

662. Joh. Spady: Einwirkung des Isovaleraldehyds auf Anilin und concentrirter Salzsäure.

(Eingegangen am 27. December.)

Das Verfahren, welches bei der Condensation des Isovaleraldehyds mit Anilin in Anwendung kam, ist dasselbe, welches O. Doebner und W. v. Miller bei der Condensation des Acetaldehyds mit Anilin¹⁾ in Anwendung brachten.

Das Reactionsproduct wurde mit Wasser verdünnt, von dem abgeschiedenen Harze abfiltrirt, das Filtrat mit Natronlauge übersättigt, das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen, getrocknet und fractionirt. Nach mehrmaligem Fractioniren scheidet sich das Rohproduct in zwei Theile:

1. eine Fraction von 242—252^o und
2. eine von 292—296^o.

Beide Fractionen sind Basen, welche sich in den meisten verdünnten Säuren leicht lösen, und mit denselben schön krystallisirende Salze gegeben.

Wie schon in einer vorläufigen Mittheilung kurz angegeben²⁾, ist die Fraction, 292—296^o, das gesuchte α -Isobutyl- β -isopropylchinolin. Die zweite Fraction, 242—250^o, hat sich bei genauer Untersuchung als Isoamylanilin erwiesen.

α -Isobutyl- β -isopropylchinolin, C₁₆H₂₁N.

Durch fractionirte Destillation ist die Base von Isoamylanilin nicht ganz rein zu erhalten, wohl aber mit Hülfe ihrer Pikrinsäure-Verbindung, aus der man sie wieder mit der berechneten Menge Aetznatron frei machen kann. Die Pikrinsäure-Verbindung ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, während das Pikrat des Isoamylanilins in kaltem Alkohol sehr leicht löslich ist.

Die aus der Pikrinsäure-Verbindung wieder frei gemachte und gereinigte Base besitzt einen angenehmen, etwas an Chinaldin erinnernden Geruch; sie ist flüssig und erstarrt noch nicht bei — 15^o, bei welcher Temperatur sie jedoch ganz zähflüssig wird. Sie siedet genau bei 295—296^o (uncorr. Barom. 709 mm)³⁾; mit Wasserdampf ist sie schwer flüchtig.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2465.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1712.

³⁾ Bei Destillation kleinerer Mengen glaubte ich den Siedepunkt bei 293—294^o gefunden zu haben.

Die Base ist in Wasser so gut wie unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Mit Salzsäure und Schwefelsäure giebt sie schön krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Salze; die Salze mit Salpetersäure, Pikrinsäure, Chromsäure, sowie das Platinchloriddoppelsalz sind in Wasser schwer löslich.

Die Base ist stark hyroskopisch. Bezüglich der Analyse derselben verweise ich auf meine vorläufige Mittheilung, diese Berichte Bd. XVII, p. 1718.

Von den Salzen der Base wurden folgende dargestellt und näher untersucht:

Das salpetersaure Salz, $C_{16}H_{21}N \cdot HNO_3 + H_2O$, ist sehr charakteristisch. Versucht man die Base in Salpetersäure zu lösen, so scheint es, als ob dieselbe in dieser Säure unlöslich wäre; man bemerkt auf der Oberfläche der Säure Oeltropfen, welche sich äusserlich von der Base durchaus nicht unterscheiden. Hebt man das Oel ab und stellt es über concentrirte Schwefelsäure, so erstarrt dasselbe nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse. Noch schneller tritt die Krystallisation ein, wenn man die Base mit wenig Salpetersäure übergiesst und dann mit Wasser versetzt; in der Zeit von einigen Minuten erstarrt das Oel zu einer weissen, krystallinischen Masse. Das Salz ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol. Aus heissem Wasser krystallisirt es in derben Nadeln, welche oft zu fächerartigen Blättchen zusammenwachsen und die Zusammensetzung $C_{16}H_{21}N \cdot HNO_3 + H_2O$ besitzen. Bei der Analyse ergaben dieselben:

	Berechnet	Gefunden	
für $C_{16}H_{21}N \cdot HNO_3 + H_2O$		I.	II.
N	9.06	9.20	— pCt.
H ₂ O	5.84	—	5.72 »

Das saure, schwefelsaure Salz, $C_{16}H_{21}N \cdot H_2SO_4$, ist schwer krystallisirt zu erhalten. Am besten erhält man es, wenn man die Base vorsichtig in verdünnter Schwefelsäure löst, mit Wasser etwas verdünnt und über concentrirter Schwefelsäure langsam verdunsten lässt. Das Salz scheidet sich in säulenförmigen, wasserfreien Krystallen des triklinen Systems aus, welche meistens zu einem Klumpen zusammenwachsen. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Ber. für $C_{16}H_{21}N \cdot H_2SO_4$	Gefunden
H ₂ SO ₄ 30.15	30.21 pCt.

Das salzsaure Salz, $C_{16}H_{21}N \cdot HCl + H_2O$, erhält man, wenn man die Base vorsichtig mit concentrirter Salzsäure versetzt, bis die ganze Masse erstarrt, dann in heissem Wasser löst; beim Erkalten

scheidet sich das Salz in messbaren, prismatischen, dem triklinen¹⁾ System angehörenden Blättchen aus, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. Das Krystallwasser geht nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 95° C. weg.

Berechnet		Gefunden	
für $C_{16}H_{21}N.HCl + H_2O$		I.	II.
Cl	12.58	12.55	— pCt.
H ₂ O	6.39	—	6.34 »

Um sicher zu sein, dass der Gewichtsverlust beim Trocknen auch wirklich Wasser und nicht etwa Salzsäure sei, wurde von der Portion, mit welcher die Wasserbestimmung ausgeführt wurde, eine Chlorbestimmung gemacht.

Ber. für $C_{16}H_{21}N.HCl$		Gefunden
Cl	13.44	13.35 pCt.

Das Salz zersetzt sich schon durch kaltes Wasser unter milchiger Trübung.

Das chromsaure Salz, $(C_{16}H_{21}N)_2H_2Cr_2O_7$, konnte nur aus ganz reiner Base erhalten werden. Ist die Base noch durch Amylanilin, wenn auch nur von Spuren verunreinigt, so scheidet sich das Chromat der Base als zähe, harzige Masse aus, welche auch nach wochenlangem Stehen nicht krystallisiert; ist die Base dagegen rein, so scheidet sich das Chromat zwar anfangs als zähes Oel ab, erstarrt aber bald krystallinisch. Aus heissem Wasser fällt es in orange-farbenen, langen Nadeln, die sich aus stark gesättigter Lösung zu Büscheln, ähnlich der Chromsäure selbst, vereinigen. Das Salz ist frei von Krystallwasser. Bei einer Chromoxydbestimmung ergab sich:

Ber. für $(C_{16}H_{21}N)_2Cr_2O_7H_2$		Gefunden
Cr ₂ O ₃	22.71	22.85 pCt.

In kaltem Wasser und verdünnter kalter Schwefelsäure ist das Chromat so gut wie unlöslich; in kochendem Wasser wie in kochender verdünnter Schwefelsäure ist die Löslichkeit etwas grösser.

Jodmethylat, $C_{16}H_{21}N.JCH_3$. Erhitzt man ein Molekül Isobutylisopropylchinolin mit einem Molekül Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr 2 bis 3 Stunden auf 100°, so erstarrt das Gemisch zu einer hellgelben, krystallinischen Masse. Aus Alkoholäther fällt es in feinen, gelben Nadeln aus, welche die Zusammensetzung $C_{16}H_{21}N.JCH_3 + H_2O$ haben.

Berechnet		Gefunden		
für $C_{16}H_{21}N.JCH_3 + H_2O$		I.	II.	III.
J	32.82	32.52	32.48	— pCt.
H ₂ O	4.64	—	—	5.84 »

¹⁾ Die Krystallbestimmungen, durch Hrn. Prof. Dr. Haushofer ausgeführt, werden in Groth's Zeitschrift für Krystallographie beschrieben.

Von dem bei 110° getrockneten Jodmethylat wurde noch eine Jodbestimmung ausgeführt, durch directe Fällung der wässrigen Lösung mit salpetersaurem Silber.

Ber. für $C_{16}H_{21}N \cdot JCH_3$	Gefunden
J 34.41	34.61 pCt.

Das Jodmethylat ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser; in kaltem Wasser schwerer, in Aether unlöslich. Die wasserhaltigen Krystalle zersetzen sich bei 180°.

Das Platinchloridsalz, $(C_{16}H_{21}N \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$, wurde aus dem Filtrat, welches bei der Jodbestimmung im Jodmethylat erhalten wurde, dargestellt.

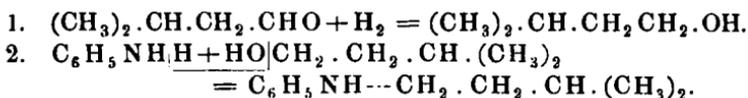
Nachdem von dem Jodsilber abfiltrirt war, wurde das überschüssige Silber durch einen grossen Ueberschuss von Salzsäure entfernt, von dem Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat eingeeengt. Auf Zusatz von Platinchlorid scheidet sich ein röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag ab, welcher, nach einer Platinbestimmung zu urtheilen, die Zusammensetzung $(C_{16}H_{21}N \cdot CH_3Cl)_2 PtCl_4$ hat.

Berechnet	Gefunden
Pt 21.81	21.98 pCt.

Dieses Salz ist schwer löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure. Aus der salzsauren Lösung krystallisirt es in schönen, gelbrothen, triklenen Prismen.

Isoamylanilin.

Bei der Darstellung des α -Isobutyl- β -isopropylchinolins, hat sich, wie oben erwähnt, eine Fraction vom Siedepunkt 242 · 250° ergeben, welche als Isoamylanilin erkannt wurde. Das Auftreten dieser Base hat nach den Forschungen von O. Doebner und W. v. Miller¹⁾, welche bei der Darstellung des Chinaldins als Nebenproduct Aethylanilin nachwiesen, nichts Befremdendes. Es erklärt sich durch den bei der Reaction entstehenden Wasserstoff, der den Aldehyd zu Alkohol reducirt, welcher dann bei Gegenwart von Salzsäure unter Wasseraustritt mit Anilin sich condensirt.



Ein Amylanilin, welches Beilstein als Isoamylanilin betrachtet, ist schon von A. W. Hofmann²⁾ aus Bromamyl und Anilin dargestellt worden; dasselbe stimmt indessen in seinen Eigenschaften nicht ganz mit meiner Base überein.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1698.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 74, 153.

Nach wiederholtem Fractioniren wurde der Siedepunkt der Base bei 242—244° constant. Die freie Base ist ein farbloses Oel mit angenehmem, aromatischem Geruch. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; erstarrt nicht in einem Kältegemisch aus Eis und Chlornatrium. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{11}H_{17}N$	Gefunden	
		I.	II.
C	80.98	80.71	— pCt.
H	10.43	10.32	— »
N	8.59	—	9.01 »

Dieses Isoamylanilin ist in verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure sehr leicht löslich; die Salze dieser Säuren sind in Wasser ebenfalls leicht löslich. Die oxalsaure und salpetersaure Verbindung ist in Wasser schwer löslich; beim Lösen der Base in diesen Säuren schwimmen die Salze als Oel oben auf der Flüssigkeit. Das oxalsaure Salz löst sich nicht einmal beim Erwärmen in Wasser; das salpetersaure Salz dagegen löst sich in heissem Wasser, wird indessen auf Zusatz von Salpetersäure bald unter Ausscheidung eines grünen Harzes zerstört.

Das Platindoppelsalz scheidet sich aus einer salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid als salbenartige Masse aus, welche, bevor sie erstarrt, schwarz wird.

Das Pikrat scheidet sich aus einer alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung als rothgelbes Oel ab.

Das salzsaure Salz, $C_{11}H_{17}N \cdot HCl$. Zu dem gut abgekühlten Amylanilin wurde concentrirte Salzsäure so lange zugegeben, bis die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die Verbindung in warzenförmig gruppirten, wasserfreien Prismen.

	Ber. für $C_{11}H_{17}N \cdot HCl$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	66.20	66.53	—	—	— pCt.
H	9.03	9.56	—	—	— »
N	7.02	—	7.08	—	— »
Cl	17.75	—	—	17.76	17.74 »

Um den Charakter dieser Base als einer secundären festzustellen, wurde versucht, eine Acetylverbindung und ein Nitrosoderivat darzustellen.

Acetylamylanilin. 4 g Base wurden mit 5 g Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Das Reactionsproduct, vorsichtig fractionirt, liefert eine Flüssigkeit, die constant bei 278° siedete (Bar. 720 mm). Dieselbe ist un-

löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{11}H_{16}N.COCH_3$	Gefunden	
	I.	II.
C 76.10	75.64	— pCt.
H 9.27	9.27	— »
N 6.83	—	6.77 »

Nitrosoamylanilin. 6 g Amylanilin wurden in 9 g concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und 40 g Wasser gelöst; zu dieser Lösung, welche auf 0° abgekühlt war, wurden langsam unter kräftigem Umschütteln 3 g salpetrigsaures Natron in wässriger Lösung zugesetzt. Es schied sich ein Oel aus, das, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben mit Wasserdampf destillirt wurde. Die so gereinigte Verbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für $C_{11}H_{16}N_2O$	Gefunden
N 14.59	14.60 pCt.

Die Substanz giebt die Liebermann'sche Reaction, ist leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich dagegen in Wasser und verdünnten Säuren. Nach all' Diesem ist nicht zu bezweifeln, dass die Base, welche als Nebenproduct bei der Einwirkung des Valeraldehyds auf Anilin und concentrirter Salzsäure entsteht, wirklich Isoamylanilin ist.

In der folgenden Tabelle stelle ich das eben beschriebene Isoamylanilin dem Isoamylanilin gegenüber, welches A. W. Hofmann beschrieben hat.

Isoamylanilin von A. W. Hofmann, erhalten aus Bromamyl und Anilin.	Isoamylanilin, erhalten als Nebenproduct bei der Einwirkung des Isovaleraldehyds auf Anilin und concentrirte Salzsäure.
Siedepunkt der Base 258° C.,	Siedepunkt der Base 242 — 244° C. (uncorr.),
das Platinchloridsalz scheidet sich als gelbe Masse von salbenartiger Consistenz, welche nur langsam und nachdem sich ein Theil bereits zersetzt hat, krystallisirt,	das Platinchloriddoppelsalz ist schwer löslich in Wasser, scheidet sich als gelbes, dickes Oel ab, welches sich schneller beim Kochen zersetzt,
die Amylbase bildet schöne, ziemlich unlösliche Salze mit Chlorwasserstoffsäure, mit Oxalsäure.	die Amylbase bildet ein schönes, sehr leicht lösliches Salz mit Chlorwasserstoffsäure, mit Oxalsäure dagegen ein in Wasser ziemlich unlösliches.

Oxydation des α -Isobutyl- β -isopropylchinolins mit Chromsäure.

Der von mir als α -Isobutyl- β -isopropylchinolin bezeichneten Base konnte man diese Constitution vermöge ihrer Synthese mit grosser Wahrscheinlichkeit zuschreiben. Der Beweis hierfür wurde in der nachfolgenden Oxydation erbracht.

Es lag in meiner Absicht, durch vorsichtige Oxydation des Isobutylisopropylchinolins zu einer Isopropylchinolincarbonsäure zu kommen, oder zu einer Chinolindicarbonsäure.

Nach den schönen Resultaten, welche bei der Oxydation des Cincholepidins¹⁾, Chinaldins²⁾, β -Aethylchinolins³⁾, α -Aethyl- β -methylchinolins⁴⁾ etc. mit Chromsäure erhalten wurden, konnte in der Wahl des Oxydationsmittels kein Zweifel herrschen.

Das Verfahren, welches bei der Oxydation des Isobutylisopropylchinolins in Anwendung kam, war dem Verfahren, welches Doebner und v. Miller⁵⁾ bei der Oxydation des Chinaldins in Anwendung brachten, ganz analog. Wie bei der Oxydation des Chinaldins, erhält man auch bei dieser Base nur dann gute Resultate, wenn ein grosser Ueberschuss von Chromsäure genommen wird⁶⁾.

10 g Base wurden in verdünnter Schwefelsäure (1:5) gelöst und hierzu eine Lösung von 75 g Chromsäure in 114 g concentrirter Schwefelsäure und 228 g Wasser zugesetzt. Sodann wurde das Gemisch 4—5 Tage auf dem Wasserbade erhitzt, bis alle Chromsäure reducirt war. Die Oxydationsmasse wird, nach vollständiger Reduction der Chromsäure, mit Wasser verdünnt und erkalten gelassen. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Carbonsäure in farblosen Nadeln aus, welche unter dem Mikroskop als prismatische Blättchen erscheinen. Die ausgeschiedene Säure wird abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen; durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem wässrigem Alkohol erhält man sie in vollster Reinheit.

Die Ausbeute an Säure ist annehmbar; aus 10 g reiner Base erhielt ich 2 g reine Säure und etwa 2 g unveränderte Base konnte aus dem Chromoxyd durch Ausschütteln mit Aether zurückgewonnen werden.

Die so erhaltene Säure ist in verdünnter Kalilauge, verdünnter Salzsäure und Salpetersäure ziemlich leicht löslich, in letzteren Säuren leichter als in Kalilauge; dagegen ist sie in kalter verdünnter Schwefel-

1) Weidel, Monatsschr. f. Chem. III, 79.

2) O. Doebner und W. v. Miller, diese Berichte XVI, 2472.

3) Riedel, diese Berichte XVI, 1613.

4) O. Doebner und W. v. Miller, diese Berichte XVII, 1714.

5) Diese Berichte XVI, 2472.

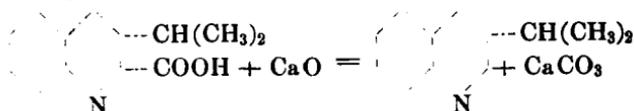
6) Diese Berichte XVI, 2472.

Krystallen. Das Salz ist in kalter und heisser Salzsäure schwer löslich; durch Wasser wird es in Säure und Platinchlorid zersetzt.

	Berechnet		Gefunden
	für $(C_{13}H_{13}NO_2HCl)_2PtCl_4$		
Pt	23.19		23.41 pCt.

Destillation der β -Isopropyl- α -Chinolincarbonsäure mit Aetzkalk.

Durch Abspaltung von Kohlensäure mit Aetzkalk hoffte ich zu dem β -Isopropylchinolin zu gelangen:



Die Zersetzung verlief indess nach einer ganz andern Richtung und ich bekam als Reactionsproduct Chinolin und Dichinolyl.

1 Theil Isopropylchinolincarbonsäure wurde mit 4 Theilen schwach gelöschten Kalks innig gemischt, und aus einer Retorte destillirt, es ging ein Oel über, welches im Halse der Retorte und in der Vorlage zum Theil erstarrte. Das Destillationsproduct wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Aetzkali getrocknet, und ein Theil des Aethers verdampft; nach dem Erkalten schieden sich Krystalle ab, während im Aether noch ein Oel gelöst blieb. Die Krystalle zeigten nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen bei 100° einen Schmelzpunkt von 188°. Dieser, der Säure zukommende Schmelzpunkt veranlasste mich, die ganze Krystallmenge noch einmal mit Natronkalk gemischt aus einer Glasretorte zu destilliren: es setzte sich an den Wänden der Vorlage und im Halse der Retorte wieder ein schönes, weisses krystallinisches Sublimat ab, welches von Oel nicht mehr durchsetzt war und der Schmelzpunkt stieg durch weitere Reinigung auf 192° C.

Dichinolyl. Diese bei 192° schmelzende Basis gab die Zahlen eines Dichinolyls. Sie ist leicht löslich in verdünnter kalter Salzsäure, aus welcher sie auf Zusatz von Wasser wieder ausfällt; unlöslich in Wasser; fast unlöslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol und schwer löslich in Aether. Aus heissem Alkohol krystallisirt sie in seideglänzenden, wasserfreien Nadeln.

	Ber. für $C_{18}H_{12}N_2$		Gefunden
		I.	II.
C	84.38	84.56	— pCt.
H	4.68	5.34	— »
N	10.94	—	11.35 »

Das Platinchloriddoppelsalz der Base konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Aus verdünnter und concentrirter Salzsäure wird es als in Wasser und Salzsäure unlöslicher, körniger, gelber Niederschlag erhalten.

Berechnet für		Gefunden
$C_{18}H_{21}N_2(HCl)_2PtCl_4$		
Pt	29.25	29.81 pCt.

Dieses Dichinolyl scheint, so weit sich nach den vorliegenden Untersuchungen urtheilen lässt, mit dem Dichinolyl von Weidel¹⁾ aus Cinchoninsäure und dem aus Chinolin beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 240—250°²⁾ erhaltenen identisch zu sein; dasselbe schmilzt nach Weidel bei 192° und nach Japp und Graham²⁾ bei 191°.

Ausser dem festen, krystallinischen Destillationsproducte wurde, wie oben erwähnt, aus der ätherischen Lösung noch ein basisches Oel erhalten, welches den charakteristischen Chinolingeruch besitzt und sich nach genauer Untersuchung auch wirklich als Chinolin auswies. Es ging beim Fractioniren fast vollständig bei 234—236° über. Da die procentuale Zusammensetzung des Chinolins und des Isopropylchinolins am stärksten im Stickstoffgehalte differiren, so wurde eine Stickstoffbestimmung der Base ausgeführt.

Berechnet		Gefunden
	für C_9H_7N	für $C_{12}H_{13}N$
N	10.89	8.19
	Chinolin. Isopropylchinolin.	
		10.30 pCt.

Zu weiterem Vergleich wurde das für das Chinolin charakteristische Platinchloridsalz der Base dargestellt. Krystallform und Wassergehalt ergaben sich wie erwartet.

Eine Platin- und Wasserbestimmung gab:

Berechnet für		Gefunden	
$(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		I.	II.
H ₂ O	5.13	5.38	— pCt.
Pt	27.67	—	27.71

Ueber concentrirter Schwefelsäure getrocknet:

Berechnet für		Gefunden
$(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4$		
Pt	29.16	29.05 pCt.

Die Destillation der Säure mit Aetzkalk ist demnach anders verlaufen als ich erwartet hatte. Es war nicht nur die Carboxylgruppe, sondern auch die Isopropylgruppe abgespalten worden und einerseits Chinolin, andererseits Dichinolyl entstanden. Diese leichte Abspaltung der Alkylseitenkette durch Aetzkalk ist höchst merkwürdig und findet nicht statt, wenn statt des Carboxyls noch die Isobutylgruppe

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 2, 501.

²⁾ Japp und Graham, Soc. 39, 173.

angelagert ist. Ich habe α -Isobutyl- β -isopropylchinolin über Aetzkalk, ohne die mindeste Zersetzung wahrzunehmen, destilliren können.

Die von mir beabsichtigte Zersetzung der Säure und Gewinnung des β -Isopropylchinolins, erreichte ich endlich durch Destillation der Säure für sich.

Destillation der β -Isopropyl- α -chinolincarbonsäure für sich.

Die getrocknete Säure wurde in einer kleinen Glasretorte einige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, bis die Entwicklung der Kohlensäure aufgehört hatte und dann die geschmolzene Masse überdestillirt. Das Destillat war ein gelbes Oel, welchem jedoch Krystalle beigemischt waren, die bald als unveränderte Säure erkannt wurden. Eine Analyse des Chlorplatinats setzte dies ausser allem Zweifel (Gefunden 23.26 pCt., berechnet 23.19 pCt.). Das Hauptproduct der Destillation war indess ein Oel und erwies sich bei der Untersuchung als das gesuchte:

β -Isopropylchinolin $C_{13}H_{13}N$.

Die Reinigung wurde in der Weise vorgenommen, dass ich das Destillat in möglichst wenig trockenem Aether aufnahm, wobei die unverändert übergegangene Säure zurückbleibt; nach dem Verdunsten des Aethers wurde die Base vorsichtig fractionirt; der grösste Theil ging bei 275—280° über (Bar. 715 mm). Der Siedepunkt konnte nicht genau ermittelt werden, da mir zu wenig Base zur Verfügung stand. Sie ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und erstarrt in einem Kältegemisch zu einer farblosen, krystallinischen Masse, welche erst über +10° langsam schmilzt. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Mit Säuren giebt sie schön krystallisirende Salze. Charakteristisch ist das salzsaure Salz, welches sehr leicht in feinen Nadeln aus wenig kalter verdünnter Salzsäure krystallisirt.

Analysirt wurde das Platinchloriddoppelsalz, Pikrinsalz und das chromsaure Salz.

Das Platinchloriddoppelsalz $(C_{12}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$ scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base in gelben, wasserfreien, feinen Nadelchen aus. Es ist schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, wässrigem Alkohol und in verdünnter Salzsäure. — Die Analyse ergab:

	Berechnet für $(C_{12}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	38.36	38.51	—	
H	3.73	3.61	—	
Pt	25.88	—	26.00	

Das pikrinsaure Salz $C_{12}H_{13}N + C_6H_3N_3O_7$ wird erhalten, wenn man zu einer kochenden alkoholischen Lösung des Isopropylchinolins eine heisse, kalt gesättigte alkoholische Pikrinsäurelösung setzt. Das Salz krystallisirt in feinen, langen Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet für	Gefunden
$C_{12}H_{13}N + C_6H_3N_3O_7$	
N 14.00	14.31 pCt.

Chromsaures Salz $(C_{12}H_{13}N)_2Cr_2O_7H_2$.

Versetzt man eine schwefelsaure Lösung der Base mit einer Lösung von doppelchromsaurem Kali, so scheidet sich das Chromat derselben als ein zähes Oel aus, welches nach kurzer Zeit erstarrt; beim Kochen mit viel Wasser löst es sich auf und scheidet sich dann beim Erkalten in breiten, goldgelben Nadeln aus, die sich an der Luft unter Zersetzung schwarz färben. Eine Chromoxydbestimmung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

Ber. für $(C_{12}H_{13}N)_2Cr_2O_7H_2$	Gefunden
Cr_2O_3 27.27	27.48 pCt.

Das Salz ist schwer löslich in kaltem und heissem Wasser und verdünnter Schwefelsäure.

663. Kurt Harz: Ueber die aus Propylaldehyd und den drei isomeren Toluidinen entstehenden Chinolinabkömmlinge.

(Eingegangen am 27. December.)

F. H. Kugler¹⁾ hat Propylaldehyd mit Anilin und concentrirter Salzsäure in Reaction gebracht und dabei α -Aethyl- β -methylchinolin erhalten. Es erschien nicht uninteressant statt des Anilins die 3 isomeren Toluidine in Reaction zu bringen, denn man konnte die Resultate der Oxydation der so gewonnenen Toluchinolin derivative nicht voraussehen. Es ergab sich die Frage, ob der Sauerstoff zuerst die Seitenkette im Pyridinkern oder diejenige im Benzolkern angreifen würde.

α -Aethyl- β -methyl-*p*-toluchinolin, $C_{13}H_{15}N(1.4)$.

Zur Darstellung dieser Base werden 50 g *p*-Toluidin mit 90 g concentrirter Salzsäure vermischt, die sich erwärmende Masse mit Wasser gekühlt und langsam unter fortgesetzter Kühlung 60 g Propyl-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1714.