

sehen worden war. Das Methenylamidoxim ist identisch mit dem von W. Lossen und P. Schifferdecker¹⁾ bereits im Jahre 1873 beschriebenen, durch Einwirkung von Blausäure auf Hydroxylamin erhaltenen Isuretine. Nur kommt dem Isuretine nach unserer Untersuchung nicht die von W. Lossen und P. Schifferdecker vorläufig angenommene

Formel: $\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH(OH)} \\ \searrow \text{NH} \end{array}$, sondern die Formel: $\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{N(OH)} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$ zu. Das

Isuretine ist nach der Vorschrift der genannten Forscher im hiesigen Laboratorium bereitet worden. Es werden daselbst zur Zeit Versuche angestellt, um seine Zugehörigkeit zu den Amidoximen durch Umwandlung desselben in gemischte Azoxime weiter nachzuweisen.

Das Benzenylamidoxim ist durch eine ausserordentliche Reactionsfähigkeit ausgezeichnet. Dasselbe scheint auch mit Aldehyden und Ketonen zu reagiren. Wir werden daher die Einwirkung des Benzenylamidoxims auf diese Körperklassen ebenfalls in den Kreis unserer Untersuchung ziehen. Hr. E. Nordmann wird demnächst über das Aethenylamidoxim, Hr. Peter Knudsen über das Phenyläthenylamidoxim berichten.

406. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber Chinaldinbasen²⁾.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. März von Hrn. Doebner.)

Nebenprodukte des Chinaldins.

In unserer Mittheilung über die Darstellung des Chinaldins aus Anilin, Aldehyd und Salzsäure³⁾ haben wir darauf hingewiesen, dass der bei dieser Reaktion gebildete Wasserstoff zu Reduktionswirkungen verbraucht werde, die in den Nebenprodukten zu Tage treten. Diese Nebenprodukte sind vorzugsweise Monoäthylanilin (Sdp. 205⁰) und Tetrahydrochinaldin (Sdp. 246—248⁰). Das Monoäthylanilin, welches durch die Analyse identificirt wurde (gefunden 79.22 pCt. Kohlenstoff, 9.04 pCt. Wasserstoff, 12.01 pCt. Stickstoff; berechnet 79.33 pCt. Kohlenstoff, 9.09 pCt. Wasserstoff, 11.57 pCt. Stickstoff), ist das Resultat der Reduktion des Aldehyds zu Aethylalkohol, welcher unter Mitwirkung der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXVI, 295.

²⁾ Frühere Mittheilungen: Diese Berichte XIV, 2812; XV, 3075; XVI, 1664, 2464, 2471; XVII, 938.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2465.

Salzsäure das Anilin äthylirt. Das Tetrahydrochinaldin, welches durch eine partielle Reduktion des Chinaldins entstanden ist, wurde in Form seiner Nitrosoverbindung, durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid und seine sonstigen Eigenschaften nachgewiesen. In kleineren Mengen entstehen noch höher siedende Substanzen von komplexerer Zusammensetzung. Die vollständige Trennung des Chinaldins und der analogen Basen von diesen Nebenprodukten geschieht am besten durch Kochen der stark verdünnten salzsauren Lösung der Rohbase mit Natriumnitrit, wodurch die Beimengungen in Form von Nitrosoverbindungen u. s. w. abgeschieden werden oder durch Kochen der Rohbase mit Chromsäurelösung, welche die Nebenprodukte oxydirt, das Chinaldin dagegen in das beständige Chromat verwandelt.

Noch seien einige Bemerkungen über die von uns (l. c.) erwähnten Zwischenprodukte der Chinaldinverbindung hinzugefügt. Lässt man die Mischung von Anilin, Paraldehyd und roher concentrirter Salzsäure, anstatt sie zu erwärmen, unter Abkühlung längere Zeit in Berührung, so scheidet Alkali aus der Lösung des Produktes nur minimale Mengen Chinaldin aus, vielmehr einen flockigen festen Niederschlag, welche ein Gemenge amorpher Basen ist. Diese feste Basen sind sehr wahrscheinlich das primäre Produkt der Reaktion zwischen Anilin, Aldehyd und Salzsäure, welches, wenn die Mischung sofort erwärmt wird, im Entstehungsmoment schon bei der Temperatur des Wasserbades in Chinaldin übergeht. Lässt man dagegen die Mischung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so ist dann behufs Umwandlung des primären Produktes in Chinaldin eine höhere Temperatur erforderlich. Dasselbe Gemenge fester Basen wird sofort erhalten, wenn eine wässrige Lösung von Anilin, Paraldehyd und Salzsäure erwärmt wird. Für die Bildung des Chinaldins hingegen ist die Abwesenheit von Wasser Vorbedingung. Wir beabsichtigen nicht, die Untersuchung dieser amorphen als Zwischenprodukte fungirenden Basen, welche für uns nur ein sekundäres Interesse besitzen, weiter zu verfolgen.

Zur Charakteristik des Chinaldins sind ferner noch die Produkte der Einwirkung der Salpetersäure und Schwefelsäure untersucht worden, hauptsächlich, um festzustellen, ob die Substitution im Benzolrest oder im Pyridinrest des Chinaldins stattfindet. Der Versuch hat ergeben, dass die Nitrogruppe ausschliesslich in den Benzolrest, und zwar in die Ortho- und Metastellung zum Stickstoff, eintritt.

Nitrochinaldine und Amidochinaldine.

Beim Erwärmen des Chinaldins mit concentrirter Salpetersäure entsteht, wie wir früher nachwiesen, Nitrochinaldinsäure.¹⁾ Behufs Darstellung

¹⁾ Diese Berichte XV, 3076.

der Nitrochinaldine wurden 100 g Chinaldin in der äquivalenten Menge concentrirter Salpetersäure gelöst und die Lösung allmählich in ein Gemisch von 600 g rauchender Salpetersäure und 600 g englischer Schwefelsäure eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei auf etwa 50—60°. Nach viertelstündigem Stehen wird sie in Wasser gegossen und etwa $\frac{2}{3}$ der Säuren mit Soda neutralisirt, die gelbe Lösung sodann vom abgeschiedenen Harz filtrirt und nun mit Natronlauge fraktionirt gefällt. Von zwei etwa gleichen Fraktionen besteht die erste fast ausschliesslich aus einem höher schmelzenden Nitrochinaldin, welchem eine harzige Materie, sowie eine kleine Menge eines niedriger schmelzenden Nitrochinaldins beigemischt ist. Diese erste Fraktion wird durch Lösen in Salzsäure, Abfiltriren vom ausgeschiedenen Harz und Wiederfällen mit Natronlauge gereinigt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird das bei 137° schmelzende Nitrochinaldin in langen Nadeln rein erhalten, während die isomere Verbindung in Lösung bleibt. Die zweite Fraktion besteht ausschliesslich aus einem bei 82° schmelzenden Nitrochinaldin, welches durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht im Zustande der Reinheit gewonnen wird. Der bei 137° schmelzende Körper ist Ortho-nitrochinaldin, da er nach Versuchen von Hrn. Claus, über welche derselbe später berichten wird, auch durch Einwirkung von Aldehyd auf Orthonitranilin entsteht. Die isomere Verbindung (Schmp. 82°) ist Metanitrochinaldin, denn sie wurde von Hrn. Claus aus Metanitranilin und Aldehyd gewonnen. Die Ausbeute aus 100 g Chinaldin betrug 46 g Orthonitrochinaldin und 73 g Metanitrochinaldin.

Ortho-nitrochinaldin, $\overset{\circ}{\text{N}}\text{O}_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}$,

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 137°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. In verdünnten Mineralsäuren löst es sich auf und wird durch Alkalien wieder gefällt.

Die Analyse ergab:

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|---|----------|---------|
| | für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ | I. | II. |
| C | 63.83 | 63.52 | — pCt. |
| H | 4.26 | 4.31 | — » |
| N | 14.89 | — | 15.09 » |

Das Chlorhydrat krystallisirt aus salzsäurehaltigem Alkohol in grossen glasglänzenden Prismen, die sich an der Luft trüben und durch Wasser sofort unter Abscheidung der Base zersetzt werden.

| | Ber. f. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2, \text{HCl}$ | Gefunden |
|----|---|------------|
| Cl | 15.81 | 15.49 pCt. |

Das Platinsalz fällt sofort in mikroskopischen Krystallen aus, wenn eine salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt wird. Es ist selbst in heisser concentrirter Salzsäure schwierig löslich und krystallisirt aus letzterer in kleinen Nadeln.

| | |
|--|------------|
| Ber. f. $(C_{10}H_8N_2O_2, HCl)_2PtCl_4$ | Gefunden |
| Pt 24.76 | 24.72 pCt. |

Orthoamidochinaldin, $NH_2C_{10}H_8N$.

Die Reduktion des Orthonitrochinaldins geschieht durch allmähliches Eintragen seiner Lösung in concentrirter Salzsäure in ein Gemisch von Zinn und concentrirter Salzsäure, wobei die Temperatur unter 50° erhalten wird. Allmählich scheidet sich das krystallinische Zinndoppelsalz des Amidochinaldins ab. Dasselbe wird in Wasser gelöst, mit überschüssiger Natronlauge die Base abgeschieden und mit Dampf abdestillirt. Dieselbe geht als farbloses Oel über, welches beim Abkühlen grösstentheils krystallinisch erstarrt. Die von dem flüssig gebliebenen Theil durch Absaugen getrennten Krystalle werden durch Krystallisiren aus hoch siedendem Petroleumäther gereinigt. Aus dem an der Luft sich bald braun färbenden Oel lässt sich noch eine weitere Quantität der krystallisirenden Verbindung durch Darstellung des salzsauren Salzes und Zersetzen desselben mit Ammoniak gewinnen.

Orthoamidochinaldin ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Ligroin. Aus letzterem krystallisirt es in centimeterlangen, klinorhombischen Prismen. In Wasser ist es schwer löslich; bei 56° schmilzt es und erleidet bei höherer Temperatur eine theilweise Zersetzung.

| | |
|----------------------------|--------------|
| Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$ | Gefunden |
| | I. II. |
| C 75.95 | 75.97 — pCt. |
| H 6.33 | 6.54 — » |
| N 17.72 | — 17.84 » |

Das Chlorhydrat $C_{10}H_{10}N_2, HCl$ wird aus der alkoholischen Lösung der Base durch concentrirte Salzsäure als dicker, gelber Niederschlag gefällt. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in goldgelben Nadeln, welche sich in Wasser mit gelber Farbe lösen.

| | |
|-------------------------------|------------|
| Ber. f. $C_{10}H_{10}N_2, Cl$ | Gefunden |
| Cl 18.25 | 18.07 pCt. |

Das Platinsalz ist ein gelber Niederschlag, der sich beim Stehen, rascher beim Erwärmen, zersetzt.

Metanitrochinaldin, $\overset{m}{\text{NO}}_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}$.

Das Metanitrochinaldin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 82° und unterscheidet sich vom Orthonitrochinaldin namentlich durch seine weit grössere Löslichkeit in verdünntem Alkohol. In Wasser ist es schwer, in Aether leicht löslich. Aus den Lösungen fällt es meist ölig aus und erstarrt erst nach längerer Zeit. Mit den Wasserdämpfen ist es flüchtig und löst sich leicht in Säuren.

| Ber. f. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ | | Gefunden | | |
|---|-------|----------|-------|------|
| | | I. | II. | |
| C | 63.83 | 63.51 | — | pCt. |
| H | 4.29 | 4.39 | — | » |
| N | 14.89 | — | 15.08 | » |

Das Chlorhydrat krystallisirt aus salzsäurehaltigem Alkohol in Prismen, ist in Wasser leicht, ohne Zerlegung, löslich.

| Ber. f. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2, \text{HCl}$ | | Gefunden |
|---|-------|------------|
| Cl | 15.81 | 15.74 pCt. |

Das Platinsalz krystallisirt beim Versetzen der alkoholischen salzsauren Lösung des Nitrochinaldins in warzenförmigen Krystallaggregaten, beim langsamen Verdunsten in Nadeln.

| Ber. f. $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ | | Gefunden |
|--|-------|------------|
| Pt | 24.76 | 25.05 pCt. |

Metaamidochinaldin, $\overset{m}{\text{NH}}_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}$.

Die Reduktion des Metanitrochinaldins durch Zinn und concentrirte Salzsäure erfolgt sehr glatt bei gewöhnlicher Temperatur und das Zinn-doppelsalz des Amidochinaldins scheidet sich in langen Nadeln aus. Aus der wässerigen Lösung desselben wird die freie Base isolirt durch Zusatz überschüssiger concentrirter Natronlauge und Auskochen des abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlages mit heissem Wasser. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung krystallisirt die Base in breiten Blättchen oder Nadeln, die durch Krystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle farblos erhalten werden. Das Metaamidochinaldin löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Benzol, schwer in Aether, leichter in Ligroin. Die trockene Base hat einen grünlich schillernden Glanz, die ätherische Lösung zeigt blaugrüne Fluorescenz. Aus Wasser krystallisirt sie mit einem Molekül Wasser, welches bei 100° entweicht, unter Schmelzen der Base. Wasserfrei schmilzt sie bei $104\text{--}105^\circ$.

| Berechnet | | Gefunden | | |
|---|-------|----------|-------|-------|
| für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | | I. | II. | III. |
| H_2O | 10.23 | 10.51 | — | — |
| C | 68.18 | — | 68.08 | — |
| H | 6.82 | — | 7.08 | — |
| N | 15.91 | — | — | 16.22 |

Die wasserfreie Substanz ergab:

| | |
|----------------------------|------------|
| Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$ | Gefunden |
| N · 17.72 | 17.75 pCt. |

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{10}N_2, HCl$, wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholisch-ätherische Lösung der Base oder leichter durch Versetzen ihrer alkoholischen Lösung mit der berechneten Menge concentrirter Salzsäure erhalten. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in zinnoberrothen gekrümmten Nadeln und löst sich in Wasser mit gelbrother Farbe, ähnlich der Chromsäure.

| | |
|---------------------------------|------------|
| Ber. für $C_{10}H_{10}N_2, HCl$ | Gefunden |
| Cl 18.25 | 18.15 pCt. |

Chinaldinsulfosäuren.

Bei Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Chinaldin entstehen drei isomere Monosulfosäuren, deren relative Menge je nach der angewandten Temperatur variiert. Die als Hauptprodukt auftretende Sulfosäure bezeichnen wir als β -Chinaldinsulfosäure. In geringerer Menge entsteht die Orthochinaldinsulfosäure, in noch kleinerer Quantität die Parachinaldinsulfosäure. Sehr wahrscheinlich tritt auch die Sulfogruppe ausschliesslich in den Benzolrest des Chinaldins ein.

Die Sulfurirung, deren Ausführung hinsichtlich der angewandten Temperatur und der Menge der Schwefelsäure vielfache Variationen gestattet, kann nach folgendem Verfahren geschehen:

1 Theil Chinaldin wird in 10 Theilen rauchender Schwefelsäure gelöst und einige Stunden im Wasserbad erwärmt, bis eine herausgenommene Probe kein Chinaldin mehr enthält. Die Flüssigkeit wird sodann in die etwa vierfache Menge Wasser gegossen und mit Soda annähernd neutralisirt, so zwar, dass das Natriumsulfat noch in Lösung bleibt. Die schwer lösliche β -Sulfosäure wird hierdurch ausgefällt. Dieselbe wird abfiltrirt, das Filtrat mit Soda gesättigt und das ausgeschiedene Natriumsulfat abgesaugt. Durch Eindampfen der Lösung und Abfiltriren des sich noch abscheidenden Natriumsulfats werden schliesslich sehr concentrirte Lösungen der Natronsalze der Orthosulfosäure und Parasulfosäure erhalten. Bei Zusatz von Schwefelsäure scheidet sich die gesammte Orthosulfosäure neben etwas Parasäure aus, während die letztere grösstentheils in der Mutterlauge bleibt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser werden die Säuren rein erhalten. Die Sulfurirung des Chinaldins bei einer Temperatur von 100° ergab eine Ausbeute von etwa $\frac{2}{3}$ der β -Sulfosäure, fast $\frac{1}{3}$ der Orthosulfosäure und sehr wenig Parasulfosäure. Bei etwa 130° hingegen entsteht die β -Sulfosäure in weitaus überwiegender Menge.

Die β -Chinaldinsulfosäure, $(\text{HSO}_3)\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}$,

ist charakterisirt durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser. Leichter löst sie sich in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in diamantglänzenden Krystallen, welche dem monoklinen System angehören und prismatisch ausgebildet sind ¹⁾.

Analyse:

| | Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NSO}_3$ | Gefunden |
|---|--|------------|
| C | 53.81 | 54.07 pCt. |
| H | 4.01 | 4.55 » |

Die Salze krystallisiren meist. Das Baryumsalz und Silbersalz sind schwer löslich. Das Natrium- und Kaliumsalz sind in Wasser leicht löslich, letzteres indess in überschüssiger Kalilauge schwer löslich. Die Constitution dieser β -Sulfosäure ist bisher noch nicht mit Sicherheit erwiesen, indess ist die Vermuthung begründet, dass sie die Sulfogruppe in dem Benzolrest des Chinaldins und zwar, wie die entsprechende Sulfosäure des Chinolins, in der Metastellung enthält. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie das später beschriebene β -Oxychinaldin (Schmp. 232—234°).

Orthochinaldinsulfosäure, $(\text{H}\overset{\circ}{\text{S}}\text{O}_3)\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}$.

Diese Säure ist in kaltem Wasser löslicher als die β -Sulfosäure; heisses Wasser löst sie leicht. Sie krystallisirt in langen, flachen Prismen des triklinen Systems.

| | Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NSO}_3$ | Gefunden |
|---|--|------------|
| C | 53.81 | 54.68 pCt. |
| H | 4.04 | 4.68 » |

Das Kaliumsalz dieser Säure ist ebenfalls in überschüssiger Kalilauge sehr schwer löslich, das Natriumsalz leicht löslich. Beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt die Säure Orthooxychinaldin (Schmp. 74°), sie enthält mithin die Sulfogruppe im Benzolrest des Chinaldins in der Orthostellung zum Stickstoff.

Die Parachinaldinsulfosäure, $(\text{H}\overset{\text{p}}{\text{S}}\text{O}_3)\text{C}_{10}\text{H}_8\text{C}$,

ist gegenüber den beiden isomeren Säuren gekennzeichnet durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser. Beim Sulfuriren des Chinaldins tritt sie nur in sehr untergeordneter Menge auf und befindet sich in den letzten Mutterlaugen. Weit zweckmässiger hingegen wird sie dargestellt durch Erwärmen von Sulfanilsäure mit Paraldehyd und Salzsäure, entsprechend der Gleichung:



Zu ihrer Darstellung wurden 100 g Sulfanilsäure, 80 g Paraldehyd und 100 g rohe Salzsäure zwei Stunden im Wasserbad erhitzt.

¹⁾ Vergl. K. Haushofer, Zeitschr. für Krystallographie VIII, 393.

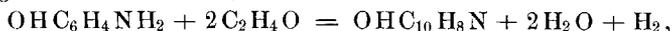
Die braune Flüssigkeit wird, um die Salzsäure zu entfernen, eingedampft. Beim längeren Stehen krystallisiert die Parachinaldinsulfosäure, welche von braunen, syrupförmigen Nebenprodukten durch Digestion mit Alkohol und von beigemengter Sulfanilsäure leicht durch mehrmaliges Krystallisiren aus wenig heißem Wasser getrennt werden kann. Sie bildet kleine, in heißem Wasser sehr leicht lösliche Krystalle des monoklinen Systems. Charakteristisch ist ihre Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden. Die Analyse ergab:

| | |
|---------------------------|------------|
| Ber. für $C_{10}H_9NSO_3$ | Gefunden |
| C 53.81 | 53.94 pCt. |
| H 4.04 | 4.19 » |

Mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, bildet die Säure Paraoxychinaldin (Schmp. 213°).

Oxychinaldine.

Von den verschiedenen, von der Theorie angedeuteten Methoden zur Darstellung von Hydroxyderivaten des Chinaldins wurden zwei mit Erfolg zur Anwendung gebracht, nämlich einerseits ihre Synthese aus Amidophenolen mittelst Aldehyd und Salzsäure nach der Gleichung:

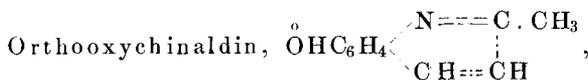


andererseits aus den Chinaldinsulfosäuren durch Schmelzen mit Aetzkali nach der Gleichung:



Weniger gut ausführbar ist ihre Darstellung aus den Amidochinaldinen.

Die aus Orthoamidophenol und Paramidophenol dargestellten Oxychinaldine sind identisch mit den aus der Ortho- und Parachinaldinsulfosäure erhaltenen Oxychinaldinen. Die Darstellung des Metaoxychinaldins aus Metaamidophenol ist noch nicht mit Erfolg ausgeführt. Die Oxychinaldine tragen gleichzeitig die Kennzeichen von Phenolen und Aminen an sich und erweisen sich gleich dem Chinaldin sehr reaktionsfähig.



wird aus Orthoamidophenol nach folgendem Verfahren gewonnen: 200 g *o*-Amidophenolchlorhydrat, 200 g Paraldehyd und 150 g rohe concentrirte Salzsäure werden einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die dunkel gefärbte Masse wird mit Wasser verdünnt, filtrirt, die Lösung mit Natriumcarbonat gesättigt und durch einen lebhaften Wasserdampfstrom das *o*-Oxychinaldin überdestillirt. Dasselbe er-

starrt alsbald zu einer weissen Krystallmasse. Die Ausbeute beträgt etwa 24 pCt. der Theorie. Orthooxychinaldin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prismatischen, farblosen Krystallen, schmilzt bei 74° C. und siedet bei $266\text{--}267^{\circ}$ C., sublimirt indess theilweise schon bei 100° . Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig, es besitzt, namentlich in Dampfform, einen ausgesprochen phenolartigen Geruch. In Wasser ist es schwer löslich, leicht löst es sich in Benzol, Aether, sowie in heissem Alkohol. Die Analyse bestätigt die Formel $C_{10}H_9NO$.

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-----------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 75.47 | 75.35 | — pCt. |
| H | 5.66 | 6.11 | — » |
| N | 8.80 | — | 8.77 » |

Orthooxychinaldin bildet sowohl mit Basen als mit Säuren Salze. In kohlen sauren Alkalien ist es unlöslich, in verdünnten Aetzalkalien löst es sich farblos auf und wird durch Kohlensäure aus der Lösung gefällt. Das salzsaure, salpetersaure und schwefelsaure Salz sind in Wasser leicht löslich. Chromsäure bildet kein beständiges Salz, sondern wirkt energisch oxydirend ein.

Das Platinsalz $(C_{10}H_9NO, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ wird aus der Lösung des Chlorhydrats durch Platinchlorid gefällt. Es krystallisirt aus heissem Wasser in büschelförmig gruppirten hellgelben Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich. Es enthält der Analyse zufolge 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 100° nicht entweichen.

| für $(C_{10}H_9NO, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ | Berechnet | Gefunden | | |
|--|-----------|----------|-------|------------|
| | Pt | I. | II. | III. |
| | 25.52 | 25.69 | 25.48 | 25.95 pCt. |

Das Orthooxychinaldin wird auch aus der oben beschriebenen Orthochinaldinsulfosäure (1 Theil) durch Schmelzen mit (5 Theilen) Kalihydrat gewonnen. Die Schmelze nimmt hierbei eine tief schwarze Färbung an. Dieselbe wird mit Wasser aufgenommen, in welchem sich alles bis auf einen geringen Rückstand löst, die filtrirte Flüssigkeit sodann mit Schwefelsäure angesäuert und von der schwefligen Säure durch Erhitzen befreit. Aus der filtrirten Lösung wird durch Natriumcarbonat das *o*-Oxychinaldin gefällt und sofort durch Aether aufgenommen. Aus dem Aetherrückstand wird es durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. Das auf diesem Wege gewonnene Oxychinaldin erwies sich durch Schmelzpunkt (74°) und seine sonstigen Eigenschaften als durchaus identisch mit *o*-Oxychinaldin. Die Analyse des Platinsalzes bestätigte überdiess die Identität (gefunden 25.11 pCt. Pt, berechnet 25.52 pCt.).

Tetrahydro-*o*-oxychinaldin, $\overset{O}{\text{O}}HC_{10}H_{12}N$, durch Reduktion des *o*-Oxychinaldins mit Zinn und Salzsäure erhalten, stellt eine bei

278—282° siedende Flüssigkeit dar, deren Analyse folgende Zahlen lieferte:

| | Ber. für $C_{10}H_{13}NO$ | Gefunden |
|---|---------------------------|------------|
| C | 73.62 | 74.06 pCt. |
| H | 7.97 | 7.52 » |

In die Hydroxylgruppe des *o*-Oxychinaldins lassen sich sowohl Säureradikale als Alkoholradikale einführen. Von Benzoylchlorid und Acetylchlorid wird es energisch unter Bildung der Benzoyl- und Acetylverbindung affeirt. Näher untersucht wurde das *o*-Methoxylchinaldin, welches durch Behandlung des *o*-Oxychinaldins mit Jodmethyl dargestellt werden kann, zweckmässiger indess aus *o*-Anisidin, $CH_3OC_6H_4NH_2$, mittelst Aldehyd und Salzsäure erzeugt wird.

o-Methoxylchinaldin, $(CH_3O)C_{10}H_8N$. Zur Darstellung dieser Base wird eine Mischung von 2 Theilen *o*-Anisidin, 4 Theilen roher Salzsäure und 3 Theilen Paraldehyd einige Stunden im Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt, bis der Aldehyd verschwunden ist. Das Produkt wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und durch Natronlauge die Rohbase abgeschieden. Dieselbe wird mit Aether aufgenommen und destillirt. Zur Trennung des unveränderten Anisidins wird die Base aus wenig heissem Benzol krystallisirt. Während das Anisidin im erkalteten Benzol gelöst bleibt, scheidet sich das *o*-Methoxylchinaldin in prachtvollen farblosen Krystallen aus. Durch zweimaliges Krystallisiren aus Benzol gereinigt schmilzt es bei 125°, siedet unzersetzt bei 282°. Sein Dampf reizt in charakteristischer Weise zum Niesen. In Wasser ist die Base schwer löslich, leicht wird sie von Alkohol und Aether, sowie von heissem Benzol aufgenommen.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

| | Ber. für $C_{11}H_{11}NO$ | Gefunden | |
|---|---------------------------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 76.30 | 76.44 | — pCt. |
| H | 6.35 | 6.91 | — » |
| N | 8.09 | — | 8.73 » |

Das Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat der Base sind leicht löslich in Wasser. Das chromsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, orangerothern Nadeln.

Das Platinsalz $(C_{11}H_{11}NO, HCl)_2PtCl_4$ bildet schwer lösliche gelbe Nadeln.

| | Berechnet | Gefunden | |
|----|-----------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| Pt | 25.79 | 25.85 | 25.56 pCt. |

Tetrahydro-*o*-methoxylchinaldin, $(CH_3O)C_{10}H_{12}N$, aus dem *o*-Methoxylchinaldin durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure gewonnen, ist eine farblose, bald dunkelnde Flüssigkeit, welche bei 270°

unzersetzt siedet. In Wasser ist die Base schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. In den Lösungen ihrer Salze erzeugt Eisenchlorid eine fuchsinrothe Färbung. Als sekundäre Base liefert sie eine Nitrosoverbindung.

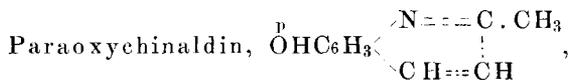
Das Chlorhydrat $\text{CH}_3\text{OC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}, \text{HCl}$ ist ein krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver, welches bei etwa 150° in sternförmigen Krystallen sublimirt. Seine Analyse ergab:

| | Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}, \text{HCl}$ | Gefunden |
|---|--|------------|
| C | 61.83 | 61.92 pCt. |
| H | 7.49 | 7.77 » |

Durch Erwärmen mit Jodmethyl bei 100° wird die Hydrobase in eine tertiäre Base, das Methylderivat $(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_3)$, übergeführt. Die methylirte Hydrobase ist ein farbloses, bei $260-262^\circ$ siedendes Oel, ihr Chlorhydrat bildet leicht lösliche Krystalle; beim Erwärmen mit Benzotrichlorid und Chlorzink liefert die Base einen grünen Farbstoff.

Ihr Platinsalz $(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, gelbe sternförmig gruppirte Nadeln, wurde analysirt.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Pt | 24.62 | 24.66 pCt. |



wird in derselben Weise wie das Orthooxychinaldin aus Paraamidophenol, Aldehyd und Salzsäure, sowie aus Parachinaldinsulfosäure durch Schmelzen mit Kalihydrat gewonnen. Die Ausbeute bei der Darstellung aus Paraamidophenol ist weniger günstig als bei der Orthoverbindung. Das Paraoxychinaldin ist in seinen Eigenschaften von der Orthoverbindung sehr wesentlich verschieden. Mit den Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig, dagegen lässt es sich unter sehr geringer Zersetzung trocken destilliren und auf diesem Wege reinigen. Durch mehrmaliges Krystallisiren aus heissem Wasser wird es schliesslich im Zustande der völligen Reinheit erhalten. Es bildet farblose spießartige Krystalle vom Schmelzpunkt 213° . In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, Alkohol und Aether lösen es leicht. Die Löslichkeit in heissem Wasser unterscheidet es prägnant von den isomeren Oxychinaldinen.

Die Analyse gab die der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$ entsprechenden Zahlen:

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-----------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 75.47 | 75.67 | — pCt. |
| H | 5.66 | 5.96 | — » |
| N | 8.80 | — | 8.68 » |

In Säuren sowie in Alkalien löst sich das Paraoxychinaldin farblos auf.

Das Platinsalz $(C_{10}H_9NO, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ wird aus der Lösung des Chlorhydrats durch Platinchlorid allmählich in sternförmigen gelben Nadeln gefällt. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welche es bei 100^0 abgiebt.

| | Berechnet | Gefunden. | |
|------------------|--|-----------|---------|
| | für $(C_{10}H_9NO, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ | I. | II. |
| H ₂ O | 4.71 | 4.04 | — pCt. |
| Pt | 25.52 | — | 25.38 » |

β -Oxychinaldin, $OH C_{10}H_8N$.

Mit diesem Namen bezeichnen wir bis zur endgültigen Feststellung seiner Constitution das aus der schwer löslichen, monoklinen β -Chinaldinsulfosäure durch Schmelzen mit der fünffachen Menge Kalihydrat gewonnene Oxychinaldin. Behufs Isolirung desselben wird die fast schwarze Schmelze in Wasser gelöst, sodann werden durch partielle Neutralisation mit Schwefelsäure amorphe Nebenprodukte gefällt, welche durch Filtriren getrennt werden. Die Lösung wird hierauf mit Schwefelsäure übersättigt, behufs Verjagung der schwefligen Säure zum Sieden erhitzt und die filtrirte Flüssigkeit mit Natriumcarbonat neutralisirt. Das β -Oxychinaldin scheidet sich in unreinem Zustande ab, wird mit Aether aufgenommen und der Aetherrückstand destillirt. Der Körper erstarrt beim Erkalten krystallinisch und wird durch Krystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten. Das β -Oxychinaldin bildet farblose, silberglänzende Blättchen, beginnt bei etwa 220^0 zu erweichen, schmilzt vollständig bei $232-234^0$. Es destillirt unter geringer Zersetzung. In Wasser ist es auch bei Siedetemperatur fast unlöslich, in kaltem Alkohol ist es schwer, in heissem leichter löslich, Aether nimmt es leicht auf.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

| | |
|------------------------|-----------|
| Ber. für $C_{10}H_9NO$ | Gefunden |
| N 8.80 | 8.60 pCt. |

Die Kohlenstoffbestimmungen lieferten auffallender Weise stets etwas zu hohe Zahlen.

Die mit Säuren gebildeten Salze des β -Oxychinaldins sind gelb und krystallisiren sehr gut. Von besonderer Schönheit sind das Chlorhydrat und Sulfat. Dieselben krystallisiren aus heissem Wasser in langen, citronengelben Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_9NO, HCl + 2H_2O$, gab, lufttrocken analysirt, folgende Zahlen:

| | |
|-----------|------------|
| Berechnet | Gefunden |
| Cl 14.90 | 14.74 pCt. |

Es enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche es beim Trocknen über Schwefelsäure verliert.

Platinchlorid fällt aus der Lösung des Chlorhydrats ein citronengelbes, aus kleinen Nadeln bestehendes Platinsalz, $(C_{10}H_9NO, HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$, welches sein Krystallwasser bei 100^0 nicht abgiebt.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Pt | 25.52 | 26.12 pCt. |

In verdünnten kaustischen Alkalien löst sich das β -Oxychinaldin auf, hingegen ist es in kohlen-sauren Alkalien unlöslich.

Die Vermuthung, dass in dem β -Oxychinaldin die Metaverbindung vorliegt, konnte seither noch nicht durch den Versuch bestätigt werden, da, wie bereits erwähnt, die Darstellung des Metaoxychinaldins aus Metaamidophenol bisher nicht gelang. Von dem von Knorr¹⁾ kürzlich dargestellten γ -Oxychinaldin, welches die Hydroxylgruppe in der Pyridinhälfte enthält, ist es, wie wir uns durch den Vergleich überzeugt haben, verschieden.

Um die allgemeine Anwendbarkeit der Aldehydreaktion auf die verschiedensten Amine der aromatischen Reihe noch weiter zu illustriren, sind noch die Chinaldinbasen aus dem krystallisirten, von A. W. Hofmann²⁾ beschriebenen Cumidin, sowie aus den beiden Naphtylaminen dargestellt worden.

Trimethylchinaldin, $(CH_3)_3C_{10}H_6N$.

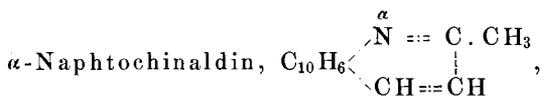
Zur Darstellung dieser Base wird das krystallisirte Cumidin (Schmp. 63^0) mit Paraldehyd (gleiche Theile) und roher Salzsäure (zwei Theile) bei $100-110^0$ einige Stunden digerirt und das Produkt durch Behandlung mit salpetriger Säure vom Cumidin befreit. Das Trimethylchinaldin wird schliesslich durch Vermittelung seines schön krystallisirenden sauren, chromsauren Salzes rein erhalten. Es bildet ein chinaldinartig riechendes Oel vom Siedepunkt $297-300^0$, welches bei einer Temperatur von etwa $+20^0$ zu einer Krystallmasse erstarrt. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es bildet ein schwer lösliches Platinsalz.

Das Chromat, $(C_{13}H_{15}N, HCl)_2 Cr_2O_7H_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, goldgelben Nadeln.

| | Berechnet | Gefunden |
|-----------|-----------|------------|
| Cr_2O_3 | 25.96 | 26.36 pCt. |

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2593.

²⁾ Diese Berichte XV, 2895.



wird durch mehrstündige Digestion von α -Naphtylamin (1 Theil), Paraldehyd (1 Theil) und roher Salzsäure (2 Theile) bei 100 bis 110° gewonnen. Nach beendigter Reaktion wird die Mischung mit Wasser aufgenommen und aus der filtrirten Lösung durch Alkali das Naphtochinaldin abgeschieden, welches mittelst salpetriger Säure gereinigt wird. Die Base ist eine schwere Flüssigkeit von einem an Chinaldin erinnernden Geruch, welche über 300° siedet.

Die Analyse ergab:

| Berechnet für $C_{14}H_{11}N$ | | Gefunden |
|-------------------------------|------|-----------|
| N | 7.26 | 7.18 pCt. |

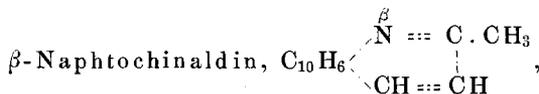
Das Chlorhydrat, Nitrat und Sulfat sind im Wasser leicht löslich, die Lösungen zeigen in starker Verdünnung blaue Fluorescenz.

Das Platinsalz, $(C_{14}H_{11}N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in concentrischen Nadeln und verliert bei 100° zwei Moleküle Krystallwasser.

| Berechnet | | Gefunden |
|--|-------|-----------|
| für $(C_{14}H_{11}N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ | | |
| H ₂ O | 4.32 | 4.24 pCt. |
| Pt | 23.39 | 23.00 » |

Das Chromat, $(C_{14}H_{11}N)_2Cr_2O_7 \cdot H_2O$, krystallisirt aus viel heissem Wasser in gelben Krystallen; beim Erhitzen auf 100° erleidet es eine theilweise Zersetzung.

| Berechnet | | Gefunden |
|--------------------------------|-------|------------|
| Cr ₂ O ₃ | 25.29 | 25.85 pCt. |



wird auf gleiche Weise wie die isomere Verbindung aus β -Naphtylamin gewonnen. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen, farblosen Nadeln, schmilzt bei 82° und siedet unzersetzt über 300° Wasser löst es wenig, leicht dagegen Alkohol und Aether.

Die Analyse ergab:

| Berechnet für $C_{14}H_{11}N$ | | Gefunden |
|-------------------------------|-------|--------------|
| C | 87.04 | 86.87 — pCt. |
| H | 5.70 | 5.60 — » |
| N | 7.26 | — 7.16 » |

Das Platinsalz, $(C_{14}H_{11}N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, gelbe, schwer lösliche Nadeln darstellend, verliert bei 100° 2 Molekül Krystallwasser.

| | Berechnet | Gefunden |
|------------------|-----------|-----------|
| H ₂ O | 4.32 | 4.17 pCt. |
| Pt | 23.39 | 23.20 » |

Das Chromat, $(C_{14}H_{11}N)_2Cr_2O_7H_2$, welches kleine gelbe, auch in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln bildet, wird bei 100^o theilweise zersetzt.

| | Berechnet | Gefunden |
|--------------------------------|-----------|------------|
| Cr ₂ O ₃ | 25.29 | 25.54 pCt. |

Hrn. Dr. Kinkelin, welcher uns bei diesen Untersuchungen auf das erfolgreichste unterstützte, sind wir zu bestem Danke verpflichtet.

407. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber die Homologen des Chinaldins.

(Vorgetragen in der Sitzung am 14. Juli von Hrn. Doebner.)

In einer unserer letzten Mittheilungen¹⁾ haben wir Versuche angedeutet, die dem Chinaldin homologen Alkylchinoline durch Einwirkung der dem Acetaldehyd homologen Aldehyde auf Anilin darzustellen. Diese damals noch unvollendeten Versuche sind inzwischen in grösserem Umfang ausgeführt worden. Es war bei denselben von Anfang an der in der citirten Abhandlung bereits entwickelte Gedanke für uns leitend, dass für die Erzeugung von Alkylchinolinen, welche Alkylgruppen im Pyridinrest des Chinolins enthalten, die vorhergehende Bildung von Alkylacroleinen die nothwendige Vorbedingung sei. Im Sinne dieser Auffassung wurde bereits die Synthese des Phenylchinolins aus Zimmtaldehyd (Phenylacrolein) analog der Bildung des Methylchinolins (Chinaldins) aus Methylacrolein bewirkt. Die Zahl der Aldehyde der Acroleinreihe ist bekanntlich eine sehr beschränkte. Bis vor kurzem berichtete die Litteratur ausser vom Acrolein selbst und dem Crotonaldehyd nur noch von einem wenig bekannten, aus Isovaleraldehyd gewonnenen Aldehyd dieser Reihe, C₁₀H₁₈O²⁾. Erst in neuester Zeit gelang es Lieben und Zeisel³⁾, unter Anwendung des Natriumacetats als Condensationsmittel, analog der Umwandlung des Acetaldehyds in Methylacrolein aus dem Propionaldehyd ein Aethylmethylacrolein darzustellen und damit die Aussicht auf die Entdeckung noch weiterer

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1664.

²⁾ F. Gäss und C. Hell, diese Berichte VIII, 371.

³⁾ Lieben und Zeisel, diese Berichte XVI, 786.