

**661. Myrtil Kahn: Condensation von Normalbutylaldehyd mit Anilin und rauchender Salzsäure.**

(Eingegangen am 28. December.)

**Darstellung des  $\alpha$ -Normalpropyl- $\beta$ -äthylchinolins.**

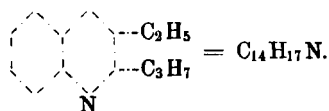
Zum Zwecke der Condensation von Normalbutylaldehyd mit Anilin bei Gegenwart von rauchender Salzsäure wurden 60 g Anilin (1 Molekül) mit 120 g rauchender Salzsäure gemischt und in den erkalteten Brei langsam 100 g Normalbutylaldehyd (etwas mehr als 2 Moleküle) eintröpfeln gelassen. Der Brei verwandelte sich allmählich unter starker Erwärmung in eine Flüssigkeit, die mit Wasser gekühlt wurde. Als aller Aldehyd eingetragen war, erhitze ich noch 5—6 Stunden auf dem Wasserbade. Auf diese Weise ergab sich eine honiggelbe, dickliche Flüssigkeit, die mit viel Wasser versetzt und dann von etwas Harz abfiltrirt wurde. Das Filtrat schied auf Zusatz von Natronlauge ein braungelbes Oel aus, das mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Abdestilliren des Aethers der fractionirten Destillation unterworfen wurde.

Nach mehrmaligem Fractioniren wurden hauptsächlich 2 Fractionen von 230—250° C. und von 280—300° erhalten.

Die Fraction 230—250° bestand, wie weiter unten berichtet werden wird, grösstentheils aus dem noch unbekanntem *n*-Butylanilin.

Die Fraction 280—300° bildet das Hauptreactionsproduct und enthält das gesuchte  $\alpha$ -Normalpropyl- $\beta$ -äthylchinolin.

$\alpha$ -Normalpropyl- $\beta$ -äthylchinolin,



Die reine Basis siedet bei 290—292°. So erhält man sie, wenn man das Rohöl in verdünnter, salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit versetzt, die so entstandenen öligen Ausscheidungen wegnimmt und dann mit Natronlauge versetzt. Die hierbei sich ausscheidende Base wird nach dem Trocknen in ätherischer Lösung fractionirt.

Das  $\alpha$ -Normalpropyl- $\beta$ -äthylchinolin ist eine in reinem Zustande farblose Flüssigkeit, von nicht unangenehmem, an Chinaldin erinnernden Geruch, die sich bei Zutritt von Licht und Luft bald dunkel färbt. In verdünnten Säuren ist sie leicht löslich unter Bildung der betreffenden Salze. Sie siedet bei einem Barometerstande von 720 mm unzersetzt bei 291° C., wird von salpetrigsaurem Natrium nicht angegriffen und ist in den üblichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether u. s. w.,

leicht löslich. In Wasser fast unlöslich, lässt sie sich mit Wasserdämpfen ziemlich leicht übertreiben. Während die aus Propylaldehyd erhaltene Base, das  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -methylchinolin, einen festen Körper vom Schmelzpunkt  $56^{\circ}$  darstellt <sup>1)</sup>, wird das vollkommen trockene und absolut reine  $\alpha$ -Normalpropyl- $\beta$ -äthylchinolin selbst in einer Mischung von Schnee und Kochsalz nicht fest.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{14}H_{17}N$	I.	II.
C	84.42	84.23	— pCt.
H	8.54	9.02	— »
N	7.04	—	7.64 »

Zur näheren Charakterisirung seien nachstehend einige Salze und Derivate beschrieben:

Salzsaures Salz,  $C_{14}H_{17}N \cdot HCl + 2H_2O$ . Dasselbe wird leicht erhalten, wenn man die Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade eindampft und dann in wenig heissem Wasser löst. Bei längerem Stehen der wässerigen Lösung wird es in triklinen <sup>2)</sup>, platten Tafeln erhalten. Schneller und zu schöneren Exemplaren kann man gelangen, wenn man die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt, worauf sich dann nach einigem Stehen das Salz in prachtvoll glänzenden Krystallen an der Gefässwandung absetzt. In geringer Menge lässt sich das wasserfreie Salz in langen, glänzenden Nadeln sublimiren.

Bei der Wasser- und Chlorbestimmung wurden folgende Resultate erhalten:

Ber. für $C_{14}H_{17}N \cdot HCl + 2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$ 13.26	12.84 pCt.
Ber. für $C_{14}H_{17}N \cdot HCl$	Gefunden
Cl 15.07	14.96 pCt.

Salpetersaures Salz,  $C_{14}H_{17}N \cdot NO_3H + H_2O$ . Uebergiesst man die Base mit mässig verdünnter Salpetersäure, so verwandelt sie sich unter Erwärmen in ein braungelbes Oel, das sich auf Zusatz von Wasser auflöst. Die noch überschüssige Salpetersäure wird nun durch vorsichtigen Zusatz von Base möglichst neutralisirt, worauf dann nach einiger Zeit der grösste Theil des Salzes in weissen Krystallnadeln ausfällt. In prächtigen, messbaren, oft zolllangen Krystallen erhält man das Salz beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder, wenn man die alkoholische Lösung vorsichtig mit Aether versetzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1714.

<sup>2)</sup> Die Krystallbestimmungen verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Dr. K. Haushofer.

Die Wasser- und Stickstoffbestimmung ergab Folgendes:

Ber. für $C_{14}H_{17}N \cdot NO_3H + H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 6.43	6.16 pCt.
Ber. für $C_{14}H_{17}N \cdot NO_3H + H_2O$	Gefunden
N 10.00	10.16 pCt.

Schwefelsaures Salz,  $C_{14}H_{17}N \cdot SO_4H_2$ . Dieses wird erhalten, indem man die Base in Schwefelsäure löst, den Ueberschuss der Säure möglichst mit Base neutralisirt und auf dem Wasserbade eindampft. Beim Erkalten erstarrt die concentrirte Lösung zu einem Brei von concentrisch gruppirten Krystallnadeln, die ohne Krystallwasser krystallisiren. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Eine Schwefelsäurebestimmung ergab folgende Resultate:

Ber. für $C_{14}H_{17}N \cdot SO_4H_2$	Gefunden
$SO_4H_2$ 33.00	33.22 pCt.

Wie Chinolin und Chinaldin bildet auch diese Base ein schön krystallisirendes Pikrat und Chromat.

Pikrinsaures Salz,  $C_{14}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ . Dasselbe wird leicht erhalten durch Vermischen einer alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäure. Es krystallisirt in Form glänzender, gelber Blättchen, die in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich sind. Aus heissem Wasser krystallisirt das Salz in schön gelben Nadeln, aus heissem Alkohol in glitzernden Blättchen vom Schmelzpunkt  $163^{\circ}C$ . Eine Stickstoffbestimmung bestätigte obige Formel.

Ber. für $C_{14}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
N 13.08	12.59 pCt.

Chromsaures Salz,  $(C_{14}H_{17}N)_2 \cdot Cr_2O_7H_2$ . Dieses für Chinolin-derivate so charakteristische Salz wird durch Vermischen einer salzsauren Lösung der Base mit einer Lösung von Kaliumbichromat in der Siedhitze als ein braunes Oel erhalten, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder besser aus verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure kann man es leicht in prächtigen, langen orangegelben Nadeln erhalten, die, dem Licht und der Luft ausgesetzt, sich infolge oberflächlicher Zersetzung schwarz färben. Der Chromgehalt wurde durch Glühen des trocknen Salzes gefunden.

Ber. für $(C_{14}H_{17}N)_2Cr_2O_7H_2$	Gefunden
$Cr_2O_3$ 24.79	24.60 pCt.

Das Platindoppelsalz,  $(C_{14}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , erhält man durch Zusatz von Platinchloridlösung zu einer salzsauren Lösung der Base in Form gelber, in kaltem Wasser unlöslicher Nadeln, die sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder besser heissem salz-

säurehaltigen Alkohol in reinem Zustande erhalten lassen und kein Krystallwasser besitzen.

Ber. für $(C_{14}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 24.09	23.95 pCt.

Jodmethylat,  $C_{14}H_{17}N \cdot JCH_3 + H_2O$ . Zur Darstellung wird ein Gemisch der Base mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr bei Wasserbadtemperatur einige Stunden erhitzt. Der erhaltene Krystallbrei wird in Alkohol gelöst und mit Aether vorsichtig das Jodmethylat gefällt. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich. Es krystallisirt mit 1 Molecül Wasser aus verdünntem Alkohol in schönen gelben Nadeln, die bei  $172^{\circ}$  zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Wasser- und Jodbestimmung lieferten folgende Resultate.

Ber. für $C_{14}H_{17}N \cdot JCH_3 + H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 5.02	5.06 pCt.
J 35.38	35.17 »

Platindoppelsalz des Chlormethylats,  $(C_{14}H_{17}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$ . Versetzt man eine wässrige Lösung des Jodmethylats mit einer Lösung von salpetersaurem Silber, filtrirt und fällt aus dem Filtrat das Silber durch Salzsäure, so giebt das Filtrat hiervon auf Zusatz von Platinchlorid das Platindoppelsalz des Chlormethylats in Form prächtiger, orangegelber, oft dendritisch vereinigter Nadeln, die kein Krystallwasser besitzen.

Ber. für $(C_{14}H_{17}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 23.28	23.18 pCt.

Wie mit Platinchlorid, so giebt die Base  $C_{14}H_{17}N$  auch mit anderen Metallsalzen, z. B. Quecksilberchlorid, schön krystallisirende Doppelsalze, die aber nicht näher untersucht wurden.

Anmerkung. Zur Darstellung dieses oben ausführlich beschriebenen Aethylpropylchinolins bedurfte ich grösserer Mengen von Normalbutylaldehyd. Ich bediente mich zur Gewinnung dieses immerhin kostbaren Präparates der von A. Lipp<sup>1)</sup> verbesserten Methode Lieben und Rossi's. Ich ersetzte indess die gläsernen Retorten sehr bald durch eine kupferne, welche ich ähnlich der ter Meer-schen<sup>2)</sup> anfertigen liess. Dieselbe bestand aus einem flachen kupfernen Gefäss, auf das ein eiserner Deckel mit einer Asbestverdichtung luftdicht aufgeschraubt werden konnte. Der eiserne Deckel hatte in der Mitte einen ebenfalls eisernen Röhrenansatz, in den ein gebogenes

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, 354.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 844.

Glasrohr gekittet war, das in einen Kühler mündete. So war es leicht möglich, innerhalb einer Stuede 100 g Gemisch buttersauren und ameisensauren Kalks auf einmal zu destilliren, ohne dass es überdies eines Zusatzes von Eisenfeilspähen bedurft hätte. Aus 1 Kilo Gemisch erhielt ich etwa 200 g Rohbutylaldehyd. Derselbe wurde, nachdem er von einer kleinen Wasserschicht abgehoben war, fraktionirt und der bis 150° übergehende Theil mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium versetzt, bis keine Erwärmung mehr stattfand.

Hierbei hat Lipp auch bei starker Abkühlung und Concentration keine Krystalle der Sulfitverbindung erhalten können, wie es bei den meisten anderen Aldehyden ja der Fall ist. Mir ist es indess einmal gelungen, die Sulfitverbindung in schönen weissen Krystalleu zu bekommen. Sie stellt weisse, fettglänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, in Aether unlösliche Krystallblättchen dar.

Berechnet		Gefunden	
für $C_4H_8O \cdot SO_3HNa = C_4H_7SO_3Na$		I.	II.
Na	13.1	13.5	13.1

Später wiederholte Versuche, abermals zu einer festen Sulfitverbindung zu gelangen, schlugen fehl. Ich hatte diese Resultate bereits erhalten, als W. Juslin<sup>1)</sup> ebenfalls über eine krystallisirte Natriumbisulfitverbindung des Normalbutylaldehyds berichtete.

Normalbutylanilin,  $C_6H_5NH \cdot C_4H_9$ . Wie erwähnt, wurde neben der Chinolinbase auch eine Fraction von 230—250° erhalten, die sich in der Folge als Normalbutylanilin erwies. Durch Fractioniren liess sich indess die Basis nicht rein erhalten, vielmehr geschah dies mit Hülfe der Nitrosoverbindung. Das Rohöl wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und so lange eine Lösung von salpetrigsaurem Natrium zugesetzt, als noch eine Trübung entstand. Am nächsten Tage hatte sich am Boden des Gefässes ein schweres gelbes Oel, das Nitrosamin des Butylanilins, angesammelt. Es wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen, um überschüssige Säure zu entfernen, und nach dem Abdampfen des Aethers auf dem Wasserbade die Nitrosoverbindung mit Wasserdampf überdestillirt, wobei ziemlich leicht ein gelbes Oel übergieng, während ein anderer Theil (vielleicht die Nitrosoverbindung des Tetrahydrochinolinderivates) zurückblieb. Das gelbe Oel wurde abgehoben und in der fünffachen Menge Eisessig gelöst. Diese Lösung wurde zum Sieden erhitzt, hierauf ein grosser Ueberschuss von Zinkstaub (ebenfalls die fünffache Menge) in kleinen Portionen zugegeben, bis die Lösung fast farblos

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2505.

war; dann wurde von dem unangegriffenen Zinkkuchen abgossen, mit Wasser verdünnt, filtrirt und nach Abscheidung des Zinks mit Natronlauge das *n*-Butylanilin mit Wasserdampf übergetrieben. Im Destillat wurde es mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen in ätherischer Lösung destillirt, wobei fast alles bei 234—237° überging.

Das Normalbutylanilin ist eine farblose ölige Flüssigkeit, in den üblichen Lösungsmitteln und verdünnten Säuren leicht löslich. Es siedet unter 720 mm Druck bei 235° C., ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und hat in verdünntem Zustande einen angenehmen, schwach an Butter erinnernden Geruch. Durch Oxydationsmittel, wie chromsaures Kalium, wird es zerstört, wobei der charakteristische Geruch von Butylaldehyd und Buttersäure auftritt:

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N	Gefunden	
		I.	II.
C	80.54	80.76	— pCt.
H	10.06	10.33	— »
N	9.40	—	9.72 »

Es charakterisirt sich durch die Bildung eines Nitrosoderivats als secundäres Amin und füllt in der Reihe der monoalkylirten Aniline mit normalem Alkoholradical eine bemerkenswerthe Lücke aus. Von diesen sind jetzt bekannt.

das Methylanilin	vom Siedepunkt	191°
» Aethylanilin	»	204°
» <i>n</i> -Propylanilin <sup>1)</sup>	»	214°
» <i>n</i> -Butylanilin	»	235°.

Das *n*-Butylanilin giebt mit Platinchlorid eine braune Ausscheidung, die sich stetig unter Dunklerfärbung zersetzt. Mit Pikrinsäure bildet es ein braunes, öliges Pikrat. Dagegen giebt es mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure schön krystallisirende, in Wasser sehr leicht lösliche Salze, von denen nur das

Salzsaure Salz, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH . C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> . HCl, genauer untersucht wurde. Dasselbe krystallisirt ohne Krystallwasser und wird erhalten, indem man das Butylanilin in Salzsäure löst, auf dem Wasserbade einengt und die concentrirte Lösung in einer offenen Schale erkalten und langsam verdunsten lässt, wobei es in schönen, weissen Krystallnadeln anschießt. Es ist in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht löslich und lässt sich in geringer Menge sublimiren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 909.

Ber. für $C_6H_5NH \cdot C_4H_9 \cdot HCl$	Gefunden
Cl 19.13	19.11 pCt.

Das salpetersaure Salz ist ebenfalls in Wasser und Alkohol leicht löslich und zersetzt sich beim Stehen der wässrigen Lösung an der Luft unter Bildung brauner Schmierer.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in feinen, luftbeständigen weissen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Nitrosamin des *n*-Butylanilins,  $C_6H_5N \leftarrow \begin{smallmatrix} C_4H_9 \\ NO \end{smallmatrix}$ . Es ist eine in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche, gelbe Flüssigkeit, welche die Liebermann'sche Reaction in ausgezeichneter Weise zeigt und sich an der Luft nach einiger Zeit dunkelgrün bis schwarz färbt. Ihre Darstellung wurde bereits beschrieben. Um ein analysenreines Präparat zu erhalten, wurde dasselbe nach dem Trocknen in ätherischer Lösung und Abdestilliren des Aethers auf dem Wasserbade, in eine luftleere Glocke über Schwefelsäure gebracht, um die letzten, hartnäckig anhaftenden Spuren von Aether zu entfernen.

für $C_6H_5N \leftarrow \begin{smallmatrix} C_4H_9 \\ NO \end{smallmatrix}$	Berechnet	Gefunden	
	$= C_{10}H_{14}N_2O$	I.	II.
C	67.41	67.02	— pCt.
H	7.86	7.89	— »
N	15.73	—	16.36 »
O	9.00	—	— »

Acetyl-*n*-Butylanilin,  $C_6H_5N \leftarrow \begin{smallmatrix} C_4H_9 \\ C_2H_3O \end{smallmatrix}$ , wird erhalten, wenn man die Base mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden kocht. Das Acetylderivat ist eine farblose, in einer Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruche und dem Siedepunkte  $273-275^0$  unter einem Drucke von 718 mm.

Ber. für $C_{12}H_{17}NO$	Gefunden
N 8.38	7.99 pCt.

Das Auftreten von *n*-Butylanilin neben Aethylpropylchinolin war zu erwarten und lässt sich in derselben Weise erklären, wie die Bildung von Aethylanilin<sup>1)</sup> bei der Darstellung von Chinaldin. Ob der bei der Reaction auftretende Wasserstoff ausserdem noch auch, wie dort, zur Bildung von Hydrochinolinderivaten verwendet wird, konnte ich vorläufig noch nicht entscheiden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1698.

Oxydation des  $\alpha$ -Normalpropyl- $\beta$ -Aethylchinolins.

Kugler<sup>1)</sup> hat bei der Oxydation von  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Methylchinolin mit Chromsäure eine  $\beta$ -Methylchinolincarbonensäure erhalten; es ist demnach die Seitenkette in der  $\alpha$ -Stellung bis zum Carboxyl abgebaut worden. Wenn sich die von mir erhaltene Basis ebenso verhielt, so musste ich eine  $\beta$ -Aethylchinolincarbonensäure erhalten und es war dann ein weiterer Anhaltspunkt für die von mir der Basis vindicirte Formel gegeben. Die Oxydation nahm ich mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung vor und musste dabei jeden Ueberschuss an Chromsäure vermeiden, um gute Ausbeuten zu bekommen. In weiterer Linie ist die Ausbeute wesentlich abhängig von der Reinheit der Base, indem geringe Mengen von Unreinigkeiten oder Spuren von Hydroverbindungen jene bedeutend herabdrücken. Die Verhältnisse bei der Darstellung des Oxydationsgemisches waren folgende:

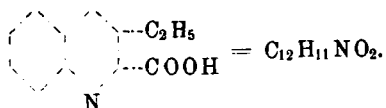
10 g ganz reine Base werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und diese Lösung nach und nach unter häufigem Umschwenken zu einem in einem Literkolben befindlichen Gemisch von 35 g Chromsäure, 60 g concentrirter Schwefelsäure und 250 g Wasser gegeben und mehrere Tage auf dem Wasserbade erwärmt, bis alle Chromsäure reducirt ist, die Lösung also die rein grüne Färbung der Chromoxydsalze angenommen hat. Ist dieser Fall eingetreten, so verdünnt man mit Wasser auf etwa 2 Liter, erhitzt zum Kochen und fügt dann so lange verdünntes wässriges Ammoniak hinzu, bis alles Chrom als Chromhydroxyd gefällt ist, filtrirt heiss und kocht den Chromhydroxydniederschlag mehrere Male mit heissem Wasser aus. Die vereinigten Filtrate werden auf dem Wasserbade eingeengt, bis sich eine Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigt und dann erkalten gelassen, wobei sich der grösste Theil der freien Säure in weissen Flocken, die unter dem Mikroskop sich als aus Nadeln bestehend zeigen, ausscheidet; jedenfalls hat sich beim längeren Eindampfen das zuerst gebildete Ammoniak Salz der Säure dissociirt. Die Säure wird zur völligen Trennung von etwa mitauskrystallisirtem schwefelsauren Ammoniak aus Alkohol umkrystallisirt. Die noch in Lösung befindliche Säure gewinnt man am besten mittelst des in Wasser unlöslichen Kupfersalzes, indem man das Filtrat von der Säure mit Kupfersulfatlösung versetzt und das ausgefallene hellgrüne Kupfersalz nach dem Auswaschen mit heissem Wasser und Alkohol mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Aus 10 g Base wurden im günstigsten Falle 3 g rohe Säure erhalten. Aus dem Chromhydroxydniederschlag lassen sich durch Destillation mit Wasserdampf circa 2 g unveränderte Base zurückgewinnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1715.



$\beta$ -Aethyl- $\alpha$ -Chinolincarbonsäure  
( $\beta$ -Aethylchinaldinsäure),



Die so erhaltene Säure bildet mit Alkohol leicht übersättigte Lösungen und krystallisirt daraus in feinen zu Büscheln vereinigten Nadeln. Sie ist schwierig in Aether, leichter in Wasser, namentlich in heissem löslich und kann daraus bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure in glänzenden Krystallnadeln erhalten werden, die  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser zurückhalten und bei  $148^{\circ}$  C. unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Auch aus heissem Benzol kann sie gut umkrystallisirt werden.

Berechnet für		Gefunden		
$C_{12}H_{11}NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$		I.	II.	III.
C	68.57	68.03	68.33	— pCt.
H	5.71	6.32	6.22	— „
N	6.67	—	—	6.21 „
O	19.05	—	—	— „

Die Analyse bestätigt demnach die Annahme einer Aethylchinolincarbonsäure.

Die Säure färbt Lakmuspapier roth und bildet sowohl mit Alkalien wie mit Säuren Salze.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus stark salzsaurer Lösung in feinen zu Büscheln vereinigten Nadeln.

Das pikrinsaure Salz ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich, bildet feine, gelbe Nadeln und schmilzt bei  $153^{\circ}$  C.

Das Kupfersalz,  $(C_{12}H_{10}NO_2)_2Cu$ , wird in Form eines schön blaugrünen Pulvers erhalten, das sich unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln bestehend erweist, wenn man die wässrige Lösung der Säure oder deren Ammoniaksalz in der Hitze mit concentrirter Kupfersulfatlösung fällt und den Niederschlag mit heissem Wasser und Alkohol wäscht, oder indem man eine Lösung der Säure oder eines Salzes derselben in Alkohol mit alkoholischer Kupferchloridlösung mischt, wobei sich das Kupfersalz besonders schön als hellblaues, mikrokrySTALLINISCHES Pulver ausscheidet.

Ber. für	$(C_{12}H_{10}NO_2)_2Cu$	Gefunden
CuO	17.13	17.00 pCt.

Das Silbersalz wird als weisser, amorpher Niederschlag erhalten beim Versetzen einer wässrigen Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber. Lässt man die heiss gesättigte alkoholische Lösung dieses Salzes erkalten, so geseht das Ganze zu einem gallertartigen,

sehr voluminösen Brei, der sich indess unter einem guten Mikroskop als Gemenge feiner Krystallnadeln erwies.

Anmerkung. Es sei hier noch erwähnt, dass unter noch nicht ermittelten Umständen eine zweite Säure sich bildete, die bei 300° noch nicht schmilzt, in Wasser vollständig unlöslich ist, sich aber leicht in Alkalien und Ammoniak und in der Hitze auch in kohlen-sauren Alkalien auflöst. Aus diesen selbst sehr verdünnten Lösungen wird sie durch Säuren, auch Essigsäure, in Form filziger, äusserst feiner Nadelchen abgeschieden, die aus Alkohol in farblosen Nadeln umkrystallisirt werden können. Leider war die geringe Menge (circa ein halbes Decigramm) nicht genügend zur Analyse.

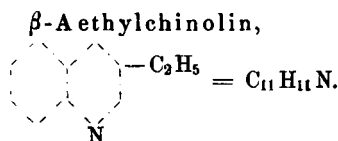
#### Trockene Destillation der $\beta$ -Aethyl- $\alpha$ -Chinolin-carbonsäure.

Von ganz besonderem Interesse war mir die Destillation dieser Säure, da sie, wenn hierbei Kohlensäureabspaltung eintrat, das von A. Baeyer und Jackson<sup>1)</sup> zuerst dargestellte und von C. Riedel<sup>2)</sup> später zu  $\beta$ -Benzochinolin-carbonsäure oxydirte  $\beta$ -Aethylchinolin liefern musste. Jene Forscher haben wegen der geringen ihnen zu Gebote stehenden Menge, ausser einer Analyse des Platindoppelsalzes, nichts Näheres über diese Base angeben können. Ich war in der Lage, sowohl eine Analyse der freien Base wie deren Siedepunktsbestimmung auszuführen.

Circa 3 g reine Säure wurden in einer kleinen Retorte über freiem Feuer erhitzt. Die Säure schmilzt sehr bald und zersetzt sich auch sofort unter starkem Aufschäumen, so dass man, um Uebersteigen zu vermeiden, das Feuer entfernen muss. Sobald die Masse ruhiger fliesst, erhitzt man stärker, worauf zuerst ein hellgelbes Oel überdestillirt. Seine Menge betrug circa 1.5 g. Färbt sich das Destillat dunkler und wird zähflüssiger, so wechselt man die Vorlage. So wurden noch geringe Mengen eines dicklich braunen Oeles erhalten, und in der Retorte blieb ein schwarzer, kohligter Rückstand. Das gelbe, ölige Destillat, das gesuchte Aethylchinolin darstellend, wurde mit Aether versetzt, mit einigen Stückchen Aetzkali getrocknet und in einem Destillirköhlchen, nach vorsichtigem Abreiben des Aethers, langsam destillirt. Fast die ganze Menge ging bei 263—266° über, einen geringen harzigen Rückstand im Kölbchen zurücklassend.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 115.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1609.



So dargestellt ist das  $\beta$ -Aethylchinolin eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Geruch nicht unangenehm ist und schwach an den des Chinolins erinnert. Es siedet unter 718 mm bei 265° C. und ist in verdünnten Säuren unter Bildung der betreffenden Salze leicht löslich.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N	Gefunden	
		I.	II.
C	84.07	83.77	— pCt.
H	7.01	7.43	— »
N	8.91	—	8.58 »

Die Angaben von Baeyer und Jackson über das Platindoppelsalz des  $\beta$ -Aethylchinolins, (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N · HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, kann ich bestätigen. Es wird in schönen gelben Nadeln erhalten, die an der Luft ihren Glanz verlieren und matt werden und sich leicht aus verdünnter Salzsäure in schön orangegelben Nadeln, die zu Krystallbüscheln vereinigt sind, umkrystallisiren lassen. Eine Platinbestimmung des bei 110° getrockneten Salzes ergab:

Ber. für (C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N · HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	Gefunden
Pt 26.88	26.42 pCt.

Das Pikrat des  $\beta$ -Aethylchinolins wurde durch Zusatz von wässriger Pikrinsäure zu einer verdünnten schwefelsauren Lösung des  $\beta$ -Aethylchinolins erhalten, wobei es nach einiger Zeit in prachttvoll schimmernden, gelben, feinen Nadeln auskrystallisirte, die abfiltrirt und getrocknet den Schmelzpunkt 163° C. zeigten. Zu einer Analyse reichte das Material nicht aus.

Es ist wohl zweifellos, dass diese Basis identisch ist mit dem von Baeyer und Jackson <sup>1)</sup> erhaltenen  $\beta$ -Aethylchinolin. Es spricht dafür nicht allein die Gleichheit des Platindoppelsalzes, sondern noch mehr die Analogie in der Darstellung dieser Base mit dem von Kugler erhaltenen  $\beta$ -Methylchinolin <sup>2)</sup>.

Als letzte entscheidende Stütze für diese Annahme der Constitution wäre freilich die Oxydation des Aethylchinolins mit Chromsäure gewesen, wobei ich die Riedel'sche <sup>3)</sup>  $\beta$ -Benzochinolinecarbonsäure hätte erhalten müssen. Leider aber hat das Material zu dieser Oxydation nicht mehr ausgereicht, und muss ich die Ausführung dieses Versuches der nächsten Zeit vorbehalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 115.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1640.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 1609.

## A n h a n g.

Da mir zufällig Isobutylaldehyd zur Disposition stand, so versuchte ich auch dessen Einwirkung auf Anilin und Salzsäure, obwohl nach der Theorie von Döbner und v. Miller ein Chinolinderivat nicht entstehen konnte, da ja dieser Aldehyd die zur Acroleinbildung nöthige Gruppe  $---CH_2---CHO$  nicht besass. Der Versuch hat die Ansicht von Döbner und v. Miller bestätigt. Von vornherein war er nicht uninteressant, da Fossek <sup>1)</sup> aus Isobutylaldehyd, nach dem Verfahren, wie es Lieben und Zeisel <sup>2)</sup> für Propylaldehyd anwandten, einen durch Zusammentritt zweier Moleküle Isobutylaldehyd entstehenden ungesättigten Aldehyd erhalten hat. Derselbe ist aber keineswegs ein Derivat des Acroleins; Fossek selbst konnte bis jetzt noch keine Constitutionsformel dafür aufstellen und auch meine eigenen Versuche, die ich mit dem eigens zu diesem Zwecke dargestellten Aldehyd Fossek's anstellte, erwiesen sich als erfolglos, indem derselbe, das Anilin grösstentheils unverändert lassend, fast vollständig verharzte.

Bei der Einwirkung des Isobutylaldehyds auf Anilin entstand ein gelblich weisses, vollständig amorphes Product von basischem Charakter, das jedoch nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Mit Chloranil in alkoholischer Lösung erwärmt, färbt sich diese Lösung tiefblau. Versetzt man eine sehr verdünnte salzsaure Lösung dieser Base mit einer Spur unterchlorigsaurer Natronlösung, so entsteht eine rosaroth Färbung, die durch überschüssiges unterchlorigsaureres Natron verschwindet. Weder Chlor, Brom, Jod, salpetrige Säure noch sonst ein Oxydationsmittel bringen diese Reaction hervor.

Beim Destilliren der Base mit Chlorzink entsteht ein öliges Destillat vom Siedepunkt  $280-300^{\circ}$ , welches ein schön krystallisirendes Pikrat, Chromat und Platindoppelsalz gab. Eine weitere Fractionirung dieses Destillats ergab eine Fraction  $295-300^{\circ}$ , die zu weissen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt  $51^{\circ} C.$  erstarrte. Die nähere Untersuchung dieser Basis steht noch aus.

<sup>1)</sup> Wiener Monatsh. 1881, 614.

<sup>2)</sup> Wiener Monatsh. 1883, 10.