

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. Kugler<sup>1)</sup> hat Propylaldehyd mit Anilin und concentrirter Salzsäure in Reaction gebracht und dabei  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -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 Toluchinolinderivate nicht voraussehen. Es ergab sich die Frage, ob der Sauerstoff zuerst die Seitenkette im Pyridinkern oder diejenige im Benzolkern angreifen würde.

$\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -methyl-*p*-toluchinolin,  $C_{13}H_{15}N(1.4)$ .

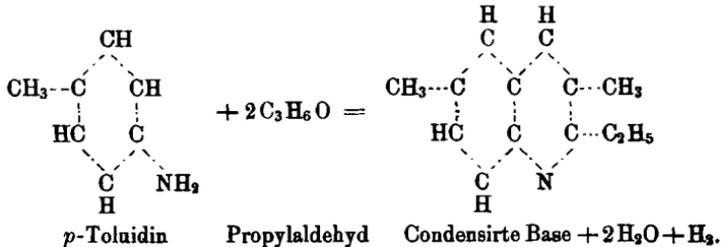
Zur Darstellung dieser Base werden 50 g *p*-Toluidin mit 90 g concentrirter Salzsäure vermischt, die sich erwärmende Masse mit Wasser gekühlt und langsam unter fortgesetzter Kühlung 60 g Propyl-

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

aldehyd zugesetzt. Man lässt  $\frac{1}{4}$  Stunde in kaltem Wasser stehen und erhitzt dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Mit Wasser verdünnt und mit Kali versetzt scheidet die Lösung ein gelbes Oel ab, das in Salzsäure gelöst und mit Kaliumnitrit versetzt und erhitzt wurde, um unangegriffenes Toluidin und Hydrobasen zu zerstören. Zum Filtrat wurde Kali gegeben, die ausgefällte Base mit Aether aufgenommen, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und fractionirt. Das Destillat (Ausbeute 32 g) erstarrt zu strahligen weissen Krystallen des rhombischen Systems <sup>1)</sup> die aus Petroläther umkrystallisirt wurden.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	84.28	84.03	84.58	—	—	— pCt.
H	8.14	8.40	8.33	—	—	— „
N	7.58	—	—	7.96	7.76	7.37 „

Da der Process offenbar analog wie bei der Bildung des Aethylmethylchinolins <sup>2)</sup> verlaufen ist, so ergibt sich folgende Gleichung:



Die gereinigte Base schmilzt bei  $54^\circ$  und siedet (bei 720 mm Bar.) bei  $287\text{--}288^\circ$ . Sie ist schneeweiss und besitzt einen schwachen eigenthümlichen Chinaldingeruch. Ihre Dämpfe reizen stark zum Husten. Mit Wasserdämpfen ist sie schwer flüchtig. Leicht löslich ist sie in Aether, Petroläther, Chloroform, Benzol, Aceton, Alkohol, unlöslich in Wasser.

Das Chlorhydrat,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl}$ , durch Abdunsten der Base mit Salzsäure erhalten, bildet einen dicken Syrup, der erst nach längerem Stehen zum Krystallisiren zu bringen ist.

Das Sulfat, das Nitrat und das Bromhydrat sind sämmtlich leicht löslich in Wasser. Das Bromhydrat bildet feine weisse seidenglänzende Nadeln.

<sup>1)</sup> Sämmtliche Krystallbestimmungen verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Dr. Haushofer, und werden die Resultate in Groth's Zeitschrift für Krystallogr. veröffentlicht.

<sup>2)</sup> l. c.

Das Jodhydrat stellt lange farblose Nadeln dar, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. An der Luft bräunt es sich bald unter Zersetzung.

Das Chromat krystallisirt in rothen sehr schwer löslichen Nadeln.

Das Pikrat,  $C_{13}H_{15}N \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$ , erhalten durch Vermischen einer verdünnten Lösung des Chlorhydrates und Pikrinsäure in Wasser bildet kleine gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt  $177^{\circ}$ .

	Berechnet	Gefunden
für $C_{13}H_{15}N \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$		
C	55.07	55.29 pCt.
H	4.35	4.50 »

Das Platindoppelsalz,  $(C_{13}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ , krystallisirt in plattgedrückten orangerothen Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{13}H_{15}NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		
$H_2O$	4.41	4.43 pCt.
Ber. für $(C_{13}H_{15}NHCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	24.98	24.49 pCt.

Jodmethylat,  $C_{13}H_{15}N \cdot JCH_3 + H_2O$ . Erwärmt man die Lösung der Base mit etwas überschüssigem Jodmethyl einige Stunden auf  $90-100^{\circ}$ , so erstarrt der Inhalt zu gelben Nadeln, die aus Wasser umkrystallisirt in monoklinen honiggelben Nadeln ausfallen; Schmelzpunkt  $218^{\circ}$  unter stürmischer Gasentwicklung. Die Krystalle enthalten Wasser, das bei  $100^{\circ}$  entweicht.

Ber. für $C_{13}H_{15}N \cdot JCH_3 + H_2O$		Gefunden
$H_2O$	5.22	4.99 pCt.
Ber. für $C_{13}H_{15}N \cdot JCH_3$		Gefunden
		I. II.
C	51.37	51.17 — pCt.
H	5.51	5.79 — »
J	38.84	— 38.65 »

Kalilauge zersetzt das Jodmethylat. Es scheiden sich gelbe ölige Tröpfchen ab, die bald erstarren. Der gelbe Körper schmilzt bei  $75-76^{\circ}$ , ist jedoch so veränderlich, dass es bisher nicht gelang, ihn analysenrein darzustellen. Silbernitrat fällt aus der wässrigen Lösung sämmtliches Jod als Jodsilber und ich habe so die Jodbestimmung ausgeführt.

Die dem Jodmethylat entsprechende Chlorverbindung,  $C_{13}H_{15}N \cdot ClCH_3$ , bildet farblose wasserlösliche Nadeln, die mit Platinchlorid sich zu einem orangerothen Doppelsalz,  $(C_{13}H_{15}N \cdot ClCH_3)_2PtCl_4$ , vereinigen.

Berechnet		Gefunden
für $(C_{13}H_{15}N \cdot ClCH_2)_2PtCl_4$		
Pt	24.07	24.24 pCt.

Jodäthylat,  $C_{13}H_{15}N \cdot JC_2H_5 + \frac{1}{2}H_2O$ . Die Jodäthylverbindung, ebenso wie das Methylat durch Erhitzen der Base im geschlossenen Rohre mit Jodäthyl dargestellt, bildet ein Conglomerat von kleinen gelben glitzernden Kryställchen. Es ist in Wasser leichter löslich als die Methylverbindung. Beim Trocknen nimmt ebenfalls die Intensität der gelben Färbung zu. Bei  $112-114^{\circ}$  schmilzt der Körper zu einer rothen Flüssigkeit.

Ein Platindoppelsalz,  $(C_{13}H_{14}NC_2H_5ClH)_2PtCl_4 + H_2O$ , wurde dargestellt durch Zusatz von Kali zur Lösung des Jodäthylates in Wasser, Aufnehmen der in Freiheit gesetzten Base in Aether, Lösen des Aetherrückstandes in verdünnter Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid. Beim Concentriren der Lösung schieden sich glänzende Kryställchen ab.

Berechnet		Gefunden
für $(C_{13}H_{14}NC_2H_5ClH)_2PtCl_4 + H_2O$		
$H_2O$	2.14	1.90 pCt.

Berechnet		Gefunden
für $(C_{13}H_{14}NC_2H_5ClH)_2PtCl_4$		
Pt	23.65	24.19 pCt.

#### Reduction der Base.

5 g Base wurden mit Zinn und concentrirter Salzsäure in grossem Ueberschuss 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, so dass sich während der ganzen Zeit reichlich Wasserstoff entwickelte. Die Lösung wurde dann entzinnt, nach dem Uebersättigen mit Alkali mit Aether ausgeschüttelt und das restirende Oel der Fractionirung unterworfen, wodurch 2 g einer farblosen, nicht erstarrenden Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen vom Siedepunkt  $285-286^{\circ}$  erhalten wurden. Der Körper stellt das Tetrahydroproduct,  $C_{13}H_{19}N$ , dar.

Ber. für $C_{13}H_{19}N$		Gefunden
C	82.50	82.73 pCt.
H	10.07	9.87 >

Während die Base  $C_{13}H_{15}N$  mit den gewöhnlichen Mineralsäuren in Wasser sehr leicht lösliche Salze erzeugt, unterscheidet sich die Hydrobase scharf dadurch, dass ihr Chlorhydrat in kaltem Wasser und kalter Salzsäure schwer löslich ist. In Form dieses Salzes wird sie auch zweckmässig von etwaigen Beimengungen unveränderter Base  $C_{13}H_{15}N$  befreit.

Das Chlorhydrat bildet farblose strahlig gruppirte Nadeln.

Das Chlorplatinat  $(C_{13}H_{19}NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$  lässt sich in braunen Krystallblättchen erhalten.

Ber. für $(C_{13}H_{19}NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 4.37	4.38 pCt.

Ber. für $(C_{13}H_{19}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 24.67	24.25 pCt.

Die Nitroverbindung  $C_{13}H_{18}NNO$  entsteht durch Zusatz von salpetrigsaurem Alkali zur Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes in Salzsäure. Es fällt ein rothes Oel aus, das in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdunsten des Aethers als zähe, langsam krystallinisch werdende Masse gewonnen wurde. Mit Wasserdampf ist sie nur äusserst schwerflüchtig. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure entsteht eine intensive blaugrüne Färbung. Der Körper wurde in Form des zähen Oeles analysirt.

Ber. für $C_{13}H_{18}N_2O$	Gefunden
N 12.84	13.46 pCt.

Das Methylderivat der Hydrobase,  $C_{13}H_{18}NCH_3$ , bildet sich beim Erhitzen der Hydrobase mit Jodmethyl auf  $100^{\circ}$ . Die so gebildeten gelben Krystalle wurden in Wasser gelöst. Das mit Alkali abgeschiedene und mit Aether aufgenommene Oel versiedete bei  $275-280^{\circ}$ . Es ist gelblich gefärbt und besitzt einen schwachen Methylamingeruch.

Ber. für $C_{13}H_{18}NCN_3$	Gefunden
C 82.75	82.39 pCt.
H 10.35	9.97 "

Das Chloroplatinat  $(C_{13}H_{18}NCH_3)_2PtCl_6H_2 + 2H_2O$  krystallisirt in Nadeln.

Ber. für $(C_{13}H_{18}NCH_3)_2PtCl_6H_2 + 2H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 4.22	3.65 pCt.

Ber. für $(C_{13}H_{18}NCH_3)_2PtCl_6H_2$	Gefunden
Pt 23.83	23.91 pCt.

#### Bromirungsversuche.

4.5 g Base wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, in eine Schale gegeben und dazu die molekulare Menge Brom (4 g), ebenfalls in viel Schwefelkohlenstoff gelöst, gegossen. Die Flüssigkeit erwärmte sich schwach, und nach kurzer Zeit begannen sich gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $90-91^{\circ}$  abzuscheiden. Dieselben lassen sich nicht ohne starke Zersetzung umkrystallisiren. Sorgfältig mit Schwefelkohlenstoff abgewaschen entwickeln sie nach dem völligen Verdunsten desselben auch in der Kälte stetig etwas Brom. Ein Auftreten von Bromwasserstoff ist bei der Reaction nicht zu bemerken.

Entweder werden nun die zwei Bromatome direct addirt, oder ein Atom Brom tritt an die Stelle eines Wasserstoffatoms in den

Chinolinkörper ein und die sich hierbei bildende Bromwasserstoffsäure wird von der entstandenen Monobrombase unter Bildung eines Salzes aufgenommen.

Die Analyse weist auf eine Dibromverbindung hin, obwohl die analytischen Zahlen bei der Zersetzlichkeit der Substanz nur annähernd mit der Theorie übereinstimmen.

Kocht man das Bromproduct mit Wasser oder Kalilauge, so wird unter Bromabscheidung die ursprüngliche Base regenerirt. Aehnliche unbeständige Dibromadditionsproducte wurden in neuerer Zeit vielfach beobachtet <sup>1)</sup>.

Einige Gramm dieses Bromürs erhitze ich im Oelbad etwa 10 Minuten auf 130°. Die Masse schmolz zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, wobei eine unbedeutende Gasentwicklung stattfand. Dann wurde mit viel Benzol versetzt und etwas aufgeköcht; der grösste Theil blieb ungelöst und setzte sich auf dem Boden des Gefässes als rothgelbes Oel ab, das zu einer gelbweissen krystallinischen Masse erstarrte. Während des Erwärmens entwich sehr viel Bromwasserstoff mit Spuren von Brom. Das Benzol wurde abgegossen, der Rückstand in wenig heissem Alkohol gelöst und vorsichtig tropfenweise solange Wasser zugesetzt, als die Flüssigkeit in der Hitze noch klar blieb, worauf beim Erkalten schneeweisse Nadeln sich ausschieden. Dieselben sind ein Dibromsubstitutionsproduct,  $C_{13}H_{13}Br_2N$ . Der Körper ist leicht löslich in Aether, warmem Alkohol, schwer löslich in Ligroin und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei 143–144° ohne Zersetzung; bei stärkerem Erhitzen tritt Verkohlung ein. In kalten verdünnten Mineralsäuren ist die Substanz unlöslich, beim Erwärmen löst sie sich unter Bildung der entsprechenden Salze, die beim Erkalten in weissen Nadeln krystallisiren, jedoch nicht sehr beständig sind. Mit Platinchlorid entsteht in wässriger Lösung kein Doppelsalz. Das Bromür ergab bei der Analyse folgende Werthe:

Ber. für $C_{13}H_{13}Br_2N$		Gefunden		
		I.	II.	
C	45.48	45.22	—	pCt.
H	3.78	4.12	—	»
Br	46.56	—	46.97	»

#### Sulfo säure, $C_{13}H_{14}NSO_3H$ .

5 g Base wurden in 30 g rauchender Schwefelsäure (20 pCt. Anhydrid enthaltend) gelöst und einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung wurde dann in viel Wasser gegossen und so nach

<sup>1)</sup> Compt. rend. 95, 85; Bull. Soc. Chim. 38, 124; diese Berichte XVII, 1818 etc.

längerem Stehen in der Kälte eine ansehnliche Krystallisation erhalten. Den noch gelösten Rest der Sulfosäure gewann ich durch genaues Ausfällen der mit Wasser sehr verdünnten Lösung mit Chlorbaryum und Verdampfen des Filtrates.

Die Sulfosäure ist unlöslich in starkem Alkohol und kann so aus wässriger Lösung abgeschieden werden. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leicht in heissem, aus welchem sie sich bequem umkrystallisiren lässt. Beim raschen Abkühlen der concentrirten wässrigen Lösung fällt sie in weissen seideglänzenden Schuppen aus, beim langsamen Erkaltenlassen einer verdünnteren Lösung lassen sich durchsichtige gelbliche dicke Krystalle des rhombischen Systems gewinnen, die bei 290° noch nicht schmelzen.

Ber. für $C_{13}H_{14}NSO_3H$	Gefunden
S 12.07	12.01 pCt.

Das Barytsalz,  $(C_{13}H_{14}NSO_3)_2Ba + H_2O$ , krystallisirt in weisslichen zusammengewachsenen Nadelchen, die sich in Wasser leicht lösen.

Ber. für $(C_{13}H_{14}NSO_3)_2Ba + H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 2.63	2.33 pCt.

Ber. für $(C_{13}H_{14}NSO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba 20.60	19.95 pCt.

Das Barytsalz wurde dargestellt durch Auflösen von Baryumcarbonat in einer heissen wässrigen Lösung der Sulfosäure.

Das Bleisalz,  $(C_{13}H_{14}NSO_3)_2Pb + 2C_{13}H_{14}NSO_3H + 6H_2O$ , wurde in gleicher Weise durch Auflösen von Bleicarbonat erhalten. Es bildet gelbliche in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Ber. für $(C_{13}H_{14}NSO_3)_4H_2Pb + 6H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 7.86	7.84 pCt.

Ber. für $(C_{13}H_{14}NSO_3)_4H_2Pb$	Gefunden
Pb 16.36	16.44 pCt.

#### Hydroxyverbindung, $C_{13}H_{14}NOH$ .

Sie bildet sich beim Schmelzen der Sulfosäure mit Aetzkali. Die Sulfosäure wird gut pulverisirt und unter stetem Umrühren in ungefähr die 6fache Menge Kali eingetragen, das mit wenig Wasser zuvor zum Schmelzen erhitzt worden war. Ich setzte das Erhitzen so lange fort, bis die Schmelze eine grünlichbraune Färbung angenommen hatte und eine starke Entwicklung chinaldinartiger Dämpfe auftrat. Die Ausbeute ist ganz gut. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure schwach übersättigt und von ungelöstem Harz filtrirt. Die klare Lösung versetzte ich mit Soda im Ueberschuss und schützelte mit Aether aus. Das hinterbleibende grün gefärbte Oel erstarrte

nach einiger Zeit. Die Substanz versiedete bei 312—316° und bildet dann farblose bei 45° schmelzende Krystalle.

Ber. für $C_{13}H_{14}NOH$		Gefunden	
C	77.64	77.02	pCt.
H	7.41	7.60	«

Die Verbindung löst sich in Säuren und Basen auf unter Bildung meist leicht löslicher Salze.

Das Kalisalz ist in starker, kalter Kalilauge schwer löslich, leichter in heisser und krystallisirt daraus beim Erkalten in schimmernden, farblosen Krystallblättchen, die auch in Alkohol leicht löslich sind.

#### Mononitroderivat, $C_{13}H_{14}N \cdot NO_2$ .

Dasselbe wurde erhalten durch Eintragen von 5 g Base in ein mit kaltem Wasser gekühltes Gemisch von 50 g rauchender Salpetersäure und 30 g concentrirter Schwefelsäure. Die Lösung wird in Wasser gegossen und mit Soda versetzt, wodurch der Körper sich abscheidet. Aus Chloroform, worin er sehr leicht löslich ist, krystallisirt er in dicken, stark verwachsenen Krystallen. Schwerer löst er sich in Aether, und aus einer Mischung von Aether mit Chloroform gewinnt man ihn in schwach gelb gefärbten Krystallen des triklinen Systems. Der Schmelzpunkt liegt bei 109°. In fein vertheiltem Zustande zeigt er die Neigung, sich bläulichgrün zu färben. Mit Wasserdampf ist er kaum flüchtig. In siedendem Wasser löst er sich in Spuren auf und beim Erkalten entsteht eine schwache, milchige Trübung.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N \cdot NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	67.82	67.59	— pCt.
H	6.10	6.62	— »
N	12.18	—	12.35 »

Die Substanz zeigt noch stark basische Eigenschaften.

Das Chlorhydrat löst sich leicht in Wasser. Es bildet dendritisch-strahlige, hellgelbe Krystalle.

Das Chloroplatinat,  $(C_{13}H_{14}N \cdot NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_6 + 2H_2O$ , bildet kurze, dicke, rothgelbe Kryställchen, die in heissem Wasser leicht, schwieriger in kaltem löslich sind. Das Krystallwasser entweicht bei 100° nur sehr langsam.

	Berechnet für $(C_{13}H_{14}N \cdot NO_2)_2 \cdot PtCl_6 H_2 + 2H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
Pt	21.45	21.64	— pCt.
H <sub>2</sub> O	3.98	—	4.45 »

Berechnet	Gefunden
für $(C_{13}H_{14}N \cdot NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	
Pt 22.35	22.69 pCt.

In den Mutterlaugen der aus Chloroform-Aether gereinigten Substanz findet sich, wie die Beobachtungen bei der Amidirung ergeben haben, noch ein weiteres Nitroproduct, aber in so geringer Menge, dass eine genauere Untersuchung desselben bisher nicht möglich war.

Wenn man die in das Nitrirungsgemisch eingetragene Base mit ersterem mehrere Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen lässt, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser noch ein drittes nur mehr sehr schwach basisches Product ab, dessen Analyse auf eine Dinitroverbindung deutet.

#### Amidokörper, $C_{13}H_{14}N \cdot NH_2$ .

Das Mononitroproduct wurde in heisser, saurer Zinnchlorürlösung aufgelöst und kurze Zeit am Rückflusskühler zur Vervollständigung der Reaction gekocht. Die mit Wasser stark verdünnte Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff entzint, das intensiv gelbroth gefärbte Filtrat mit Kali übersättigt und die Amidobase durch Ausschütteln mit viel Aether gewonnen.

In Alkohol ist die Base sehr leicht löslich, schwieriger in Ligroin und Aether. Aus ersterem krystallisirt es in Blättchen, aus Aether in bräunlichen Prismen und aus Ligroin in flachen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 148—149°. Die mit etwas Aether versetzte alkoholische Lösung scheidet beim langsamen Verdunsten schwach gelblichbraun gefärbte Täfelchen des monoklinen Systems ab.

Ber. für $C_{13}H_{14}N \cdot NH_2$	Gefunden
N 14.00	13.90 pCt.

Das salzsaure Salz löst sich in Wasser sehr leicht mit stark gelbrother Farbe. Die aus der sauren Lösung sich abscheidenden Krystalle sind fast farblos; in concentrirter Salzsäure sind sie schwer löslich. Bei 100° zerfallen sie zu einem hochrothen Pulver, das dem Chlorgehalt nach ein anderthalbfach saures Salz,  $2C_{13}H_{14}N \cdot NH_2 \cdot 3HCl$ , zu sein scheint.

Das Nitrat und Sulfat sind ebenfalls leicht in Wasser löslich und bilden gelbroth gefärbte Lösungen.

Platinchlorid erzeugt in der Lösung des Chlorhydrates einen braunrothen, amorphen Niederschlag, der sich beim Erwärmen weiter zersetzt.

#### Oxydation.

Mit Chromsäure bildet die Base ein sehr beständiges Salz. Erwärmt man jedoch das Chromat mit verdünnter Schwefelsäure, so wirkt die Chromsäure oxydirend.

In einem Literkolben wurden 60 g concentrirte Schwefelsäure mit 450 g Wasser verdünnt, 24 g Base darin gelöst und nach dem Zusatze von 30 g Chromsäure auf das Wasserbad gesetzt. Nach etwa 10stündigem Erhitzen ist die Oxydation vollendet. Man schüttelt mit Aether aus, wodurch eine geringe Menge eines im Nachfolgenden beschriebenen aldehydartigen Körpers,  $C_{13}H_{13}NO$ , erhalten wird, giesst dann die grüne Lösung in sehr viel Wasser und scheidet mit Ammoniak das Chrom aus der Lösung ab zugleich mit der Gesamtmenge der Base, die der Oxydation entgangen ist und mit Alkohol oder Aether leicht ausgezogen werden kann. Da letztere aus Salzlösungen sich häufig ölig abscheidet, so setzt man ein kleines Kryställchen der reinen Base zu, wodurch sie sofort erstarrt. Man decantirt und saugt das Chromoxyd mit der Pumpe ab. Das Filtrat wird mit der berechneten Menge Aetzkali gekocht, bis alles Ammoniak verjagt ist, mit Schwefelsäure genau neutralisirt und so weit eingeeengt, dass beim Erkalten der grösste Theil des Kalisulfats ausfällt. Das Filtrat wird mit Kupfervitriol versetzt, das ausfallende mikrokrystallinische Kupfersalz abgesaugt, in Wasser suspendirt, in der Kälte mit Schwefelwasserstoff zersetzt und dann heiss filtrirt. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und durch heissen, starken Alkohol die gebildete Säure von noch vorhandenen unorganischen Salzen getrennt.

Es gelang mir, auf diese Weise eine Monocarbonsäure von der Formel  $C_{12}H_{12}N \cdot CO_2H + H_2O$  zu isoliren. Aus starkem (95procentigem) Alkohol kann sie in bräunlich gefärbten, kurzen, wasserhaltigen Krystallen des triklinen Systems erhalten werden.

In Lösung reagirt sie schwach sauer. Aus heissem Wasser oder heissem Alkohol lässt sie sich gut umkrystallisiren und fällt beim Erkalten in dicken Nadeln, concentrisch gestellten, strahligen Blättern oder vereinzelt kurzen Prismen aus, in allen 3 Fällen mit einer Molekel Wasser, das über Schwefelsäure leicht weggeht.

	Berechnet	Gefunden			
für $C_{12}H_{12}N \cdot CO_2H + H_2O$		I.	II.	III.	IV.
$H_2O$	7.72	—	8.39	8.40	8.31 pCt.
C	66.95	66.27	—	—	— >
H	6.43	6.69	—	—	— >
	Ber. für $C_{12}H_{12}N \cdot CO_2H$	Gefunden			
	C 72.56	72.25 pCt.			
	H 6.05	6.23 >			

Der Schmelzpunkt liegt bei 142—143°; dabei findet schwache Gasentwicklung statt, die bei stärkerem Erhitzen zunimmt. Schliesslich destillirt in die Capillare ein bald erstarrendes farbloses Oel.

Das Kupfersalz,  $(C_{12}H_{12}NCO_2)_2Cu$ , fällt aus der wässerigen Lösung der Säure durch Kupfersulfat als feiner, blauer Niederschlag, der unter dem Mikroskop als aus kleinen Krystalldrüsen bestehend

erkannt wird. Es ist in Wasser unlöslich und enthält kein Krystallwasser.

Ber. für $(C_{12}H_{12}NCO_2)_2Cu$	Gefunden
Cu 12.83	12.88 pCt.

Das Silbersalz,  $(C_{12}H_{12}NCO_2)_2AgH$ , entsteht durch Silbernitrat als farblose Gallerte, die beim Erhitzen sich rasch in ein körniges Pulver verwandelt, das sehr lichtbeständig ist.

Das Barytsalz,  $(C_{12}H_{12}NCO_2)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$  erhält man durch Absättigen der Säure mit Barytwasser und Entfernen des Ueberschusses des letzteren durch Kohlensäure. Beim Einengen des Filtrates krystallisirt es in verwachsenen, gelblichen Nadeln.

Ber. f. $(C_{12}H_{12}NCO_2)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O 1.56	1.45 pCt.
Ber. f. $(C_{12}H_{12}NCO_2)Ba$	Gefunden
Ba 24.24	24.18 pCt.

Das Natriumsalz,  $C_{12}H_{12}NCO_2Na + 3H_2O$ , stellte ich dar durch Lösen einer gewogenen Menge Säure in der berechneten Menge einer titrirten Sodalösung. Es bildet glänzende, bräunlich graue, stark verwachsene, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Ber. f. $C_{12}H_{12}NCO_2Na + 3H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O 18.55	18.32 pCt.
Ber. f. $C_{12}H_{12}NCO_2Na$	Gefunden
Na 9.70	9.95 pCt.

Der Aethylester,  $C_{12}H_{12}NCO_2 \cdot C_2H_5$ , bildet sich beim Einleiten von Salzsäure in die Lösung der entwässerten Säure in absolutem Alkohol.

Nach dem Ausgiessen der Lösung fallen nach kurzem Stehen wasser- oder alkoholhaltige Nadeln aus, die an der Luft rasch verwittern. Der über Schwefelsäure völlig entwässerte Ester geht beim Erhitzen in der Capillare bei etwa 170—190° allmählich unter langsamer Gasentwicklung aus dem festen Zustand in den flüssigen über.

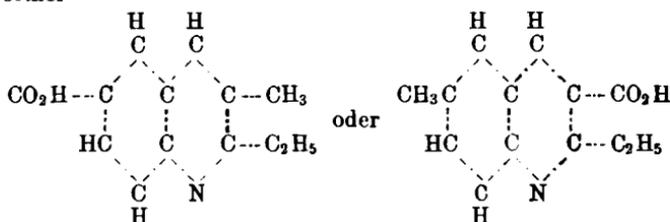
Ber. f. $C_{12}H_{12}NCO_2 \cdot C_2H_5$	Gefunden
N 5.76	6.28 pCt.

Der Ester ist leicht löslich in Wasser oder Alkohol, unlöslich in Aether. Wasser verseift ihn schon bei gewöhnlicher Temperatur: in wenig Wasser löst er sich rasch auf und in einigen Minuten fällt die Säure (Schmp. 142°) in weisslichen feinen Nadeln aus.

Bei der Reinigung der Säure habe ich in den Mutterlaugen noch eine zweite Säure aufgefunden, worüber ich in einer späteren Mittheilung berichten werde.

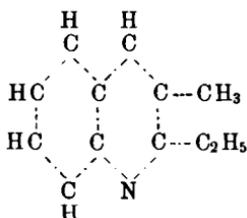
Entsprechend ihrer basischen Natur löst sich die Säure leicht in verdünnten Mineralsäuren. Die dabei entstehenden Salze sind ziemlich unbeständig.

Die Säure ist aus der Base  $C_{13}H_{15}N$  durch Oxydation eines Methyls zu Carboxyl entstanden. Da die Base 2 Methylgruppen enthält, so war es zweifelhaft, welche von beiden angegriffen wurde, ob sie die Formel



besitzt. Hierüber konnte die trockne Destillation Aufklärung schaffen.

Ist die Methylgruppe im Benzolkern verbrannt worden, so musste bei der Kohlensäureabspaltung das von F. H. Kugler<sup>1)</sup> aus Anilin und Propylaldehyd dargestellte  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -methylchinolin,



entstehen, andernfalls aber eine durch ihre Eigenschaften sich von dieser unterscheidende Verbindung  $C_{12}H_{13}N$  resultiren. Der Versuch hat nun die letztere Annahme bestätigt, und demzufolge muss der Säure die zweite Constitution zuerkannt werden.

#### $\alpha$ -Aethyl-*p*-toluchinolin, $C_{12}H_{13}N$ .

Erhitzt man die freie (krystallisirte) Säure für sich im Oelbad langsam und vorsichtig, so geht zunächst bei etwa 100° Wasser fort und bei ungefähr 150° beginnt eine langsame Kohlensäureentwicklung. Man erwärmt nun um wenige Grade höher, um die Gasentwicklung zu beschleunigen. Ist letztere so ziemlich beendet, dann erhitzt man über freiem Feuer. Es destillirt ein Oel über, das beim Erkalten zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt und bei 59—60° schmilzt. Es siedet constant bei 270° (uncorr.; 718 mm Bar.).

Aus Aether oder Petroläther, worin diese Base sehr leicht löslich ist, schießt sie in glatten schneeweißen Nadeln an. Aus 4 g Säure erhielt ich 2 g dieser Base.

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

Ber. für $C_{12}H_{13}N$	Gefunden		
	I.	II.	III
C 84.21	84.53	—	— pCt.
H 7.60	7.57	—	— »
N 8.19	—	8.92	8.90 »

Wie diese analytischen Zahlen zeigen, liegt also eine Verbindung vor, die aus der eben beschriebenen Säure durch Kohlensäureabspaltung entstanden sein muss. Schmelzpunkt und Siedepunkt weisen zwar auf eine Identität mit dem von Kugler aus Propylaldehyd und Anilin dargestellten  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -methylchinolin hin, doch zeigt eine nähere Vergleichung der entsprechenden Derivate wie auch der Basen selbst, dass sie trotzdem von einander verschieden sind und dass ein bisher noch nicht bekanntes Chinolinderivat vorliegt.

So sind nach gütigen Mittheilungen des Hrn. Prof. Dr. Haushofer die Krystallformen der beiden Basen gänzlich von einander verschieden.

Die mineralsauren Salze der hier beschriebenen Base sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren aus diesem Lösungsmittel mit Leichtigkeit. In trockenem Zustande riechen sie schwach nach der Base.

Das Chlorhydrat bildet kleine, concentrische, weisse Krystalldrusen.

Das Sulfat krystallisirt in farblosen, strahligen Krystallen.

Das Nitrat ist besonders schön und schießt in feinen, strahligen, schneeweissen Nadeln an.

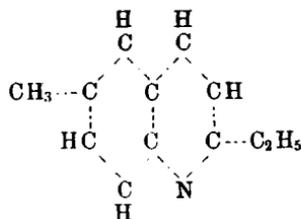
Das Chloroplatinat,  $(C_{12}H_{13}NClH)_2PtCl_4$ , bildet feine gelbrothe Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem sich lösen. Es ist krystallwasserfrei.

Ber. f. $(C_{12}H_{13}N)_2PtCl_6H_2$	Gefunden
C 38.43	38.14 pCt.
H 3.73	3.91 »
Pt 25.83	26.1 »

Das Pikrat ist in Wasser sehr schwer löslich und bildet gelbe, mikroskopische, kurze Krystalle. Es schmilzt bei 244—245°.

Stellt man diesem Verhalten die Eigenschaften des  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -methylchinolins gegenüber, so ergibt sich Folgendes. Die mineralsauren Salze dieser Base krystallisiren aus der zur Syrupconsistenz verdampften, wässrigen Lösung äusserst schwierig und erst nach sehr langem Stehen. Das Pikrat geht beim Erwärmen allmählich unter Erweichen in den flüssigen Zustand über und ist bei etwa 160° völlig geschmolzen.

Die vorliegende, aus der Säure erhaltene Base ist also  $\alpha$ -Aethylparatoluchinolin und besitzt die Constitution



Dieses Verhalten der ursprünglichen Base  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$  (1, 4) bei der Oxydation ist um so merkwürdiger, als bei der Oxydation des aus *p*-Toluidin und Acetaldehyd entstehenden *p*-Toluchinaldins, wie von anderer Seite gezeigt werden wird, zuerst die Methylgruppe im Benzolkern oxydirt wird. Eine nähere Untersuchung der Base wird nach Beschaffung neuen Materials folgen.

Neben der eben beschriebenen Säure tritt in sehr untergeordneter Menge ein Körper von der Zusammensetzung  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$  auf, der seinem Verhalten nach ein Aldehyd zu sein scheint. Er riecht stark chinolinartig, bildet jedoch kein Platinsalz, zeigt überhaupt kaum mehr basische Eigenschaften und lässt sich aus stark mineralsaurer Lösung mit Aether aufnehmen. Er hinterbleibt dabei als eine gelblich gefärbte feste Substanz, die durch Destillation mit Wasserdampf weiter gereinigt wurde; in der Vorlage sammeln sich mit Wasser ziemlich schwer flüchtige, farblose Nadeln an vom Schmelzpunkt  $56-57^\circ$ . Der Siedepunkt liegt (unter sehr unbedeutender Zersetzung) über  $300^\circ$ . Aus Aether krystallisiren grosse, farblose Säulen des rhombischen Systems. Die Analyse weist auf die Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$  hin und dieser Körper ist daher aus der ursprünglichen Base durch Ersetzung zweier Wasserstoffatome durch Sauerstoff entstanden.

	Berechnet für		Gefunden		
	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$	I.	II.	III.
C	77.61	78.39	78.4	—	— pCt.
H	7.46	6.54	7.18	—	— „
N	6.97	7.03	—	7.07	7.62 „

In alkoholischer Lösung reducirt der Körper ammoniakalische Silberlösung.

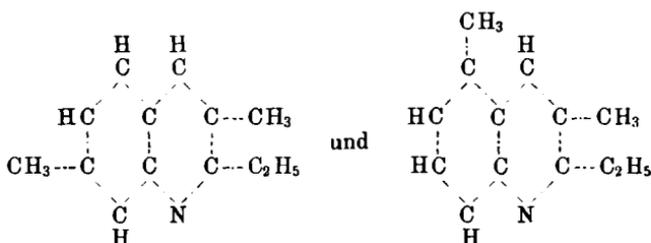
#### $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -methyl-*m*-toluchinolin, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$ (1, 3).

Das *m*-Toluidin, das ich zu diesem Versuche brauchte, verschaffte ich mir nach der Methode von O. Widman <sup>1)</sup>, der es aus Benzaldehyd gewonnen hat. Die Darstellung aus *p*-Toluidin ist zeitraubender.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 676.

Vienne und Steiner<sup>1)</sup> gelang es nicht, nach dieser Vorschrift *m*-Nitrobenzalchlorid zu *m*-Toluidin zu reduciren. Sie erhielten stets einen noch Chlor und Sauerstoff enthaltenden Körper, dem sie die Formel  $C_{14}H_{13}N_2ClO_2$  zuschreiben. Entgegen diesen Angaben kann ich die von O. Widman, die er auch in einer späteren Replik<sup>2)</sup> aufrecht hält, nur bestätigen, und es führt diese Methode zu vorzüglichen Ausbeuten.

Aus *m*-Toluidin lassen sich bei der Einwirkung auf Propylaldehyd der Theorie nach 2 Chinolinbasen als möglich denken:



Trotz der zahlreichen mit metasubstituirten Anilinen ausgeführten Chinolinsynthesen lagen bislang keine Beobachtungen darüber vor, dass sich die hier möglichen zwei Chinolinderivate gebildet hätten. Erst in der allerneuesten Zeit haben W. v. Miller und Kinkelin<sup>3)</sup> aus *m*-Amidophenylchinolin und Glycerin zwei isomere Dichinolyline in fast gleicher Menge erhalten und W. La Coste<sup>4)</sup> bekam später aus *m*-Chloranilin ebenfalls zwei Chlorchinoline.

Die Condensation des *m*-Toluidins mit Propylaldehyd verläuft wie bei *p*-Toluidin. Die Ausbeute ist jedoch bedeutend geringer (ich erhielt aus 20 g *m*-Toluidin nur 6 g Chinolinbase) und scheint durch beträchtlichere Bildung einer über 300° siedenden, unerquicklichen, braunen, dickflüssigen, stark aminartig riechenden Base herabgedrückt zu werden. Die wenig einladenden Eigenschaften dieser Substanz liessen mich von ihrer Untersuchung einstweilen abstehen.

Die Metabase krystallisirt aus Petroläther in farblosen, hexagonal aussehenden, aber dem rhombischen System angehörenden Blättern. Es gelang mir vorläufig nicht, zwei Isomere nachweisen zu können und die Base selbst sowie die im Folgenden beschriebenen Derivate besitzen ganz den Charakter eines einheitlichen chemischen Individuums. Die Verbindung schmilzt bei 40—41° und siedet bei 288—292°.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 35, 428.

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. 35, 216.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 1900.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 2940.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}N$	Gefunden	
		I.	II.
C	84.28	84.01	— pCt.
H	8.14	8.51	— »
N	7.58	—	7.04 »

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich und setzt sich beim Verdunsten der Lösung in farblosen Prismen ab.

Das Jodhydrat ist in kaltem Wasser sehr schwer, leicht in heissem löslich. Es bildet lange, farblose Nadeln, die bei längerem Liegen an der Luft sich schwärzen.

Das Pikrat,  $C_{13}H_{15}N \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$ , ist in Wasser kaum löslich; leicht löst es sich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in gelben Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 219° bis 220°.

Ber. für $C_{13}H_{15}N \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$		Gefunden
C	55.07	54.85 pCt.
H	4.35	4.68 »

Das Chloroplatinat,  $(C_{13}H_{15}NClH)_2PtCl_4 + 2H_2O$ , löst sich in kaltem Wasser schwer und fällt aus siedender Lösung in gelbrothen Blättchen oder feinen Nadelchen.

Ber. für $(C_{13}H_{15}NClH)_2PtCl_4 + 2H_2O$		Gefunden
$H_2O$	4.41	4.52 pCt.

Ber. für $(C_{13}H_{15}NHCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	24.98	24.69 pCt.

Das Jodmethylat,  $C_{13}H_{15}N \cdot JCH_3 + H_2O$ , bildet sich leicht beim Erwärmen der Componenten und bildet gelbe Nadeln, die leicht in heissem Wasser sich lösen und beim Erkalten sich abscheiden. Beim Trocknen ändert diese Verbindung die Farbe nicht.

Ber. für $C_{13}H_{15}N \cdot JCH_3 + H_2O$		Gefunden
$H_2O$	5.22	5.23 pCt.

Ber. für $C_{13}H_{15}N \cdot JCH_3$		Gefunden
J	38.84	38.95 pCt.

Das Chloroplatinat,  $(C_{13}H_{15}NClCH_3)_2PtCl_4$ , stellte ich wieder dar durch Ausfällen der wässerigen Lösung mit Silbernitrat und Zusatz von Salzsäure im Ueberschuss; das Filtrat wurde mit Platinchlorid versetzt und beim Einengen schieden sich glänzende orangerothe Kryställchen aus.

Ber. für $(C_{13}H_{15}NClCH_3)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	24.07	24.09 pCt.

### Reduction.

Durch anhaltendes Kochen mit Zinn und Salzsäure am Rückflusskühler nimmt die Base Wasserstoff auf, jedoch ist die Reduction nicht ganz vollständig, weshalb auch bei der Analyse keine genauen Zahlen

gefunden wurden. Dass Reduction stattgefunden, beweist das Verhalten des erhaltenen, schwach gelb gefärbten Oeles (Sdp. 282—285°).

Das Chlorhydrat bildet farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Platinchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung desselben einen amorphen Niederschlag, der sich beim Erwärmen noch weiter zersetzt.

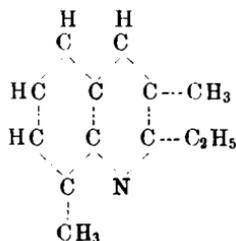
Verdünnte Salpetersäure löst die Hydrobase mit stark gelber Farbe auf.

$\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -methyl-*o*-toluchinolin,  $C_{13}H_{15}N$  (1, 2).

Zu einem abgekühlten Gemisch von 44 g *o*-Toluidin und 66 g concentrirter Salzsäure wurden unter steter Abkühlung 70 g Propylaldehyd zugegeben. Während bei Anwendung von 1.4 Toluidin der Aldehydzusatz unter rascher Lösung des Toluidinsalzes starke Erwärmung hervorruft, erwärmt sich die Masse beim Condensiren des 1, 2 Toluidins nur schwach. Nach 3tägigem Stehen in kaltem Wasser und nachherigem 2stündigen Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Reaction beendet. Die hierbei entstehende Base ist farblos, fest, schmilzt bei 44° und siedet bei 279—280° (uncorr. 717 mm Barom.). Aus Petroläther krystallisiren fast centimeterdicke, prachtvoll ausgebildete, monokline Krystalle. Die Ausbeute betrug 9 g.

Ber. für $C_{13}H_{15}N$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	84.28	84.13	84.05	—	— pCt.
H	8.14	8.54	8.41	—	— „
N	7.57	—	—	7.75	7.32 „

Die Constitution dieser Base ist ihrer Bildung aus *o*-Toluidin zufolge nachstehende:



Das Chlorhydrat bildet feine, farblose Nadeln, die in Wasser und verdünnter Salzsäure leicht löslich sind.

Das Jodhydrat bildet farblose, sehr lange Nadeln, die aber ziemlich unbeständig sind und unter Zersetzung sich bald braun und schwarz färben; es löst sich leicht in heissem, sehr schwer in kaltem Wasser.

Das Pikrat,  $C_{13}H_{15}N \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$ , fällt aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats durch Pikrinsäurelösung in gelben Blättchen aus, die unter vorhergehendem Erweichen bei  $187^\circ$  schmelzen. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es dicke Nadeln. In Wasser ist es fast unlöslich.

Ber. für $C_{13}H_{15}N \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$	Gefunden
C 55.07	54.75 pCt.
H 4.35	4.72 »

Das Chloroplatinat,  $(C_{13}H_{15}NClH)_2PtCl_4$ , krystallisirt wasserfrei in grossen Blättchen aus heissem Wasser.

Ber. für $(C_{13}H_{15}NClH)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 24.98	24.77 pCt.

Das Jodmethylat,  $C_{13}H_{15}N \cdot JCH_3 + 2H_2O$ , krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln, die bei  $100^\circ$  unter Abgabe des Krystallwassers sich intensiv gelb färben.

Ber. für $C_{13}H_{15}N \cdot JCH_3 + 2H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 9.92	10.49 pCt.
Ber. für $C_{13}H_{15}N \cdot JCH_3$	Gefunden
J 38.84	39.05 pCt.

Das Platindoppelsalz,  $(C_{13}H_{14}NCH_3ClH)_2PtCl_4$ , wurde dargestellt durch Entfernen des Jods mit Silbersalpeter und Abscheidung des überschüssigen Silbers mit Salzsäure. Das mit Platinchlorid versetzte Filtrat scheidet beim Einengen glänzende, orangerothe Nadelchen ab.

Berechnet	Gefunden	
für $(C_{13}H_{15}NCH_3Cl)_2PtCl_4$	I.	II.
Pt 24.07	24.27	24.21 pCt.

#### Hydrobase, $C_{13}H_{19}N$ .

Durch Erhitzen von 2 g  $C_{13}H_{15}N$  (1, 2) mit Zinn und Salzsäure während 10 Stunden erhalten, stellt sie ein gelblich gefärbtes Oel vom Siedepunkt  $274-276^\circ$  (uncorr., 724 mm Bar.) dar. Mit Wasserdampf ist sie schwer flüchtig. Verdünnte Salpetersäure löst Spuren des Körpers mit intensiverer Farbe.

Ber. für $C_{13}H_{19}N$	Gefunden
C 82.50	82.54 pCt.
H 10.07	9.93 »

Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer löslich und bildet farblose Kryställchen. Platinchlorid erzeugt eine amorphe, rothbraune Färbung.