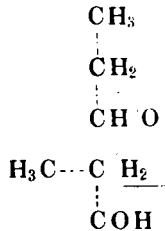


116. W. v. Miller und Fr. Kinkelin: Ueber eine neue Reihe von Chinolinderivaten.

(Eingegangen am 11. März.)

Lieben und Zeisel<sup>1)</sup> haben durch Condensation zweier Moleküle Propylaldehyd einen homologen Crotonaldehyd in folgender Weise erhalten:



In derselben Art verlaufen offenbar auch die Condensationen, die man mit normalem Butylaldehyd, Valeraldehyd, Oenanthol etc. vornimmt, wenigstens scheint es durch die Chinolinderivate, welche aus diesen (bisher allerdings noch nicht isolirten) Aldehyden dargestellt und in einer Reihe von Abhandlungen<sup>2)</sup> beschrieben worden sind, wahrscheinlich gemacht.

Diese Chinolinderivate haben das Gemeinsame, dass sie sämmtlich zwei aliphatische Seitenketten im Pyridinkerne enthalten und zwar die kürzere in der  $\beta$ -, die längere in der  $\alpha$ -Stellung. Beispielsweise giebt obiger Aldehyd von Lieben und Zeisel mit Anilin und Salzsäure erhitzt ein  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -methylchinolin.

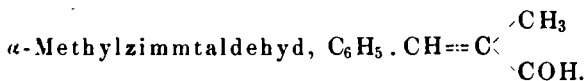
Wenn es nun gelang, Homologe des Zimmtaldehyds darzustellen, welche in analoger Bildung eine aliphatische Seitenkette in der  $\alpha$ -Stellung enthielten, so war mit diesen Aldehyden durch Condensation mit primären Aminen eine weitere Reihe von Chinolinderivaten vor auszusehen, welche alle in der  $\alpha$ -Stellung des Pyridinkernes das Phenylradical, in der  $\beta$ -Stellung ein Radical der Fettreihe enthielten.

Solche Homologe des Zimmtaldehyds sind bisher noch nicht dargestellt worden, aber es bot sich hierzu der Weg in der Einwirkung von Propylaldehyd, normalem Butylaldehyd, Valeraldehyd etc. auf Benzaldehyd unter Zusatz von Natronlauge nach der Methode von Claisen.

Wir haben zunächst den  $\alpha$ -Methylzimmtaldehyd dargestellt und mit diesem unter Zusatz von Anilin und Salzsäure den ersten Repräsentanten der angestrebten und oben näher bezeichneten Reihe von Chinolinderivaten erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 786.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1714; XVIII, 3361 u. 3373.



Zur Darstellung dieses Aldehyds wurden 100 g reiner Benzaldehyd in einem Liter Alkohol gelöst, die Lösung mit 5 Liter Wasser verdünnt und sofort 58 g Propionaldehyd und 70 g 10procentiger Natronlauge zugegeben. Die Reaction tritt alsbald ein unter Abscheidung eines dicken Oeles; nach 24 Stunden ist dieselbe zu Ende. Um das Absitzen des Oeles zu erleichtern, wurde mit Essigsäure angesäuert, die wässrige Lösung sodann abgehoben und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherrückstände wurden mit dem Oele vereinigt und das Ganze der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen.

Der bei 100 mm Druck unter 130° übergehende Antheil bestand grösstentheils aus unverändertem Benzaldehyd, der als solcher durch die Analyse seiner charakteristischen Phenylhydrazinverbindung identificirt wurde.

Um aus dem höher siedenden Antheil den  $\alpha$ -Methylzimtaldehyd zu isoliren, behandelten wir denselben mit saurem schwefligsaurem Natron, zersetzten die Sulfitverbindung mit Soda und reinigten den Aldehyd durch Destillation im luftverdünnten Raum.

Bei 100 mm Druck ging bei 150°, wie die nachfolgende Analyse zeigt, ziemlich reiner Aldehyd über.

0.2156 g Substanz gaben 0.6460 g Kohlensäure und 0.1430 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$	Gefunden
C	82.19	81.72 pCt.
H	6.85	7.35 »

Der  $\alpha$ -Methylzimtaldehyd ist ein hellgelbes Liquidum, dessen Geruch dem des Zimtaldehyds ganz ähnlich ist; er reducirt ammoniakalische Silberlösung und verbindet sich sowohl mit Natriumdisulfit als auch mit Phenylhydrazin. Letztere Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben, platten Nadeln, die bei 137° schmelzen.

0.2075 g Substanz gaben bei 713 mm Bar. und 19° 23 cem Stickstoff.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$	Gefunden
N	11.87	11.99 pCt.

#### Oxydation des $\alpha$ -Methylzimtaldehyds.

Wenn der eben beschriebene homologe Zimtaldehyd die von uns angegebene Formel besass, so musste er bei der Oxydation  $\alpha$ -Methylzimtsäure geben, eine Säure, die schon unter dem Namen »Phenyl-

crotonsäure von Perkin<sup>1)</sup>, sowie von Conrad und Hodgkinson<sup>2)</sup> beschrieben worden ist.

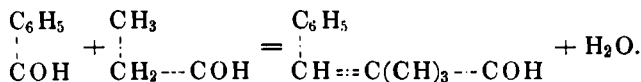
Zu dem Ende wurde der Aldehyd mit Silberoxyd in verdünnter alkoholischer Lösung einige Tage im Wasserbade am aufsteigenden Kühler erhitzt. Es entstand hierbei eine Säure, welche zur Isolirung in das schwerlösliche Barytsalz übergeführt, mit Salzsäure wieder frei gemacht und durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol rein erhalten wurde.

Sie krystallisirte in langen, farblosen Nadeln, die glatt bei 82° schmolzen.

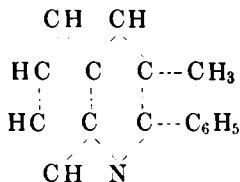
0.2755 g Substanz gaben 0.7490 g Kohlensäure und 0.1590 g Wasser.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C	74.07	74.15 pCt.
H	6.18	6.41 »

Die Säure ist nach ihren Eigenschaften und ihrem Schmelzpunkt in der That identisch mit der Phenylcrotonsäure der oben genannten Forscher. Die Einwirkung des Propionaldehyds auf den Benzaldehyd lässt sich daher nach folgender Gleichung formuliren:



$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -methylchinolin,



Der  $\alpha$ -Methylzimtaldehyd musste beim Erwärmen mit Anilin und Salzsäure das überschriebene Homologe des  $\alpha$ -Phenylchinolins geben. Zur Darstellung desselben liess sich der rohe Aldehyd verwenden, wie er bei der Destillation im luftverdünnten Raume nach Entfernung des Benzaldehydes zurückbleibt. 40 g desselben wurden zu einem Gemische von 25 g Anilin und 25 g conc. Salzsäure gegeben und die Mischung in einem offenen Kolben im Schwefelsäurebade während 4 Stunden auf 200° erhitzt. Die resultirende dunkelbraune Masse löste sich in wenig salzsaurem Alkohol und beim allmählichen

<sup>1)</sup> Jahresber. 1877, 789.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 193. 310.

Verdünnen der Lösung mit Wasser fielen grosse Mengen von Harz aus, deren Abscheidung durch anhaltendes Schütteln sich beschleunigen liess. Die abgessene hellgelbe Lösung wurde mit Aetznatron versetzt und die ausfallenden Basen mit Aether aufgenommen. In der wässrigen, alkalischen Lösung blieb ein Körper zurück, über den später berichtet werden soll. Die Aetherauszüge wurden nach dem Abdessilliren des Lösungsmittels gesammelt und fractionirt. Der von 250° an übergehende, dickflüssige Antheil wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Natriumnitrit versetzt, aufgeköcht und dann von den abgeschiedenen Harzmassen abfiltrirt. Die mit Alkali wieder freigemachte und mit Aether ausgezogene Base führten wir zur Reinigung in das schwer lösliche Pikrat über, schieden dieselbe nochmals ab und destillirten sie zum zweiten Male. Wir erhielten so ein dickes Oel, welches indess bei mehrtägigem Stehen krystallinisch erstarrte. Schon geringe Beimengungen von Verureinigungen verhindern die Krystallisation. Die Base wurde endlich scharf abgepresst und aus wenig Petroleumäther umkrystallisirt.

Sie krystallisirt in concentrisch verwachsenen, farblosen Prismen, die bei 52—53° schmelzen und nach den Messungen des Hrn. Prof. Haushofer dem rhombischen Systeme angehören<sup>1)</sup>. Sie ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther. Beim Erhitzen riecht sie stechend und destillirt erst über 300°.

0.2440 g Substanz gaben 0.7865 g Kohlensäure und 0.1355 g Wasser.

0.2315 g Substanz gaben bei 20° und 704 mm B. 14 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{16}H_{13}N$	Gefunden
C 87.67	87.90 pCt.
H 5.94	6.17 >
N 6.39	6.43 >

Die Base ist in Salz- und Schwefelsäure leicht löslich.

Platindoppelsalz. Wird eine verdünnte salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, so fällt das Doppelsalz sehr bald als krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe löst sich in der stark salzsauren Mutterlauge beim Erhitzen und krystallisirt beim Erkalten in rothgelben Blättchen.

0.3285 g Substanz gaben 0.0750 g Platin.

Ber. für $(C_{16}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 22.95	22.83 pCt.

Pikrinsaures Salz. Dasselbe scheidet sich sofort in Form gelber Blättchen ab, wenn die alkoholische Lösung der Base und Pikrin-

<sup>1)</sup> Näheres wird in Groth's Zeitschr. f. Kr. publicirt werden.

säure zusammengegossen werden. Es löst sich sehr schwer in heissem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in grossen gelben Blättern ab, die bei 202° schmelzen.

0.2245 g Substanz gaben bei 23° und 701 mm B. 27 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{22}H_{16}N_4O_7$	Gefunden
N 12.50	12.56 pCt.

Das chromsaure Salz krystallisirt aus sehr verdünnter Lösung in rothen Prismen.

Diesen Eigenschaften nach ist die Base verschieden von dem Flavolin von Ch. Rudolph und O. Fischer<sup>1)</sup>, welches ein  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -methylchinolin ist, sowie von dem  $\gamma$ -Phenylchinaldin, welches R. Geigy und W. Koenigs<sup>2)</sup> dargestellt haben. Seiner Bildungsweise nach kann kein Zweifel herrschen, dass es als  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -methylchinolin aufzufassen ist.

Nebenproduct bei der Darstellung des  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -methylchinolins.

Wie bereits erwähnt, bleibt beim Ausschütteln der Rohbase mit Aether ein Körper in geringer Menge in der wässrigen, alkalischen Lösung zurück. Derselbe wurde aus der durch Erhitzen vom Aether befreiten Flüssigkeit durch Aussalzen in Form feiner Nadelchen gefällt und nach dem Abfiltriren und Trocknen durch Auflösen in absolutem Alkohol vom Kochsalz möglichst getrennt. Aus heissem, mit etwas Alkohol versetzten Benzol krystallisirte die Substanz in farblosen Nadeln, die starken Gehalt an Chlor zeigten, welches durch salpetersaures Silber herausgenommen werden konnte. Der Körper, der übrigens nicht vollkommen frei von Kochsalz zu erhalten war, erwies sich als leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Zur Analyse wurde er in das Platindoppelsalz verwandelt, das zuerst amorph ausfiel, in kurzer Zeit aber in federförmige Kryställchen übergang. Das lufttrockne Salz verlor bei 100° kein Wasser.

0.3455 g Substanz gaben 0.0725 g Platin.

0.3135 » » » 0.2875 » Chlorsilber.

0.2435 » » » 0.4415 » Kohlensäure, 0.0915 g Wasser.

Diese Zahlen weisen auf eine Formel  $(C_{19}H_{17}N_1HCl)_2PtCl_4$ .

	Berechnet	Gefunden
C	49.16	49.45 pCt.
H	3.88	4.17 »
N	3.02	— »
Cl	22.97	22.65 »
Pt	20.97	20.98 »

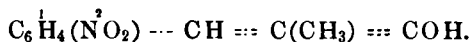
<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1500.

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

Ueber die Constitution dieses Nebenproducts haben wir allerdings Vermuthungen, versagen es uns aber zunächst dieselben auszusprechen. Wir bemerken nur, dass sich unter gleichen Verhältnissen ein analoges Nebenproduct bei der Darstellung von  $\alpha$ -Phenylchinolin bildet, über welches demnächst von anderer Seite berichtet werden wird. Der Charakter der Verbindung ist der einer Ammoniumbase.

Von Schülern des hiesigen Laboratoriums werden eben Condensationen des Benzaldehyds mit den zugänglichen Aldehyden der Fettreihe (norm. Buthylaldehyd, Valeraldehyd, Oenanthol) vorgenommen, um mit diesen homologen Zimmtaldehyden zu einer grösseren Zahl von Gliedern dieser neuen Reihe von Chinolinderivaten zu gelangen, welche sämmtlich das Phenylradical in der  $\alpha$ -Stellung, das aliphatische Radical in der  $\beta$ -Stellung im Pyridinkerne enthalten werden.

*m*-Nitro- $\alpha$ -methylzimmtaldehyd<sup>1)</sup>,



Die Darstellung dieser Verbindung interessirte uns deshalb, weil wir von ihr aus in erster Linie zu einem Isomeren des Flavanilins und weiterhin zu Homologen der früher von uns beschriebenen Dichinolyline<sup>2)</sup> zu gelangen hofften. Der Körper wurde in analoger Weise erhalten, wie früher<sup>3)</sup> der *m*-Nitrozimmtaldehyd.

100 g *m*-Nitrobenzaldehyd wurden in 2 L Alkohol gelöst, die Lösung mit 4 L Wasser verdünnt, durchgeschüttelt und sofort mit 40 g Propionaldehyd und 70 g 10procentiger Natronlauge versetzt. Bleibt nun die Mischung sich selbst überlassen, so färbt sie sich allmählich graubraun und nimmt eine milchige Beschaffenheit an. Alsbald aber fängt die amorphe Ausscheidung zu krystallisiren an und nach Verlauf von 12 Stunden ist die Flüssigkeit mit centimeterlangen Krystallen des *m*-Nitro- $\alpha$ -methylzimmtaldehydes erfüllt. Diese werden abgesaugt, etwas mit Wasser nachgewaschen und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise den Aldehyd beinahe vollkommen rein. Eine geringe Menge öligler Beimischung bleibt in Alkohol gelöst; dieselbe findet sich auch in der wässerigen Mutterlauge. Die Ausbeute an *m*-Nitro- $\alpha$ -methylzimmtaldehyd beträgt über 60 pCt. der Theorie.

Der *m*-Nitro- $\alpha$ -methylzimmtaldehyd krystallisirt aus heissem Alkohol in dünnen Prismen, die bei 83° schmelzen. Dieselben sind leicht

<sup>1)</sup> Wir sind eben daran, durch directes Nitriren des  $\alpha$ -Methylzimmtaldehyds zum Para- und Orthoderivat zu gelangen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 483.

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

löslich in Aether, Benzol und Petroleumäther, schwer löslich in heissem Wasser. Aus letzterem scheiden sich beim Erkalten farblose, feine Nadeln ab.

0.2935 g Substanz gaben 0.6755 g Kohlensäure und 0.1295 g Wasser.

0.2425 g Substanz gaben bei 20° und 716 mm B. 17 ccm Stickstoff.

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	Gefunden
C 62.83	62.77 pCt.
H 4.71	4.90 „
N 7.33	7.59 „

Der Aldehyd reducirt beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung und verbindet sich sehr leicht mit Phenylhydrazin. Letztere Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden, goldgelben Nadeln, die bei 135° schmelzen und sich am Lichte roth färben.

0.2105 g Substanz gaben bei 20° und 716 mm B. 29.3 ccm Stickstoff.

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
N 14.95	15.07 pCt.

Das Anilid ist ein Oel, dessen salzsaures Salz aus heissem, wässrigem Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt.

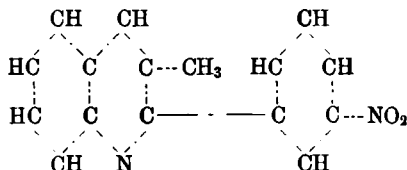
Es entsteht, wenn eine Mischung von Anilin und *m*-Nitro- $\alpha$ -phenylzimmtaldehyd längere Zeit steht; so scheidet sich ein gelber krystallinischer Körper ab, der aus heissem Alkohol umkrystallisirt in Form gelber Nadelchen erhalten wird, die bei 170° schmelzen.

0.2515 g Substanz gaben bei 708 mm B. und 22° 28.5 ccm Stickstoff.

	Berechnet		
für C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )---CH---C(CH <sub>3</sub> )---CH		$\begin{array}{c} \text{---NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{---CH} \\ \diagup \\ \text{---NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Gefunden
N	11.69		11.99 pCt.

Der *m*-Nitro- $\alpha$ -methylzimmtaldehyd wird von Zinn und Salzsäure energisch angegriffen; über die sich hierbei ergebenden Producte werden wir nächstens berichten.

*m*-Nitro- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -methylchinolin,



Zur Darstellung dieser Base wurden 40 g Anilin mit 50 g concentrirter Salzsäure versetzt, zu dem Salze 50 g *m*-Nitromethylzimmt-

aldehyd gegeben und das Gemisch 4—5 Stunden im offenen Kolben in einem Schwefelsäurebade auf 170—180° erhitzt. Die dunkelbraune Schmelze wurde in salzsaurem Alkohol gelöst und mit Wasser versetzt, wobei dunkle Harzmassen ausfielen, die von denselben abgegossene Lösung sodann mit Aetznatron übersättigt, die abgeschiedenen Basen mit Aether aufgenommen und der nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand in Schalen mehrere Tage stehen gelassen, worauf ein Theil des *m*-Nitro- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -methylchinolins auskrystallisirte. Nach dem Anrühren mit etwas Aether liess sich der anhängende Syrup absaugen und die Base durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reinigen. Den Rest der Base bekamen wir in folgender Weise: der abgesaugte Syrup wurde vom Aether befreit, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasser verdünnt, die Lösung vom Harz abgegossen und mit essigsaurem Natron versetzt. Es fiel neben Harz noch vorhandenes *m*-Nitrophenylmethylchinolin nieder, worauf die wässrige Lösung nach einigem Stehen abgegossen und der Rückstand mit wenig Aether digerirt wurde. Die Schmierer gingen in Lösung und zurück blieb die rohe Base, die wie oben gereinigt wurde. Die Ausbeute betrug nur 5 g.

Um den Körper analysenrein zu erhalten wird er am Besten in Benzol aufgenommen, die Lösung vorsichtig mit Petroleumäther versetzt, die schwach gelbgefärbte Lösung von den ausgefallenen Verunreinigungen abgegossen und die nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels nahezu rein zurückbleibende Base schliesslich aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das *m*-Nitrophenylmethylchinolin krystallisirt aus Alkohol in kleinen Blättchen, die bei 145° schmelzen. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol und in Benzol, schwer löslich in Aether und Petroleumäther.

0.2535 g Substanz gaben 0.6745 g Kohlensäure und 0.1130 g Wasser.

0.2145 g Substanz gaben bei 18° und 718 mm B. 20.5 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C	72.72	72.56 pCt.
H	4.55	4.95 »
N	10.61	10.45 »

Das salzsaure Salz der Base krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure in concentrisch verwachsenen kurzen Prismen. Dasselbe ist in Folge von Zersetzung unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol.

Platindoppelsalz. Wird eine heisse, salzsaure Lösung in wässrigem Alkohol mit Platinchlorid versetzt, so fällt beim Erkalten das Doppelsalz in langen Nadeln aus.



0.3545 g Substanz verloren bei 120° 0.015 g Wasser.

0.3590 g Substanz gaben 0.0715 g Platin.

0.3740 g Substanz gaben 0.0750 g Platin.

Berechnet		Gefunden	
für $(C_{15}H_{12}N_2O_2HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$			
H <sub>2</sub> O	3.69	4.22	— pCt.
Pt	19.89	19.92	20.05 »

*m*-Amido- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -methylchinolin.

Das *m*-Nitro- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -methylchinolin wird von Zinn und concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade sehr leicht zur Amidbase reducirt. Wird nach dem Entzinnen der verdünnten Lösung mit Schwefelwasserstoff das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Krystallbildung eingedampft, so krystallisirt beim Erkalten das salzsaure Sulz in röthlich gefärbten, glänzenden Prismen. Dasselbe ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Salzsäure vollkommen rein.

Versetzt man die wässrige Lösung desselben mit Ammoniak, so fällt die freie Base harzartig aus und wird in diesem Zustande sehr leicht von Aether aufgenommen. Nach dem Abdestilliren desselben hinterbleibt dieselbe als dicker Syrup, der beim Zusammenbringen mit einem Krystallfragment des  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -methylchinolins krystallinisch erstarrt. Aus einer warmen Lösung in wässrigem Alkohol krystallisirt die Base beim Stehen in Prismen, die bei 115° schmelzen. Die feste Substanz ist in Alkohol und Benzol sehr leicht, in Aether ziemlich leicht löslich. Charakteristisch ist die geringe Neigung zu krystallisiren.

0.2300 g Substanz gaben 0.6915 g Kohlensäure und 0.1280 g Wasser.

0.2490 g Substanz gaben bei 22° und 720 mm B. 27 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_2$		Gefunden
C	82.05	81.99 pCt.
H	5.99	6.18 »
N	11.96	11.70 »

Die Base ist zweisäurig. Die neutralen Salze sind farblos, die basischen gelb gefärbt, aber ohne Färbevermögen, wie auch die basischen Salze des *m*-Amidophenylchinolins, welche wir früher<sup>1)</sup> beschrieben haben.

Neutrales salzsaures Salz. Dasselbe krystallisirt rein in gelblich gefärbten, glänzenden Prismen, die in Wasser (mit gelber Farbe) leicht, in kalter verdünnter Salzsäure schwer löslich sind. Es

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1904.

enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die es bei 100° ohne Salzsäureverlust abgibt.

0.4655 g Substanz gaben 0.3880 g Chlorsilber.

1.1765 g Substanz verloren 0.1265 g Wasser.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_2(HCl)_2 + 2H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O 10.50	10.75 pCt.
Cl 20.69	20.59 »

Platindoppelsalze. Wird eine mit Eiswasser gekühlte, salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, so entsteht ein amorpher Niederschlag, der sich nach Verlauf mehrerer Stunden in rautenförmige, orange Täfelchen verwandelt. Dieselben enthalten 2 Moleküle Krystallwasser, welches bei 100° entweicht.

0.4695 g Substanz gaben 0.1335 g Platin.

0.6320 g Substanz verloren 0.0335 g Wasser.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_2(HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O 5.21	5.37 pCt.
Pt 28.62	28.43 »

Wird hingegen eine heisse, verdünnte Lösung des Salzes mit Platinchlorid versetzt, so entsteht ebenfalls ein amorpher Niederschlag, der aber in die concentrisch verwachsenen, hellgelben Blättchen des wasserfreien Salzes übergeht.

0.508 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.1565 g Platin.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_2(HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 30.23	30.89 pCt.

Das *m*-Amido- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -methylchinolin ist isomer mit dem Flavanilin, aber im Gegensatz zu diesem kein Farbstoff. Diese beiden Verbindungen unterscheiden sich von einander durch die Stellung der Methylgruppen im Pyridinkerne und noch dadurch, dass die Nitrogruppe im Phenylreste bei uns sich in der Metastellung, im Flavanilin aber nach neueren Untersuchungen<sup>1)</sup> in der Parastellung befindet.

Wir sind eben daran das entsprechende Chinolinderivat aus dem *p*-Nitro- $\alpha$ -methylzimtaldehyd darzustellen und erwarten so einen dem Flavanilin ähnlichen Farbstoff zu erhalten, wenn nicht so würde die farbstoffgebende Natur des Flavanilins auf der Stellung des Methyls beruhen, was uns aber nicht wahrscheinlich erscheint.

Das Flavanilin lässt sich bekanntlich nicht reduciren, wenn wir auch die von den Entdeckern dieser Verbindung für dieses Unvermögen angeführten Gründe als unzutreffend bezeichnen mussten<sup>2)</sup>. Das Isomere des Flavanilins lässt sich dagegen ganz leicht reduciren; nur ist wie sich in Folgendem zeigen wird das Reductionsproduct von sehr

<sup>1)</sup> Sitzungsab. d. k. Akademie d. Wissenschaften 15, 327.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1910.

unerquicklichen Eigenschaften. Weder es selbst noch seine Salze, noch auch das Jodmethylat sind krystallisirt zu erhalten. Es sind mehr oder weniger gelb gefärbte syrupöse Körper.

In der Acetylverbindung gelang es uns jedoch eine krystallisirte, der Analyse zugängliche Substanz zu gewinnen.

*m*-Amido- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -methylhydrochinolin.

Das *m*-Amido- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -methylchinolin wird auf dem Wasserbade von Zinn und concentrirter Salzsäure im Verlaufe von 2—3 Stunden zur Hydrobase reducirt. Nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrates hinterbleibt das salzsaure Salz der Base als Syrup, der bis jetzt nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Ebensowenig gelang es mit Schwefelsäure und Pikrinsäure krystallinische Salze zu erhalten. Wird die freie Hydrobase durch Ammoniak aus dem salzsauren Salze abgeschieden und mit Aether aufgenommen, so hinterbleibt sie nach Entfernung des Letzteren als dicke Masse, die analog dem *m*-Amidophenylhydrochinolin ammoniakalische Silberlösung reducirt und mit Platinchlorid und Chromsäure sofort dunkelfarbige, amorphe Niederschläge erzeugt.

Da auch die freie Base nicht krystallisirt zu erhalten war, so führten wir dieselbe durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ihr Diacetylderivat über. Nach Zerstörung des unveränderten Anhydrids durch Kochen mit Wasser, erstarrte das ungelöst gebliebene Oel beim Stehen krystallinisch. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielten wir das Diacetylproduct in farblosen, dünnen Prismen, die bei 178° schmolzen und in Säuren unlöslich waren.

0.2425 g Substanz gaben 0.6585 g Kohlensäure und 0.1540 g Wasser  
0.2425 g Substanz gaben bei 697 mm B. und 21° 20.5 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2(COCH_3)_2$		Gefunden
C	74.54	74.06 pCt.
H	6.83	7.05 »
Pt	8.69	8.85 »

München, Laborat. d. königl. techn. Hochschule.