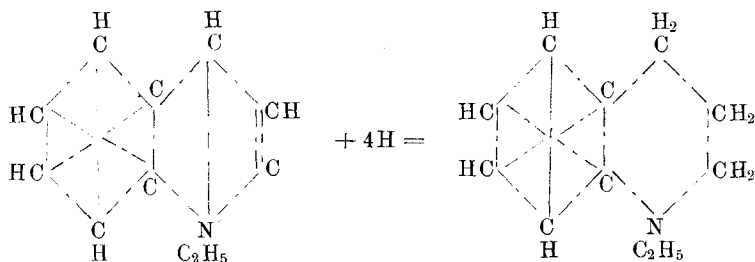
welche verlangt:

C	44.59 pCt.
H	4.62 »
N	4.73 »
Pt	22.07 »
Cl	23.99 »

und es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass die vorliegende Base ein Condensationsprodukt aus drei Molekülen Aethylchinolin, unter Addition von sechs Atomen Wasserstoff gebildet, ist, welches aber nur als zweiwerthige Base funktioniert. Demnach liegt die Vermuthung nahe, dass auch das als Hydrodichinolin bezeichnete, nicht flüchtige Additionsprodukt von Wasserstoff und Chinolin die analoge Constitution besitzt, also als ein zweisäuriges hydrirtes Trichinolin aufzufassen sein dürfte. Darauf bezügliche Versuche haben wir augenblicklich in Angriff genommen.

Nach der früher von mir in Gemeinschaft mit Glyckherr gemachten Beobachtung (diese Berichte XVI, 1285), dass bei der Oxydation der alkylirten Chinoline nicht mehr, wie beim Chinolin selbst, der stickstofffreie Ring, sondern im Gegentheil der sogenannte Pyridinring der Oxydation anheimfällt, und dass so Derivate der Orthoamidobenzoësäure entstehen, — musste es von Interesse sein, auch die alkylirten Hydrochinoline der Oxydation mit übermangansaurem Kali zu unterwerfen. Vorläufige Versuche, die wir namentlich mit der oben beschriebenen nicht flüchtigen Base ausgeführt haben, haben jedoch noch zu keinem positiven Resultate geführt. Nur Oxalsäure konnte bis jetzt mit Sicherheit als ein Produkt der Oxydation constatirt werden; die Versuche werden jedoch fortgesetzt und namentlich auf die benzylirten Verbindungen ausgedehnt, bei denen am sichersten Aufschluss über das Schicksal des substituirten Alkylrestes zu erwarten ist. —

Für die Frage nach der Constitution der alkylirten Chinolinbasen dürfte der oben beschriebene Verlauf des Hydrirungsprocesses nicht so entscheidend sein wie man anfangs erwarten zu können glaubte, denn auch mit der Auffassung dieser Basen als Ammoniumhydroxyde würde sich schliesslich die Bildung einer tertiären Aminbase von der Zusammensetzung des Tetrahydroäthylchinolin erklären lassen, freilich nur unter der für ein Ammoniumhydroxyd recht eigenthümlichen Annahme, dass derselben seine Hydroxylgruppe durch nascirenden Wasserstoff unter Bildung von Wasser entzogen würde! — Einfacher und jedenfalls natürlicher stellt sich die Erklärung des Vorganges mit Zugrundelegung der mir auch heute noch am gerechtfertigtesten erscheinenden Auffassung des Aethylchinolins nach dem Schema:



Freiburg, Mai 1884.