

639. Wilhelm Koenigs und Eduard Bischoff:
Ueber die Condensation von Formaldehyd mit α -Aethylchinolin
und mit α -Aethyl- β -Methylchinolin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Academie der
 Wissenschaften zu München.]

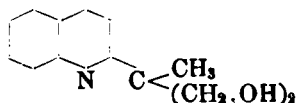
(Eingegangen am 11. December 1901).

Versuche, das α -Aethylchinolin durch Erhitzen der leicht darstellbaren α -Chinolypropionsäure, $C_9H_8N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, mit Kalk oder Natronkalk zu gewinnen, ergaben wenig befriedigende Resultate. Die Hauptmenge des bei der Destillation erhaltenen Basengemisches schien aus Chinaldin zu bestehen, denn die Schmelzpunkte des Pikrats der Platindoppelverbindung und des salzsauren Quecksilberchlorid-Doppelsalzes lagen denen der Chinaldinsalze beträchtlich näher, als denen des α -Aethylchinolins. Die Analyse des Platinsalzes der durch Erhitzen von α -Chinolypropionsäure mit Natronkalk gewonnenen Base wies ebenfalls auf das Chinaldinsalz hin.

Zu ebenso wenig befriedigenden Resultaten führten Versuche, das α -Aethylchinolin durch Reduction von Monomethylolchinaldin, $C_9H_8N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (Chinaldinalkin oder α -Chinolyäthanol) mittels Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu gewinnen, oder dasselbe aus dem α -Chinolyacetaldehyd von Einhorn¹⁾ und Sherman durch successive Behandlung mit Phosphorpentachlorid (in Chloroform) und mit Jodwasserstoff und Phosphor darzustellen.

Erst das Doebner'sche²⁾ Verfahren: die Destillation der α -Aethylcinchoninsäure mit Natronkalk, welche wir in flachen Kupfer-Retorten bewerkstelligten, führte uns zum Ziel. Indessen liess die Ausbeute an einer richtig schmelzenden α -Aethylcinchoninsäure bei der Condensation von Brenztraubensäure, Propionaldehyd und Anilin viel zu wünschen übrig. Aus 70 g Brenztraubensäure erhielten wir nur 8 g reine α -Aethylcinchoninsäure. Das α -Aethylchinolin wurde vermittle des gut krystallisirten Pikrats gereinigt.

Dimethylol- α -Aethylchinolin,



Je 1 g α -Aethylchinolin wurde mit 6 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung 48 Stdn. im Einschmelzrohr im Wasserbade erhitzt. Der klare, gelblich gefärbte Rohrinhalt wurde in einer Schale auf dem Wasserbade eingeengt und darauf mit wässrigem Ammoniak

¹⁾ Einhorn und Sherman, Ann. d. Chem. 287, 27.

²⁾ Döbner, Ann. d. Chem. 242, 265.

versetzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Chloroform extrahirt. Beim Verdampfen dieses Lösungsmittels hinterblieb eine etwas grünlich gefärbte Masse, welche mit heissem, hochsiedendem Ligroin ausgezogen wurde. Beim Erkalten krystallisirten farblose Nadelchen des gebildeten Dimethylol- α -Aethylchinolins vom Schmp. 95—96° aus. Für die Analyse wurde die Base bei 70—80° getrocknet.

0.2170 Sbst.: 0.5710 g CO₂, 0.1363 g H₂O.

C₁₃H₁₅O₂N. Ber. C 71.89, H 6.91.

Gef. » 71.76, » 6.98.

Das Dimethylol- α -Aethylchinolin ist in den gewöhnlichen organischen Solventien leicht löslich, ausser in Ligroin. Auch von heissem Wasser wird es leicht aufgenommen.

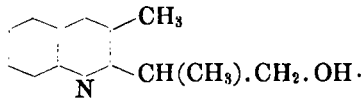
Das salzsaure Salz scheidet sich beim Verdunsten der alkoholisch-salzsaurer Lösung der Base in farblosen Nadelchen aus, die bei 178—179° schmelzen; es wurde für die Analyse einen Tag im Vacuum-Exsiccator über Aetzkalk getrocknet.

0.1565 g Sbst.: 0.0902 AgCl.

C₁₃H₁₅O₂N.HCl. Ber. Cl 14.00. Gef. Cl 14,26.

Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser; beim Erhitzen auf 100—110° färbt es sich etwas grünlich. Das Hydrochloraurat fällt sofort in hellgelben, harzigen, schwerlöslichen Körnchen aus. Das salzsaure Quecksilberchlorid-Doppelsalz scheidet sich allmählich in grauweissen Flocken ab.

Methylol- α -Aethyl- β -Methylchinolin,



Das zu diesen Versuchen dienende α -Aethyl- β -Methylchinolin wurde nach der Vorschrift von Doebner und von Miller¹⁾ dargestellt durch Behandlung von Anilin und zwei Mol.-Gew. Propionaldehyd mit Salzsäure. Unangegriffenes Anilin wurde durch Behandlung mit Natriumnitrit in saurer Lösung in Phenol übergeführt und das gebildete α -Aethyl- β -Methylchinolin der mit überschüssiger Natronlauge versetzten Lösung durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Der mit festem Aetzkali getrocknete ätherische Extract hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers die Base als eine aus farblosen Prismen bestehende Krystallmasse, welche nach dem Umkrystallisiren aus trockenem Aether den richtigen Schmp. 56° zeigte. Die Ausbeute betrug

¹⁾ Doebner und von Miller, diese Berichte 17, 1714 [1884].

etwa 25 pCt. vom angewandten Propionaldehyd. Man kann die Base auch durch fractionirte Destillation reinigen. Das aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Pikrat, goldgelbe Nadeln, schmolz bei 193°.

Behufs Darstellung des Condensationsproductes wurden 5 g α -Aethyl- β -Methyl-Chinolin mit 20 g vierzigprocentiger Formaldehyd-Lösung im Einschmelzrohr 24 Sidn. im Wasserbade erhitzt. Die klare, schwach gelbliche Lösung roch nicht mehr nach der ursprünglichen Chinolinbase. Der Rohrinhalt wurde mit wässrigem Ammoniak erwärmt, um den überschüssigen Formaldehyd in das in Wasser leicht lösliche Hexamethylentetramin überzuführen.

Das Condensationsproduct fällt als in Wasser schwer lösliche, krystallinische, farblose Masse aus und kann durch Ausschütteln mit Chloroform und Wasser weiter gereinigt werden. Am zweckmässigsten reinigt man dasselbe durch die Ueberführung in das schwer lösliche, gut krystallisirende Jodcadmium-Doppelsalz. Man löst das Condensationsproduct in verdünnter Schwefelsäure, fügt Jodkalium und Cadmiumsulfat hinzu und setzt nachher aus dem ausgefallenen Doppelsalz die Base durch Erwärmen mit überschüssigem Ammoniak in Freiheit. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schmolz dieselbe bei 87—88°. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum-Exsiccator getrocknet.

0.2059 g Sbst.: 0.5846 CO₂, 0.1404 H₂O. — 0.1972 g Sbst.: 0.5600 CO₂, 0.1870 H₂O.

C₁₃H₁₅ON. Ber. C 77.67, H 7.46.
Gef. » 77.43, 77.45, » 7.56, 7.72.

Das Methylol- α -Aethyl- β -Methylchinolin verflüchtigt sich langsam bei anhaltendem Destilliren mit Wasserdampf.

Das Platindoppelsalz scheidet sich aus heisser, verdünnter, salzsaurer Lösung beim Erkalten in rothgelben Nadeln aus; dasselbe ist krystallwasserfrei, schmilzt bei 200—205° unter Schwärzung und ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

0.2676 g Sbst.: 0.0637 Pt.

(C₁₃H₁₅NO)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 23.96. Gef. Pt 23.80.

Das salzsaure Quecksilber-Doppelsalz krystallisirt in weissen, ziemlich leicht löslichen Krystallen, das Hydrochloraurat in hellgelben Nadeln, das Jodcadmium-Salz in schwach gelb gefärbten, federartig gruppirten Krystallen, die bei 157—160° unter Zersetzung schmelzen.

Bei einem Versuch, das Methylol- α -Aethyl- β -Methylchinolin (1 g) durch 48-stündiges Erhitzen mit 4 ccm vierzigprocentiger Formaldehyd-Lösung im Einschmelzrohr im Wasserbad in eine Dimethylolverbindung überzuführen, konnte aus der homogenen grüngelblichen Lösung lediglich die unveränderte ursprüngliche Base krystallisirt erhalten werden,

welche durch ihren Schmelzpunkt sowie durch den Schmelzpunkt des Jodcadmium- und des Platin-Doppelsalzes identificirt wurde. Das Letztere wurde auch noch analysirt.

0.3040 g Sbst.: 0.0727 g Pt.

(C₁₃H₁₅ON)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 23.96. Gef. Pt 23.91.

Demnach war das Methylol- α -Aethyl- β -Methylchinolin bei andauerndem weiteren Erhitzen mit concentrirter Formaldehyd-Lösung im Wasserbade unverändert geblieben.

Zum Schluss seien noch einige Versuche erwähnt, das β -Methylchinolin mit Aldehyden zu condensiren, welche indessen negativ ausfielen. Wir erhielten das β -Methylchinolin in befriedigender Ausbeute durch zwanzigstündiges Stehenlassen von *o*-Amidobenzaldehyd mit Propionaldehyd und einprocentiger Kalilauge. Die durch das Pikrat gereinigte Base erhitzen wir 10 Stunden mit überschüssiger vierzigprocentiger Formaldehyd-Lösung auf 130°; eine andere Probe erwärmen wir mit der äquimolekularen Menge Chloral 18 Stunden im Wasserbade und eine dritte Probe mit Benzaldehyd und Chlorzink 10 Stunden auf 200°. In keinem Falle liess sich die Bildung eines Condensationsproductes nachweisen, und immer konnte die Hauptmenge des β -Methylchinolins unverändert wiedergewonnen werden. Das β -Methylchinolin zeigt also den Aldehyden gegenüber dieselbe Indifferenz wie das β -Picolin.

640. Wilhelm Koenigs und Ferdinand Stockhausen: Ueber Condensation von β -Methylchinaldin und von Chinaldin- β -Carbonsäure mit Formaldehyd.

(Eingegangen am 11. December 1901.)

Das zu diesen Versuchen nöthige β -Methylchinaldin¹⁾ und die Chinaldin- β -Carbonsäure²⁾ stellten wir nach dem eleganten Verfahren von Friedländer dar, indem wir *o*-Amidobenzaldehyd mit Aethylmethylketon resp. Acetessigester durch Zusatz von verdünntem Alkali condensirten. Den als Ausgangspunkt dienenden *o*-Amidobenzaldehyd gewannen wir aus *o*-Nitrobenzyl-Sulfanilsäure, welche die Direction der Farbwerke Höchst uns in liberalster Weise zur Verfügung stellte.

¹⁾ Friedländer und Eliasberg, diese Berichte 25, 1754 [1892].

²⁾ Friedländer und Göhring, diese Berichte 16, 1836 [1883]; vergl. auch Hantzsch, diese Berichte 19, 37 [1886].