

Bezüglich der Reactionen des Cyanamins sei hier nur bemerkt, dass dasselbe durch Chromsäure zu einem neuen Farbstoff oxydirt wird dessen violettblaue Nüance und prächtige zinnoberrothe Fluorescenz ihn scharf vom Cyanamin unterscheidet. Die Base dieses Farbstoffes ist orangeroth und erinnert durch ihre Fähigkeit, sich in Aether mit gelber Farbe und kräftiger Fluorescenz zu lösen, an die Eurhodine.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Rudolf Zaertling mit grossem Eifer und Geschick unterstützt worden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage.

Organisches Laboratorium der Königl. technischen Hochschule zu Berlin, den 15. Juli 1890.

351. W. v. Miller: Gesetzmässigkeiten bei der Oxydation von Chinolinderivaten.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in München.]

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Erste Mittheilung.]

Obwohl in der Chinolinreihe durch verschiedene Forscher mannigfache Oxydationen ausgeführt worden sind, so erweisen sich dieselben wenigstens bei den Oxydationen mit Chromsäuregemischen doch nicht zahlreich genug, noch derart gewählt, dass es möglich wäre hierbei Gesetzmässigkeiten zu erkennen und einen genügenden Einblick in die Festigkeitsverhältnisse des Chinolinmoleküls resp. seiner Derivate zu gewinnen. Wie weit dieses zur Zeit gelungen ist durch die ergänzenden Arbeiten, die ich in den letzten Jahren mit meinen Schülern ausgeführt habe, soll nachfolgend gezeigt werden.

Die auf diesem Gebiete bereits publicirten Arbeiten werden citirt, die nicht publicirten in den folgenden Blättern in aller Kürze beschrieben.

Es ist zu unterscheiden ob die Oxydationen mit Chromsäuremischungen oder mit Permanganat ausgeführt worden sind. Im ersteren Falle werden im Allgemeinen nur die Seitenketten angegriffen, während der Benzol und Pyridinring fast durchgängig erhalten

bleibt ¹⁾, in letzterem Falle wird, wenn auch in erster Linie nur eine Seitenkette oxydiert wird, immer schliesslich entweder der Benzol- oder Pyridinring gesprengt.

»Ergebnisse der Oxydation mit Chromsäuremischungen.«

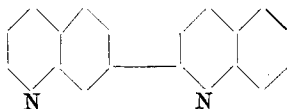
Sämtliche im Pyridinkern durch Methyl substituirte Chinolin-derivate gehen in die betreffenden Chinolincarbonsäuren über.

- Chinaldin giebt Chinaldinsäure ²⁾,
 β -Methylchinolin giebt Chinolin- β -carbonsäure ³⁾,
 Lepidin giebt Cinchoninsäure ⁴⁾.

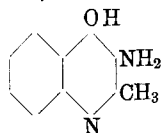
In die genannten Säuren gehen auch die entsprechenden Py-Aethylchinoline über.

- α -Aethylchinolin giebt Chinaldinsäure ⁵⁾,
 β -Aethylchinolin giebt Chinolin- β -carbonsäure ⁶⁾,
 γ -Aethylchinolin giebt Cinchoninsäure ⁷⁾.

¹⁾ Das Chinolinmolekül bleibt entweder unangegriffen oder wird bei gesteigerten Oxydationsbedingungen verbrannt; s. Hoogewerff und van Dorp, Rec. d. trav. chim. d. P. B. I, 107, s. auch Skraup's Oxydationen von *o*-, *m*- und *p*-Oxychinolin (Wien. Monatshefte III, 548 u. 561). Einige Fälle liegen indess vor, wo auch schon durch Chromsäuremischung Ringspaltung eintrat. So bei der Oxydation von β -Dichinolyllin



durch O. Fischer und v. Loo, die mit Chromsäure und Eisessig Metachinolincarbonsäure, mit Chromsäure und Schwefelsäure Pyridylchinolincarbonsäure erhielten (diese Berichte XIX, 2471) und bei der Oxydation von Amidooxychinaldin



das Conrad und Eckhardt zu Acetantranilsäure oxydiren konnten (diese Berichte XXI, 1979). Der letztere Fall findet seine Erklärung in der Anhäufung pyridinspaltender Gruppen im Pyridinkern (s. sp.) Bei der Oxydation von α -Naphtochinolin entsteht Naphtochinolinchinon (Skraup und Cobenzl, Wien. Monatsh. IV, 401 u. 446) Anthrachinolin gab mit Chromsäure und Eisessig Anthrachinonchinolin (Graebe, Ann. Chem. Pharm. 201, 349).

²⁾ Döbner und v. Miller, diese Berichte XVI, 2472.

³⁾ Döbner und v. Miller, diese Berichte XVIII, 1640.

⁴⁾ Weidel, Monatsh. für Chem. III, 79.

⁵⁾ L. Reher, diese Berichte XIX, 2996.

⁶⁾ M. Kahn, diese Berichte XVIII, 3370.

⁷⁾ L. Reher, diese Berichte XIX, 3000.

Auch längere Seitenketten werden zu Carboxyl abgebaut wie die Oxydation des γ -Phenylchinophtalons¹⁾ zu γ -Phenylchinaldinsäure, des γ -Benzylidenchinolins²⁾ zu Cinchoninsäure, des *p*-Oxy- α -phenylchinolins zu Chinaldinsäure (Weidel, W. M. G. VIII, 132) und des *p*-Oxy-*m*-methyl- α -phenylchinolins zu Chinaldinsäure zeigen (Weidel, Bamberger, W. M. G. IX, 108).

Die Toluchinoline (im Benzolkern methylirten Chinoline) sind bis jetzt noch nicht mit Chromsäure oxydirt worden, werden aber hierbei ohne jeden Zweifel in die entspr. Chinolin-(B)-carbonsäuren übergehen.

Wenn zwei Methylene im Pyridinkern mit einander in Concurrrenz treten so erweist sich das in der α -Stellung befindliche als das stärkste, das in der γ -Stellung als das schwächste.

- α - β -Dimethylchinolin giebt die α -Methyl- β -chinolincarbonsäure³⁾,
- β - γ -Dimethylchinolin giebt die β -Methylcinchoninsäure (Fr. Seitz s. später),
- α - γ -Dimethylchinolin giebt die α -Methylcinchoninsäure⁴⁾.

Wenn ein Pyridinmethyl mit einem Benzolmethyl in Concurrrenz tritt, so erwies sich in den bisherigen Fällen das letztere als das schwächere.

- α -Methylorthotoluchinolin giebt Chinaldinorthocarbonsäure (R. Meyer, s. später),
- α -Methylmetatoluchinolin giebt Chinaldinmetacarbonsäure (Rist., s. später),
- α -Methylparatoluchinolin giebt Chinaldinparacarbonsäure (Schunck, s. später).

Auch das schwache in γ -Stellung befindliche Methyl erwies sich noch stärker als Benzolmethyl in *p*-Stellung.

Paramethyllepidin giebt Lepidinparacarbonsäure (K. Daniel).

Selbst wenn ein α -Alkyl im Pyridinkern eine längere Seitenkette repräsentirt, wodurch es (wie unten gezeigt wird) der Oxydation leichter zugänglich ist, zeigt es sich doch noch stärker als Benzolmethyl.

- α -Aethylparatoluchinolin giebt α -Aethylchinolinparacarbonsäure (J. Daniel).

Es sollen nun auch γ -Methylorthotoluchinolin, γ -Methyl-Meta- und γ -Methylanatoluchinolin oxydirt werden um zu sehen, ob das γ CH₃ auch stärker ist als diese Benzolmethyle.

¹⁾ Königs und Neff, diese Berichte XIX, 2427.

²⁾ Heymann und Königs, diese Berichte XXI, 2172.

³⁾ G. Rohde, diese Berichte XXII, 267.

⁴⁾ C. Beyer, Journ. für prakt. Chem. 33, 401.

Wenn im Pyridinkern zwei Alkyle von verschiedener Länge in Concurrenz treten, so erweist sich die längere Seitenkette als die schwächere.

α -Aethyl- β -Methylchinolin giebt die β -Methylchinaldinsäure¹⁾,
 α -Propyl- β -äthylchinolin giebt β -Aethylchinaldinsäure²⁾,
 α -Isobutyl- β -isopropylchinolin giebt β -Isopropylchinaldinsäure³⁾.

Wenn zwei Methyle des Pyridinkerns mit einem Benzolmethyl concurriren, so wird zuerst das Benzolmethyl, dann die Methyle im Pyridinkern und zwar zuerst das in β -Stellung, dann das in α -Stellung oxydirt.

α - β -Dimethylparatoluchinolin giebt α - β -Dimethylchinolinparacarbonsäure (L. Ohler s. später).

In unvorhergesehener, überraschender Weise ändert sich diese Reihenfolge, wenn statt des Methyls in α -Stellung sich ein Aethyl befindet.

Man sollte erwarten, dass zunächst das Benzolmethyl, dann das α -Aethyl (s. früher), endlich das β -Methyl oxydirt werden würde. Stattdessen wird bei der Oxydation von α -Aethyl- β -methyl-paratoluchinolin Paramethyl- α -äthylchinolin- β -carbonsäure⁴⁾ gebildet (J. Daniel siehe später). Es wird also zuerst das β -Methyl angegriffen, also gerade dasjenige Alkyl, welches sich dem Benzolmethyl durch seine Stelle im Pyridinkern und dem α -Aethyl dadurch überlegen zeigen sollte, dass es die kürzere Seitenkette repräsentirt.

Diese Erscheinung, welche die zu Aethyl verlängerte α -Methylgruppe dem Paramethyl gegenüber zeigt, beruht vielleicht auf einer Art Annäherung, bei welcher diese zwei Gruppen gleich einem geschlossenen Ring der Oxydation mehr Widerstand entgegen zu setzen vermögen, als die offene β -Seitenkette. Es wäre dies nicht auffälliger, als dass geschlossene Ringe wie z. B. die Hydrochinoline sich verhalten wie Körper mit offenen Seitenketten⁵⁾.

Dass diese Beziehung eines Benzolmethyls mit der α -Aethylgruppe speciell der Parastellung zukommt, scheint aus den Resultaten folgender zwei Versuche hervorzugehen:

α -Aethyl- β -methyl orthotoluchinolin giebt in normaler Weise α -Aethyl- β -methylchinolinorthocarbonsäure, und α -Aethyl- β -methyl-

¹⁾ F. Kugler, Dissert. S. 30.

²⁾ M. Kahn, diese Berichte XVIII, 3369.

³⁾ J. Spädy, diese Berichte XVIII, 3379.

⁴⁾ Harz, diese Berichte XVIII, 3396.

⁵⁾ Bamberger, Ann. Chem. Pharm. 257, 1. Eug. Lellmann und H. Boye, diese Berichte XXIII, 1374.

para-ortho-dimethylchinolin giebt α -Aethyl- β -methylparamethylchinolin-orthocarbonsäure (Jungmann s. später).

Interessant wäre es noch zu versuchen, wie sich ein alkyliertes β -Aethylparatoluchinolin und ein alkyliertes α -Propylparatoluchinolin bei der Oxydation verhalten möchten.

Tieten zwei Methyle im Benzolkern mit einander in Konkurrenz, so ergibt sich aus den bisherigen Versuchen, dass die Orthostellung stärker ist als die Para- und Ana-Stellung; denn das α -Methyl-para-orthotrimethylchinolin giebt α -Methylorthomethylchinolinparacarbonsäure ¹⁾ und Ortho-ana-dimethylchinolin giebt (allerdings bei der Oxydation mit Salpetersäure) Orthomethylchinolinanacarbonsäure ²⁾.

Es müsste nun freilich noch experimentell versucht werden, ob Orthomethyl auch stärker ist als meta-Methyl, ob dieses stärker ist als para- und ana-Methyl und ob para-Methyl widerstandsfähiger ist als ana-Methyl.

Die Versuche sollen noch ausgeführt werden, obwohl ihr Ergebnis vorauszusehen ist und es dürfte bezüglich der Widerstandsfähigkeit der Methyle im Chinolinmolekül schon jetzt folgende Reihenfolge als höchst wahrscheinlich angenommen worden.

Das stärkste Methyl ist das α -Methyl, daran schliesst sich das β -, das γ -Methyl, hierauf folgen die Benzolmethyle und zwar zunächst das Ortho-, dann das meta-, hierauf das para- und endlich das Ana-Methyl, welches diese Reihe als das wenigst widerstandsfähige schliesst.

Endlich hat sich noch als allgemeine Regel für alle (gesättigten) Alkylseitenketten ergeben, dass sie gegen Oxydationsmittel ausserordentlich widerstandsfähig werden, wenn sich in dem anderen Kern des Chinolinmoleküls bereits ein Carboxyl befindet. Es ist in diesem Falle trotz mannigfacher Versuche die Oxydation bisher nie gelungen, die Chinaldinmetacarbonsäure und die Chinaldinparacarbonsäure haben Eckart ³⁾, Schunk (s. später) und Richard Meyer (s. später) vergeblich in Dicarbonsäuren überzuführen versucht. Dagegen haben Nölting und Frühling ⁴⁾ bei der Oxydation von Paraxylochinolin eine Dicarbonsäure erhalten können. Dieselbe müsste identisch sein mit der Orthoanachinolidicarbonsäure, die Skraup und Brunner ⁵⁾ erhalten haben. Die Säuren weichen jedoch im Schmelzpunkt um 20° ab.

Ist indess die zu oxydierende Seitenkette eine ungesättigte, so gelingt es, sie zu Carboxyl zu oxydiren. So konnte α -Benzylidenchi-

¹⁾ Panajotow, diese Berichte XX, 38.

²⁾ Lellmann und Alt, Ann. Chem. Pharm. 237, 308.

³⁾ Diese Berichte XXII, 277.

⁴⁾ Soc. industr. de Melhouse, Sitzungsbericht vom 9. December 1885 und 13. Januar 1886.

⁵⁾ Monatshefte 7, 149.

nolinparacarbonsäure in Paracarboxychinaldinsäure übergeführt werden¹⁾ (R. Meyer s. später).

Aus all dem Gesagten dürfte sich ergeben:

1. Die Widerstandsfähigkeit der Seitenketten im Chinolinmolekül gegen Chromsäuremischungen ist abhängig von ihrer Stellung.

2. Die Widerstandsfähigkeit der gesättigten Alkyl-Seitenketten wächst durch die gleichzeitige Anwesenheit eines Carboxyls im anderen Kern.

3. Die Festigkeit der Pyridinalkylseitenketten hängt ab von ihrer Länge; je kürzer desto stärker, je länger desto schwächer. Eine Ausnahme besteht, wenn α -Aethyl mit β -Methyl bei Anwesenheit eines Methyls in Parastellung concurrirt, dann zeigt das α -Aethyl dem β -Methyl gegenüber die oben beschriebene überraschende Widerstandsfähigkeit.

Experimenteller Theil.

Oxydationen mit Chromsäuregemischen.

Fr. Seitz. Oxydation von β - γ -Dimethylchinolin.

Das zur Oxydation verwendete β - γ -Dimethylchinolin wurde nach Knorr²⁾, durch Einwirkung von Methylacetessigäther und Anilin, Condensation des so entstandenen Methylacetessiganilids mit concentrirter Schwefelsäure und Destillation der auf diese Weise entstehenden Oxybase mit Zinkstaub gewonnen. Knorr giebt an, die Destillation des α -Oxy, β - γ -Dimethylchinolins mit Zinkstaub verlief glatt. Meinerseits kann ich diese Angabe nicht bestätigen, indem ich aus 80 g Oxybase nur 15 g Sauerstoff-freie Base erhielt, während die Theorie mindestens 70 g erwarten liesse. Hingegen tritt bei der Zinkstaubdestillation eine grosse Menge anderer, nicht basischer Körper auf und ein grosser Theil der Oxybase entzieht sich durch vorherige Verkohlungs überhaupt schon der Reduction. Man kann also annehmen, dass höchstens $\frac{1}{5}$ der theoretischen Menge an β - γ -Dimethylchinolin erhalten wird.

Die Oxydation wurde nun in folgender Weise ausgeführt: Die Lösung von 15 g β - α -Dimethylchinolin in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) wurde mit der erkalteten Lösung von 27 g Chromsäure in 38 g concentrirter Schwefelsäure und 75 g Wasser versetzt und auf dem

¹⁾ Mit übermangansaurem Kali wurde diese Erfahrung von Döbner und Peters schon früher gemacht. Diese Berichte XXII, 3006, siehe auch Königs und Nef, diese Berichte XIX, 2428.

²⁾ Knorr, Ann. Chem. Pharm., 245, 362.

Wasserbade erhitzt. Das anfangs ausgefallene orangerothe Chromat wird ziemlich rasch vom Oxydationsgemisch angegriffen und vermindert sich in dem Masse der fortschreitenden Oxydation. Nach 2tägigem Erhitzen ist die Flüssigkeit rein grün geworden und lässt sich in derselben keine Chromsäure mehr nachweisen. Uebersättigt man nun die grüne Lösung mit Ammoniak, so tritt starker Chinolinbasengeruch auf, ein Zeichen, dass noch viel Basis unverändert geblieben sein muss. Zum Zwecke der Wiedergewinnung dieser wird nun die ganze mit Ammoniak übersättigte Lösung der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und so $\frac{2}{3}$ der angewendeten Menge Basis zurück erhalten. Das Chromhydrat wurde abfiltrirt und das Filtrat zur Trockene abgedampft. Der scharf getrocknete Salzurückstand gab bei mehrmaligem Auskochen mit absolutem Alkohol an denselben nicht unbeträchtliche Mengen einer organischen Säure ab. (Ursprüngliches Ammonsalz dissociirt beim Eindampfen. Dieselbe bleibt nach dem Abdestilliren des Alkohols als eine grau gefärbte krystallinische Masse zurück.

Da die Aufgabe der Oxydation darin gipfelte, zu constatiren, welche von den beiden Methylgruppen angegriffen wird, die allenfalls entstandene γ -Methyl-Chinolincarbonensäure aber unbekannt ist, so wurde zunächst daran gedacht, die aus der Säure durch Destillation (Kohlensäureabspaltung) entstehende Base zu identificiren.

Destillation der Säure. Die rohe Säure wurde mit der 5 bis 6fachen Menge Natronkalk innig gemischt und dann in kleinen Portionen stark erhitzt. Es destillirt in ziemlicher Menge ein rothgefärbtes Oel über. Dasselbe wurde zunächst in Salzsäure gelöst und die saure Lösung behufs Entfernung indifferenten (nicht basischer) Destillationsproducte mit Aether ausgeschüttelt. Zur weiteren Reinigung unterwirft man die hernach wieder alkalisch gemachte Lösung der Destillation mit Wasserdampf, nimmt mit Aether auf, trocknet mit Kaliumcarbonat und fractionirt. Dabei destillirt ein farbloses, bei circa 252° siedendes Oel über.

Mit Goldchlorid in salzsaurer Lösung liefert es ein orange gelbes in Nadeln krystallisirendes Goldchloriddoppelsalz. Dasselbe ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in heissem salzsäurehaltigem Wasser. Nach wiederholtem Umkrystallisiren schmilzt es constant bei 145°. Seine Analyse bestätigt das Vorliegen eines Methylchinolins

0.3811 g Goldsalz gaben 0.1555 g Gold.

| | |
|---|------------|
| Berechnet für $C_{10}H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ | Gefunden |
| Au 40.72 | 40.80 pCt. |

Der Schmelzpunkt dieses Golddoppelsalzes beweist, dass vorliegende Basis das von Döbner und v. Miller¹⁾ beschriebene β -Methylchinolin ist.

¹⁾ Döbner und v. Miller, diese Berichte XVII, 1715 und XVIII, 1642.

Die Oxydation ist demnach in der Weise verlaufen, dass das in der γ -Stellung sich befindliche Methyl zur Carboxylgruppe oxidiert wurde.

Beim Umkrystallisiren des beschriebenen Goldsalzes vom Schmelzpunkt 145° fand sich in den Mutterlaugen kein zweites Salz vor, so dass sich die Oxydation lediglich auf die γ -Methylgruppe erstreckt hat.

A n h a n g.

Die bei der Oxydation von β - γ -Dimethylchinolin entstehende Säure, welche sich durch den Uebergang in β -Methylchinolin als β -Methylcinchoninsäure erwiesen hat, die ich indess nur destillirt sonst nicht weiter untersucht habe, wurde inzwischen von K. Daniel nochmals dargestellt und charakterisirt.

Sie stellt bei langsamer Krystallisation aus wässriger Lösung mikroskopische glasglänzende farblose Blättchen von quadratischer oder rechteckiger Form dar. Sie ist löslich in Wasser namentlich in heissem, weniger leicht in Alkohol, in geringer Menge in Aceton, unlöslich in Aether, Benzol und Petroläther. Schmelzpunkt 254° .

Die analytischen Ergebnisse sind folgende:

0.0919 g der bei 100° getrockneten Säure gaben 6.48 ccm Stickstoff (19° C. und 720.2 mm).

| | |
|--------------------------|-----------|
| Ber. für $C_{11}H_9O_2N$ | Gefunden |
| N 7.49 | 7.70 pCt. |

Richard Meyer: Oxydation von Orthotoluchinaldin.

Die Darstellung der Base geschah nach den Angaben von Döbner und v. Miller. Zur weiteren Charakterisirung derselben füge ich den von Döbner und v. Miller dargestellten Salzen noch folgende an:

Chlorhydrat krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln.

Pikrat, goldglänzende Blättchen (aus heissem Alkohol).

Analytische Zahlen:

| | |
|---|------------|
| Ber. für $C_{11}H_{11}N_2C_8H_3O(NO_2)_3$ | Gefunden |
| N 14.51 | 14.76 pCt. |

Nitrit entsteht durch Versetzen des in verdünnter Salzsäure gelösten Chlorhydrats mit Natriumnitritlösung. Zu Warzen vereinigte Nadeln.

| | |
|-------------------------------|------------|
| Ber. für $C_{11}H_{11}NHNO_2$ | Gefunden |
| N 13.72 | 13.91 pCt. |

Oxydation. 10 g Base werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und eine Lösung von 30 g CrO_3 und 40 g concentrirter Schwefelsäure in 100 ccm Wasser zugegeben und im Wasserbade erwärmt. Nach 4—5 Tagen ist die Oxydation beendet. Darauf wird

aus der mit Wasser verdünnten Lösung das Chromoxyd mit Ammoniak gefällt, filtrirt und im Filtrat die Schwefelsäure mit der berechneten Menge Barythydrat ausgefällt. Beide Niederschläge werden mit Wasser ausgekocht, das Filtrat zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol aufgenommen. Beim Verdunsten des letzteren scheidet sich die Säure aus, die aus heissem verdünntem Alkohol oder Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt 151° zeigt, demnach identisch ist mit der Säure, die Döbner und v. Miller ¹⁾ aus Orthoamidobenzoëssäure und Aldehyd (mit Salzsäure) dargestellt haben. Ich habe die Säure auch in Form des Kupfersalzes aus dem Filtrat des Chromoxydniederschlags gewonnen und mit Schwefelwasserstoff dann frei gemacht.

| Ber. für $C_{11}H_9NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ | | Gefunden |
|--|-------|------------|
| C | 67.35 | 67.20 pCt. |
| H | 5.10 | 5.32 » |
| N | 7.14 | 7.18 » |
| H ₂ O | 4.59 | 4.83 » |

Zum Ueberfluss habe ich die Säure noch trocken destillirt und dabei in der That Chinaldin erhalten. Das Platindoppelsalz des letzteren schmolz bei 225° .

| Ber. für $(C_{10}H_9NHCl)_2PtCl_4$ | | Gefunden |
|------------------------------------|------|-----------|
| Pt | 28.2 | 27.8 pCt. |

Oxydation von Alkylchinolinmonocarbonsäuren.

Eckhard ²⁾ hat vergeblich versucht die Chinaldinmetacarbonensäure in eine Dicarbonsäure mit Chromsäuremischung überzuführen. Ebenso erging es mir bei der Chinaldinparacarbonensäure wie auch früher schon Hr. Schunck obwohl ich die verschiedensten Chromsäuremischungen angewendet habe. Es ist demnach ein Alkyl bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Carboxyls im anderen Kerne ausserordentlich beständig. Inzwischen war es Döbner und Peters ³⁾ gelungen, die α -Benzylidencinchoninsäure durch Oxydation mit Permanganat in α - γ -Chinolindicarbonensäure überzuführen. Ich versuchte daher sofort von der α -Benzylidencinchoninparacarbonensäure mit Chromsäuremischung zur gesuchten Paracarboxychinaldinsäure zu gelangen. Ich ging von der Chinaldinparacarbonensäure ⁴⁾ aus, die ich durch Erhitzen mit Benzaldehyd auf 130 — 150° bei Gegenwart von Chlorzink fast quantitativ in Benzylidencinchoninparacarbonensäure überführen konnte.

¹⁾ Döbner und Miller, diese Berichte XVII, 943.

²⁾ Eckhardt, diese Berichte XXII, 281.

³⁾ Döbner und Peters, diese Berichte XXII, 3006 und XXIII, 1228.

⁴⁾ Döbner und Miller, diese Berichte XVII, 939.

Benzylidenchinolinparacarbonsäure ist unlöslich in Wasser, absolutem Alkohol, Benzol, Ligroin, Toluol, Eisessig, Aether, Chloroform, Aceton etc. unlöslich auch in Mineralsäuren, dagegen etwas löslich in heissem verdünnten Alkohol und in heisser verdünnter Essigsäure. Aus letzterer umkrystallisirt fällt sie in hochgelben mit einander verwachsenen Nadeln aus (Schmelzpunkt 264°). In verdünntem heissem Alkali löst sie sich farblos und fällt durch Säuren wieder aus.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

| | Ber. für $C_{18}H_{13}NO_2$ | | Gefunden | |
|---|-----------------------------|-------|----------|--------|
| C | 78.54 | 78.57 | 78.30 | — pCt. |
| H | 4.73 | 4.80 | 4.88 | — » |
| N | 5.09 | — | — | 5.36 » |

Oxydation zu α -*p*-Chinolindicarbonsäure. 10 g derselben werden in wenig Schwefelsäure (1 : 1) suspendirt und 17 g Chromsäure in 50 ccm Schwefelsäure allmählich zugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt. Als bald zeigen sich auf der Oberfläche Krystalle von Benzoësäure. Nach beendigter Oxydation wird stark mit Wasser verdünnt und die sich hierbei abscheidende Säure nach dem Absaugen mit verdünnter Essigsäure gekocht, um unveränderte Benzylidenverbindung zu entfernen, und dann bei ihrer Unlöslichkeit in allen üblichen Lösungsmitteln durch wiederholtes Lösen in Alkalien und Wiederausfällen mit Säuren gereinigt. Sie ist ein gelblicher krystallinischer Körper, der sich bei 265° bräunt und zwischen 275 und 280° unter Zersetzung schmilzt.

Analytische Zahlen der bei 110° getrockneten Säure.

| | Ber. für $C_{11}H_7NO_4$ | | Gefunden | |
|---|--------------------------|-------|----------|--------|
| C | 60.83 | 60.14 | 60.56 | — pCt. |
| H | 3.22 | 3.60 | 3.47 | — » |
| N | 6.54 | — | — | 6.70 » |

Kupfersalz — hellgrünes Pulver.

| | Ber. für $C_{11}H_5NO_4Cu$ | | Gefunden |
|----|----------------------------|--|------------|
| Cu | 26.59 | | 26.30 pCt. |

Von Chinolindicarbonsäuren, welche die Carboxyle auf beide Kerne vertheilt enthalten, existirt ausser obiger noch keine. Um noch solche kennen zu lernen, stellte ich mir die Chinaldin- γ -*p*-dicarbonsäure und die Aethylchinolin- γ -*p*-dicarbonsäure auf dem Wege dar, den Döbner ¹⁾ für die Synthese von α -Alkylcinchoninsäure angegeben hat.

¹⁾ Döbner, Ann. Chem. Pharm. **242**, 265 und 268, und **249**, 98—109; Döbner und Gieseke, Ann. Chem. Pharm. **242**, 290—300; Döbner und Kuntze, Ann. Chem. Pharm. **249**, 109—136.

Chinaldin- γ - p -dicarbonsäure. 30 g p -Amidobenzoësäure in heissem absolutem Alkohol gelöst und mit 20 g Brenztraubensäure und 12 g Acetaldehyd unter Zusatz von absolutem Alkohol gemischt, werden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach einiger Zeit tritt stürmische Reaction ein und aus der roth gewordenen Lösung setzt sich die in Alkohol unlösliche Dicarbonsäure als weisse krystallinische Masse ab. Die Mutterlauge giebt beim weiteren Eindampfen eine weitere Ausscheidung unreiner Säure und der letzte Abdampfrückstand ein Harz, das an verdünnte Natronlauge noch etwas Säure abgiebt. Die Dicarbonsäure wird mit heissem Alkohol gewaschen und bei der Unlöslichkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln durch Aufnehmen in Alkali oder Alkalicarbonat und Ausfällen mit verdünnter Essigsäure gereinigt. Das so erhaltene weisse Pulver sintert bei 160° , hat aber keinen bestimmten Schmelzpunkt. Die bei 110° getrocknete Substanz ergab:

| | Ber. für $C_{12}H_9NO_4$ | Gefunden | | |
|---|--------------------------|----------|-------|--------|
| C | 62.33 | 62.44 | 62.57 | — pCt. |
| H | 3.70 | 4.20 | 4.31 | — » |
| N | 6.06 | — | — | 6.30 » |

Kupfersalz krystallinischer, hellgrüner Niederschlag.

| | Ber. für $C_{12}H_7NO_4Cu$ | Gefunden |
|----|----------------------------|------------|
| Cu | 21.5 | 21.23 pCt. |

Es wurde versucht, welche der beiden Carboxylgruppen sich beim Erhitzen zuerst abspalten würde, aber trotz der verschiedensten Versuchsbedingungen wurde keine Monocarbonsäure, sondern immer nur Chinaldin erhalten, das durch sein Platinsalz charakterisirt werden konnte. Immerhin ist es bemerkenswerth, dass die beiden Carboxyle obwohl sie in verschiedenen Kernen sind, gleich leicht und gleichzeitig abgespalten werden.

Aethylchinolin- γ - p -dicarbonsäure wird in gleicher Weise wie die vorhergehende Dicarbonsäure erhalten, nur dass statt Acetaldehyd Propylaldehyd angewendet wird. Die Säure ist ein weisses, nicht krystallinisches Pulver, das bei der Analyse folgende Zahlen gab:

| | Ber. für $C_{13}H_{11}NO_4$ | Gefunden | | |
|---|-----------------------------|----------|-------|--------|
| C | 63.67 | 62.96 | 63.25 | — pCt. |
| H | 4.49 | 5.07 | 4.56 | — » |
| N | 5.71 | — | — | 6.04 » |

Sie hat ganz die Eigenschaften wie die vorher beschriebene Säure.

E. Rist. Oxydation von Metatoluchinaldin.

Diese Base wurde nach Döbner und von Miller¹⁾ hergestellt. Die hierbei beobachtete unbefriedigende Ausbeute liess mich annehmen,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2464.

dass das bei der Condensation entstehende Harz noch Zwischenproducte enthalten müsse und demgemäss die Reaction sich nicht völlig vollendet habe. Ich wusch daher das Harz mit Wasser, trocknete es und schmolz es mit Chlorzink zusammen. Die Schmelze mit verdünnter heisser Salzsäure in Lösung gebracht, mit Natronlauge übersättigt und im Dampfstrom destillirt gab zu den erst erhaltenen 35 g Basis nochmals 25 g derselben, Zahlen, welche für sich sprechen.

Oxydation. Je 10 g Basis in Schwefelsäure (1:5) gelöst wurde mit einer Mischung von 28 g Chromsäure, 40 g concentrirter Schwefelsäure und 100 g Wasser, 12 Stunden lang erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das Chrom mit Ammoniak ausgefällt, einigemal mit Ammoniakwasser ausgekocht und die Filtrate unter wiederholtem Zusatz von Ammoniak zur Trockene verdampft. Etwas unveränderte Basis kann man vom Chromoxyd mit Wasserdampf weg treiben. Obiger Trockenrückstand wird nun mit ammoniakhaltigem absolutem Alkohol (am besten in Druckflaschen) in der Hitze in Lösung gebracht und wieder eingedampft. Das stark gefärbte Ammoniaksalz der Säure wird endlich mit essigsäurehaltigem Alkohol durch längeres Kochen (und unter Zusatz von Thierkohle) gelöst und heiss filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich ein Haufwerk feiner farbloser Nadeln aus, welche eine Chinaldincarbonensäure repräsentiren. Die analytischen Zahlen sind folgende:

| | Ber. für $C_{11}H_9NO_2$ | Gefunden | |
|---|--------------------------|----------|--------|
| C | 70.59 | 70.58 | — pCt. |
| H | 4.81 | 4.86 | — » |
| N | 7.48 | — | 7.52 » |

Die Säure krystallisirt demnach ohne Krystallwasser, ist in kaltem Wasser nicht, in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich, in Benzol, Aether, Ligroin, Chloroform unlöslich. In Ammoniak löst sie sich in der Kälte, in Säuren in der Wärme. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 284° . Sie ist demnach identisch mit der von Döbner und von Miller aus Metaamidbenzoësäure, Aldehyd und Salzsäure dargestellten Chinaldinmetacarbonensäure. Bei der trockenen Destillation wurde Chinaldin erhalten, das durch das Platindoppelsalz und das pikrinsaure Salz identificirt wurde.

Oxydation des Paratoluchinaldins. Diese Oxydation wurde durchgeführt von Hrn. Schnuck, mit Chromsäuremischung in gewöhnlicher Weise. Die Säure, die dabei erhalten wurde, zeigte sich identisch mit der Chinaldinparacarbonensäure, welche Döbner und v. Miller¹⁾ aus Paraamidbenzoësäure, Aldehyd und Salzsäure erhalten haben. Sie schmilzt unter Braunwerden bei etwa 256° . Das salzsaure Salz

¹⁾ Diese Berichte XVII, 941.

ist in Salzsäure schwer löslich. Das Platindoppelsalz bildet schöne Blättchen und enthält 4 Moleküle Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab:

| | |
|---|-----------|
| Ber. für $(C_{11}H_9NO_2HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$ | Gefunden |
| H ₂ O 8.41 | 8.38 pCt. |

Das bei 100° getrocknete Salz gab:

| | |
|---------------------------------------|------------|
| Ber. für $(C_{11}H_9NO_2HCl)_2PtCl_4$ | Gefunden |
| Pt 24.87 | 24.48 pCt. |

Alle Versuche, auch das zweite Methyl- zu Carboxyl zu oxydiren und zu einer Dicarbonsäure zu gelangen, was ja bei den entsprechenden Pyridinderivaten leicht geht, waren erfolglos.

K. Daniel. Oxydation des γ -Methyl-*p*-Toluchinolins.

Die Darstellung der Basis geschah nach der Methode C. Beyer's ¹⁾, indem ich in ein Gemisch von Methylal und Aceton Salzsäure einleitete und dieses Product mit Paratoluidin condensirte. Später wendete ich statt des theuren Methylals Paraformaldehyd an, der mit Aceton nach tagelangem Einleiten von Chlorwasserstoffsäure eine Lösung bildete. Die wenig befriedigende Ausbeute (4—5 pCt. der angewandten Menge des Paratoluidins) konnte durch Zugabe von frisch geschmolzenem Chlorzink zum Gemenge des Paratoluidinchlorhydrats mit dem Aldehyd-Keton-Condensationsproduct um etwa 30 pCt. gesteigert werden.

Die aus dem Reaktionsgemisch durch Natronlauge frei gemachten Basen wurden mit Wasserdampf abgetrieben, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und aus der ätherischen Lösung die tertiäre Basis mit ätherischer Pikrinsäure gefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren des Pikrats wurde die Basis frei gemacht und durch Fractioniren weiter gereinigt. Der zwischen 273—274° übergehende Theil stellt ein angenehm fruchtartig riechendes Oel dar, welches bei 0° erstarret. Das Chlorplatinat krystallisirt aus heisser concentrirter Salzsäure in gelben federartig gruppirten Nadelchen vom Schmelzpunkt 238° mit zwei Molekülen Wasser.

Die Wasserbestimmung ergab:

| | | |
|------------------|----------|---|
| | Gefunden | Ber. für $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4 + 2aq$ |
| H ₂ O | 5.01 | 4.74 pCt. |

Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab:

| | |
|---------------------------------------|------------|
| Ber. für $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$ | Gefunden |
| Pt 26.87 | 26.99 pCt. |

Diese Zahlen weisen demnach auf Dimethylchinolin hin.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 33, 417.

Oxydation. Zum Zwecke der Oxydation wurde die Lösung von 5 g Base in Schwefelsäure (1 : 1) in einem Kőlbchen mit Rückflusskőhler zum Kochen erhitzt, dann allmählich ein Gemisch von 10 g CrO_3 , 55 g SO_4H_2 und 55 g Wasser zugegeben und zum Schlusse durch Hinzufügen einiger Cubikcentimeter concentrirter Schwefelsäure die Oxydation vollendet. Nachdem eine geringe Menge unveränderter Basis mit Wasserdampf abgetrieben war, wurde das Chromoxyd mit Wasser unter Zusatz von Ammoniak ausgekocht. Die Auszüge schieden beim Eindampfen eine reichliche Menge einer in Wasser schwer löslichen Säure ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in farblosen, strahlig gruppirten feinen Nadeln erhalten werden konnte. Sie schmilzt zwischen 250 und 270° langsam unter Zersetzung. Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Säure ergab:

| | |
|--|------------|
| Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ | Gefunden |
| C 70.59 | 70.47 pCt. |
| H 4.81 | 5.1 » |

Es liegt demnach eine Methylechinolinmonocarbonsäure vor.

Neben dieser Säure entstand noch eine zweite, jedoch in so geringer Menge, dass auf eine genaue Untersuchung derselben vorläufig verzichtet werden musste.

Die Rohsäure wurde mit der fünffachen Menge Natronkalk destillirt. Die so gewonnene, durch Destillation mit Wasserdampf, Fractioniren u. s. w. gereinigte Basis konnte mit Lepidin¹⁾ identificirt werden. Der Schmelzpunkt ihres Pikrats lag bei 208°, der des Gold-doppelsalzes bei 190°.

Das γ -Methyl-*p*-tolnechinolin geht demnach bei der Oxydation in Lepidinparacarbonensäure über; es ist also das Benzolmethyl oxydirt worden. Die zweite, wenn auch in höchst geringer Menge auftretende Säure könnte vielleicht Para-Methylcinchoninsäure sein. Das würde dann darauf hindeuten, dass in untergeordneter Weise bei der Oxydation des γ -*p*-Dimethylchinolins auch das γ -Methyl oxydirt wird während in der Hauptsache das Benzolmethyl der Oxydation anheimfällt.

Zur sicheren Feststellung dieser Thatsachen muss ich mir neues Ausgangsproduct verschaffen, was nicht so rasch gehen wird, wenn man bedenkt, dass ich aus fast einem Kilo Paratoluidin das Endproduct der Reactionen, das Lepidin in so geringer Menge erhielt, dass ich zwar den Schmelzpunkt des Pikrin- und Platinsalzes, nicht aber eine Analyse davon ausführen konnte.

¹⁾ Knorr's Zusammenstellung, Ann. Chem. Pharm. 236, 196.

J. Daniel. Oxydation des α -Aethyl- β -Methyl-para-Toluchinolins.

Diese Oxydation wurde schon früher von Harz¹⁾ im hiesigen Laboratorium durchgeführt. Die Resultate, welche aber dabei erhalten wurden, widersprachen so sehr allen Erfahrungen, die nachher bei Oxydationen von Chinolinderivaten gemacht wurden, dass mich Hr. Prof. v. Miller aufforderte, die Harz'sche Arbeit zu wiederholen. Ich konnte hierbei die Angaben von Harz sämmtlich bestätigen und erhielt ebenso wie dieser aus der durch die Oxydation entstandenen Aethylmethylchinolincarbonsäure eine Basis, die verschieden war von der Kugler'schen und alle Eigenschaften zeigte, wie sie Harz angiebt. Um diese nun noch auf anderem Wege als α -Aethyl-paratoluchinolin zu charakterisiren, stellte ich sie aus α -Aethylparamethylcinchoninsäure durch Kohlensäure-Abspaltung dar, durch welche Synthese jeder Zweifel über ihre Zusammensetzung schwinden musste.

Para-Methyl- α -Aethylcinchoninsäure. Diese Säure wurde analog den von Doebner dargestellten Cinchoninsäuren hergestellt durch Condensation von Para-Toluidin, Brenztraubensäure und Propylaldehyd in absolut alkoholischer Lösung. Die Säure ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem leicht löslich. Beim Concentriren dieser Lösungen scheidet sie sich in mikroskopischen Blättchen ab. Der Schmelzpunkt ist nicht glatt. Sie färbt sich bei 240° dunkler, beginnt bei 242° zu sintern und schmilzt bei 244—248° unter Zersetzung. Enthält kein Krystallwasser.

| | |
|-----------------------------|------------|
| Ber. für $C_{13}H_{13}O_2N$ | Gefunden |
| C 72.56 | 72.44 pCt. |
| H 6.05 | 6.08 » |
| N 6.51 | 6.71 » |

Barytsalz krystallisirt aus Wasser in gelblichen Blättchen.

| | |
|-----------------------------------|------------|
| Ber. für $(C_{13}H_{13}NO_2)_2Ba$ | Gefunden |
| Ba 24.24 | 24.17 pCt. |

Silbersalz, weisser gallertartiger, lichtbeständiger Niederschlag.

| | |
|---------------------------------|------------|
| Ber. für $(C_{13}H_{12}NO_2)Ag$ | Gefunden |
| Ag 33.48 | 33.49 pCt. |

Kupfersalz amorphes Pulver, das keine constante Zusammensetzung zeigt.

Chlorhydrat lange seidenglänzende Nadeln.

Bei der trockenen Destillation dieser Säure wurde eine Basis erhalten, die nichts anderes sein konnte als α -Aethyl-*p*-toluchinolin und die in der That alle Eigenschaften der Harz'schen Basis zeigte.

¹⁾ Harz, l. c.

²⁾ Döbner, l. c.

Siedepunkt 270°, Schmelzpunkt 60°, Schmelzpunkt des Pikrats 244—245°.

Die Säure, aus welcher die Harz'sche Basis entstanden ist, muss also thatsächlich als Paramethyl- α -äthylchinolin- β -carbonsäure angesprochen werden, es ist also gerade das nach allen Erfahrungen widerstandsfähigste Alkyl oxydirt worden.

Neben dieser Säure hat Harz noch einen Körper erhalten, der nach allen seinen Eigenschaften ein Aldehyd¹⁾ zu sein schien und dem die Zusammensetzung $C_{13}H_{13}NO$ zukommt. Näher untersucht hat Harz diese Verbindung nicht. Ich stellte sie nochmals dar und erhielt aus 72 g Basis 1 g derselben.

Die Oxydation dieses scheinbaren Aldehyds mit Silberoxyd und Wasser gab eine schön krystallisirende Säure, die sich durch Schmelzpunkt 143° und Analyse des Kupfersalzes (gefunden Cu 12.84, berechnet 12.83 pCt.) als identisch mit der Paramethyl- α -äthylchinolin- β -carbonsäure erwies. Dieser Säure geht also ihr zugehöriger Aldehyd bei der Oxydation des α -Aethyl- β -Methylparatoluchinolins voraus.

Oxydation des α -Aethylparatoluchinolins.

Da ich durch die vorhergehenden Operationen diese Basis in reichlichen Mengen erhalten hatte, so versuchte ich, ob die Regel, dass bei Concurrenz von Methylgruppen im Chinolin das Pyridinmethyl, dem Benzolmethyl gegenüber, bei der Oxydation widerstandsfähiger ist, auch für α -Aethyl, das als längere Seitenkette schwächer ist, als α -Methyl gelte.

10 g der Basis wurden in einem Gemisch von 30 g concentrirter Schwefelsäure und 225 g Wasser gelöst und mit 12 g fester Chromsäure versetzt. Nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war die Oxydation beendet. Die Säure war von höchst unerquicklichen Eigenschaften: sie war harzig, und rein konnte nur so viel erhalten werden, dass man den Schmelzpunkt, der bei 235° lag, nicht aber eine Analyse nehmen konnte. Die harzhaltige Rohsäure wurde daher direct der trockenen Destillation mit Natronkalk unterworfen. Die hierbei resultirende Basis erwies sich als das Döbner'sche α -Aethylchinolin. Sie siedete bei 245—247°. Der Schmelzpunkt des Pikrats lag bei 148°.

Das Platindoppelsalz hält 2 Krystallwasser, die bei 100° entweichen. Analytische Zahlenbelege:

| | |
|---|-----------|
| Ber. für $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4 + 2aq$ | Gefunden |
| H ₂ O 4.73 | 4.64 pCt. |
| Pt 26.07 | 26.01 » |

Es ist also das Benzolmethyl oxydirt worden.

¹⁾ l. c. S. 3394.

Oxydation von *o*-Methyl- α -Aethyl- β -Methylchinolin.

Die Base hat schon Harz ¹⁾ dargestellt. Als man dieselbe mit dem von Harz angewandten Chromsäuregemisch oxydiren wollte, schied sich Chromat aus und auch nach tagelangem Kochen war keine Oxydation zu bemerken. Als aber Schwefelsäure in der Concentration von 1:1 angewandt wurde, vollzog sich die Reaction schnell und glatt.

Je 5 g Basis wurden demnach mit 10 g Chromsäure und 80 g Schwefelsäure (1:1) zusammengegeben und erhitzt. Die Säure, die dabei erhalten und in üblicher Weise isolirt wurde, war α -Aethyl- β -methylchinolinorthocarbonsäure. Sie enthält kein Krystallwasser, ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich, in heissem Wasser schwer, in heissem Alkohol leichter löslich. Aus letzterem krystallisirt, schmilzt sie glatt bei 215—216°. Ihre Constitution ergibt sich aus der nachfolgend beschriebenen trockenen Destillation.

| | |
|-----------------------------|------------|
| Ber. für $C_{13}H_{13}NO_2$ | Gefunden |
| C 72.56 | 72.44 pCt. |
| H 6.05 | 6.19 » |
| N 6.51 | 6.80 » |

Barytsalz + $\frac{1}{2}$ aq, hellgelbe Blättchen, in Wasser ziemlich leicht löslich.

| | |
|-----------------------------------|------------|
| Ber. für $(C_{13}H_{12}NO_2)_2Ba$ | Gefunden |
| H ₂ O 1.56 | 1.49 pCt. |
| Ber. für $(C_{13}H_{12}NO_2)_2Ba$ | Gefunden |
| Ba 24.24 | 24.27 pCt. |

Abspaltung der Kohlensäure. Bei der trockenen Destillation resultirte eine Basis, die identisch war mit dem von Kugler ²⁾ dargestellten α -Aethyl- β -methylchinolin. Der Siedepunkt lag bei 268—269°, der Schmelzpunkt bei 55—56° und auch die Krystallform war dieselbe.

Es ist also hier die Oxydation in gewohnter Weise verlaufen und bleibt demnach das von Harz erzielte Oxydationsergebniss als Ausnahmefall bestehen.

L. Ohler. Oxydation des α -, β -, p -Trimethylchinolins.

Das nach der Döbner-v. Miller'schen Synthese aus 1 Molekül Tiglinaldehyd, 4 Molekülen Paratoluidin und 8 Molekülen Salzsäure dargestellte α -, β -, p -Trimethylchinolin ist eine weisse, aus Lignoïn in grossen Warzen krystallisirende Base von ausgesprochenem Chinolin-geruch. Sie schmilzt bei 86—87° und siedet bei 285°. Unlöslich

¹⁾ Harz, diese Berichte XVIII, 3400.

²⁾ Kugler, diese Berichte XVII, 1715.

in Wasser, löst sie sich schwer in Benzol und Ligroïn, leichter in Alkohol, am leichtesten in Aether.

Die analytischen Zahlen sind folgende:

| | Ber. für $C_{12}H_{13}N$ | | Gefunden | |
|---|--------------------------|------|----------|--------|
| C | 84.17 | 84.0 | 84.07 | — pCt. |
| H | 7.61 | 7.91 | 7.80 | — » |
| N | 9.20 | — | — | 8.23 » |

Das Platindoppelsalz erscheint, in heisser wässriger Lösung dargestellt, in gelblich-braunen Blättchen und enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

| | Ber. für $(C_{12}H_{13}NHCl)_2PtCl_4 + 2aq$ | Gefunden | |
|--------|---|-----------|--|
| H_2O | 4.57 | 4.55 pCt. | |
| Pt | 24.69 | 24.67 » | |

Das Chromat ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisiert aus der heissen wässrigen Lösung in orangerothern, glänzenden Blättchen.

Das Pikrat, aus heisser alkoholischer Lösung erhalten, erscheint in glänzenden, strohgelben Blättchen und schmilzt unter vorhergehender Bräunung bei 212° .

Chlorhydrat und Sulfat sind im Wasser sehr leicht löslich, schwerer löslich ist das Nitrat.

Oxydation. Diese wurde in der gewöhnlichen Weise vorgenommen, das Chromoxyd mit Ammoniak gefällt und das Filtrat zur Staubrockene, wobei Dissociation des Salzes eintritt, verdampft. Mit absolutem Alkohol in der Hitze behandelt, geht die gesuchte Säure in Lösung und fällt beim Erkalten in bräunlichen, seideglänzenden Nadelchen aus. Sie ist in Wasser wie in Alkohol schwer löslich. Sie hat keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern sintert von 258° an und schmilzt allmählich unter Zersetzung bei 270° .

Die analytischen Zahlenresultate sind folgende:

| | Ber. für $C_{12}H_{11}O_2N$ | | Gefunden | |
|---|-----------------------------|-------|----------|--------|
| C | 71.64 | 71.56 | 71.60 | — pCt. |
| H | 5.47 | 5.55 | 5.60 | — » |
| N | 6.96 | — | — | 6.87 » |

Es liegt demnach eine Dimethylchinolinmonocarbonsäure vor, und zwar, wie die nachfolgende trockene Destillation gezeigt hat, die α -, β -Dimethylchinolinparacarbonensäure.

Das Kupfersalz krystallisiert mit einem Molekül Wasser.

| | Ber. für $(C_{12}H_{10}NO_2Cu) + aq$ | Gefunden | |
|--------|--------------------------------------|-----------|--|
| H_2O | 3.74 | 3.98 pCt. | |

Die Kupferbestimmung des wasserfreien Salzes gab Cu 17.05, berechnet 17.09 pCt.

Trockene Destillation der Säure. Es entsteht, wenn man die Säure mit Natronkalk erhitzt, eine Basis, die nach dem Destilliren mit Wasserdampf und wiederholtem Ausfractioniren bei 260° übergeht und erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 67—68°. Die Basis ist also identisch mit dem von G. Rhode¹⁾ dargestellten α - β -Dimethylchinolin.

Das Platinsalz ergab

| | |
|--|------------|
| Ber. für $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4 + 2 aq$ | Gefunden |
| Pt 25.58 | 25.52 pCt. |
| H ₂ O 4.72 | 4.91 » |

Es wurde demnach bei der Oxydation von α - β -Trimethylchinolin zuerst das Benzolmethyl oxydirt.

Jungmann. Oxydation des α -Aethyl- β -methyl-*o-p*-dimethylchinolins.

Diese Basis wurde von S. Waldbott²⁾ dargestellt und auf die verschiedenste Weise der Oxydation unterworfen. Aber trotz vieler Abänderungen der Chromsäuremischungen war es Hrn. Waldbott nicht möglich eine Säure zu fassen. Da nun die oben erwähnte Abänderung des Chromsäuregemisches in der Weise, dass man die Schwefelsäure concentrirter (1:1) nahm, Hr. J. Daniel so gute Resultate geliefert hatte, so gab dies Veranlassung, dass ich die von Waldbott vergeblich angestrebte Oxydation seiner Basis wiederholt aufnahm. Ueber die Darstellung der Basis selbst entnehme ich der Dissertation Hrn. Waldbott's Folgendes:

α -Aethyl- β -methyl-*o-p*-Dimethylchinolin.

Diese Verbindung wurde dargestellt in gewöhnlicher Weise aus asymmetrischem Meta-Xylidin und Propylaldehyd mit Salzsäure, welches Gemisch nach der ersten von starker Wärmeentwicklung begleiteten Einwirkung noch 4—5 Stunden auf 85—90° erwärmt wurde. Dies auf bekannte Weise gewonnene Basengemisch liess sich in zwei Fractionen zerlegen, die eine lag bei 216—280°, deren Haupttheil war Propylxylidin, die andere bei 280—300° enthielt das gesuchte Chinolin-derivat und erstarrte sofort zu einem krystallinischen Kuchen, der nach Absaugen der Mutterlauge fast weiss war. Diese Krystallmasse liefert nach dem Behandeln mit salpetrigsaurem Natron und Salzsäure die tertiäre Basis frei von secundären basischen Begleitern und dieselbe lässt sich endlich durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ganz rein gewinnen.

¹⁾ G. Rhode, diese Berichte XX, 1913 und XXII, 267.

²⁾ Waldbott, Dissertation München 1889. Wolf & Sohn.

Sie schmilzt bei 62° siedet bei 291° und ist mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroin zeigt sie sich schwerer löslich in Alkohol und wird daraus beim Erkalten in anscheinend triklinen Tafeln erhalten. In Mineralsäuren löslich, in verdünnter Essigsäure nicht.

| | Ber. für $C_{14}H_{17}N$ | Gefunden |
|---|--------------------------|------------|
| C | 84.42 | 84.53 pCt. |
| H | 8.54 | 8.88 » |
| N | 7.05 | 7.28 » |

Salze: Sie sind mit wahrscheinlicher Ausnahme des Chlorids krystallwasserfrei.

Pikrat aus heissem Alkohol lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 183° .

| | Ber. für $C_{20}H_{20}N_4O_7$ | Gefunden |
|---|-------------------------------|------------|
| N | 13.084 | 13.36 pCt. |

Chloroplatinat aus heissem Alkohol schöne Krystalle.

| | Ber. für $(C_{14}H_{17}NHCl)_2PtCl_4$ | Gefunden |
|----|---------------------------------------|------------|
| Pt | 24.09 | 24.00 pCt. |

Dichromat aus heisser salzsaurer Lösung hellgelbe Nadeln, die sich beim Aufbewahren bräunen.

| | Ber. für $Cr_2O_7H_2C_{14}H_{17}N$ | Gefunden |
|------------------|------------------------------------|------------|
| CrO ₃ | 24.77 | 24.62 pCt. |

Chlorid. + 3aq. Entsteht, wenn man die Base mit überschüssiger concentrirter Salzsäure versetzt. Das Salz, in Alkohol gelöst und mit Aether überschichtet, giebt oft centimeterlange weisse Nadeln.

| | Ber. für $C_{14}H_{17}NHCl + 3aq$ | Gefunden |
|----|-----------------------------------|------------|
| Cl | 12.28 | 12.21 pCt. |

Sulfat giebt schöne Krystalle des monoklinen Systems (K. Haushofer) beim Vermischen gleicher Moleküle Basis und Schwefelsäure.

| | Ber. für $C_{14}H_{17}NH_2SO_4$ | Gefunden |
|--------------------------------|---------------------------------|------------|
| SO ₄ H ₂ | 32.99 | 33.12 pCt. |

Nitrat giebt in alkoholischer Lösung, mit Aether überschichtet, prachtvolle Krystalle des monoklinen Systems mit starkem Lichtbrechungsvermögen.

| | Ber. für $C_{14}H_{17}N.NO_3H$ | Gefunden |
|---|--------------------------------|------------|
| N | 10.68 | 10.96 pCt. |

Jodmethylat entsteht beim Erhitzen der Componenten im geschlossenen Rohr auf 150° ; gelblich weisse Nadeln löslich in heissem Wasser und Alkohol.

| | Ber. für $C_{14}H_{17}N.CH_3J$ | Gefunden |
|---|--------------------------------|------------|
| J | 37.03 | 36.77 pCt. |

Hydrobase wird in gewöhnlicher Weise bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten. Hellgelbes Oel, das bei 287—289° siedet und Nitroso- und Acetylderivat bildet.

| Ber. für $C_{14}H_{17}N(H_4)$ | | Gefunden | |
|-------------------------------|-------|----------|--------|
| C | 82.75 | 82.59 | — pCt. |
| H | 10.34 | 10.32 | — » |
| N | 6.89 | — | 6.96 » |

Das Pikrat der Hydrobase schmilzt bei 146°.

| Ber. für $C_{14}H_{17}N(H_4)C_6H_2(NO_2)_3OH$ | | Gefunden | |
|---|-------|----------|------|
| C | 55.55 | 55.34 | pCt. |
| H | 5.55 | 5.85 | » |

Von der nicht hydrirten Basis wurden zu weiterer Charakterisirung derselben noch 2 Nitroproducte und eine Sulfosäure dargestellt. Wenn man das Nitrat der Basis in die achtfache Menge von durch Schnee und Kochsalz gekühlter concentrirter Schwefelsäure bringt, so scheiden sich nach 24 stündigem Stehen und Eingiessen in Wasser gelblich weisse Krystalle ab, die das Mononitroproduct sind. Aus Alkohol umkrystallisirt schöne verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 90°; in Wasser schwer, in Aether, Benzol und Ligroin leicht löslich.

| Ber. für $C_{14}H_{16}N(NO_2)H$ | | Gefunden | |
|---------------------------------|-------|----------|---------|
| C | 68.85 | 68.82 | — pCt. |
| H | 6.56 | 6.66 | — » |
| C | 11.48 | — | 11.72 » |

Dinitroproduct entsteht in obiger Weise, wenn man die Eiskühlung weglässt und nur mit kaltem Wasser kühlt. — Es wird wie das obige Product isolirt. (Aus dem wässerigen Filtrat der Ausscheidung bei Zusatz von Wasser zum Nitrirungsproduct kann man durch kohlen-saures Ammoniak auch noch etwas Mononitroproduct bekommen). Die aus heissem Alkohol umkrystallisirte Verbindung schießt in weissen atlasglänzenden Blättchen an vom Schmelzpunkt 152.5°. Bildet keine Salze.

| Ber. für $C_{14}H_{16}N(NO_2)_2$ | | Gefunden | |
|----------------------------------|-------|----------|------|
| N | 14.53 | 14.68 | pCt. |

Sulfosäure. 5 g Basis in 30 g Pyroschwefelsäure gelöst, auf dem Wasserbade eine Stunde lang erhitzt, in Wasser gegossen, die überschüssige Schwefelsäure mit Chlorbaryum genau ausgefällt, erscheint in Form kleiner weisser Nadeln, die in reinem Wasser schwer, in heisser Salzsäure leichter löslich sind.

| Ber. für $C_{14}H_{16}NSO_3H$ | | Gefunden | |
|-------------------------------|-------|----------|------|
| S | 11.47 | 11.65 | pCt. |

Oxydation. Waldbott hat, wie erwähnt, bei der Oxydation seiner Basis mit Chromsäuremischung keine Säure fassen können.

Mir ist dies in folgender Weise gelungen. Je 5 g Basis wurden in 20 g Schwefelsäure (1:1) gelöst und 10 g Chromsäure in 110 g Schwefelsäure (1:1) langsam zutropfen gelassen. Die Reaction ist so energisch, dass das Gemisch ins Sieden kommt und nach 10 Minuten die Oxydation beendet ist. Verarbeitet wurde das Oxydationsproduct wie gewöhnlich. Beim Eindampfen der vom Chromoxyd filtrirten Lösung schieden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit gelbe Nadelchen ab, die von mehreren Operationen gesammelt wurden. Die Mutterlauge hiervon gab bei weiterem Eindampfen gewöhnlich nur Harze.

Die Nadelchen wurden aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und farblos und seidenglänzend erhalten, vom Schmelzpunkt 182—183°. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Aether. Die Analyse ergab:

| | | |
|---|-----------------------------|------------|
| | Ber. für $C_{14}H_{15}NO_2$ | Gefunden |
| C | 73.36 | 73.56 pCt. |
| H | 6.55 | 6.98 » |

Es lag also eine Aethyldimethylchinolincarbonsäure vor und zwar wie die trockene Destillation ergab, die α -Aethyl- β -*p*-dimethylchinolinorthocarbonsäure.

Trockene Destillation der Säure. Es ging hierbei ein gelbes Oel über, das sofort erstarrte, aber zum größten Theile kohlen-säures Ammoniak war. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurden etwa vorhandene Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf abgetrieben, dann alkalisch gemacht und die entstandene Basis im Destillat in Form von Oeltröpfchen gewonnen. Diese wurden mit Ligroin aufgenommen und nach Entfernung des letzteren durch Fractioniren gereinigt. Bei etwa 254° ging ein Oel über, das in das Pikrat übergeführt wurde, welches in kleinen gelben Nadelchen aus Alkohol ausfiel und den Schmelzpunkt 176—177° zeigte, also denselben, welchen Harz für das Pikrat des α -Aethyl- β -methyl-*p*-toluchinolins fand.

Das Platinat schmolz bei 206—208°. Harz hat von seiner Basis kein Platinat dargestellt. Ich stellte dasselbe aus frisch dargestellter Harz'scher Basis dar und fand seinen Schmelzpunkt bei 208—210°. Es ist also an der Identität der beiden Basen wohl nicht zu zweifeln. Das Resultat dieser Oxydation zeigt von Neuem, dass Aethyl in α -Stellung das Methyl in Parastellung schützt, sodass das dem Paramethyl überlegene Orthomethyl in diesem Falle zuerst in Carboxyl übergeht. Es zeigt sich hier aber auch, dass β -Methyl stärker ist als Orthomethyl.