

Aber noch in anderer Richtung ist die Bildung der Benzallävulinsäure auf dem geschilderten Wege von Bedeutung. Einerseits ist damit ein sicherer Beweis für die von Erdmann gefolgerte δ -Stellung der Benzalgruppe geliefert, und weiter giebt uns die Reaction einen Weg, um die einfachste α -Ketonsäure, die Brenztraubensäure, in die einfachste γ -Ketonsäure, die Lävulinsäure, zu verwandeln, da sich die Benzallävulinsäure spalten lässt in Benzaldehyd und Lävulinsäure.

Die Untersuchungen auf diesem Gebiet werden fortgesetzt, und ich hoffe, bald über die Resultate in ihrer Gesamtheit an anderem Orte berichten zu können.

Strassburg i. Els. Chem. Institut von Erlenmeyer & Kreuz.

202. Wilhelm Koenigs und Alfred Mengel: Ueber einige Derivate des α, γ -Dimethyl-chinolins und des α, γ, α' -Trimethylpyridins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 19. März 1904.)

In den verschiedenen Homologen des Pyridins und Chinolins besitzen bekanntlich nur die Alkylgruppen in der α - und in der γ -Stellung die Fähigkeit, sich mit Phtalsäureanhydrid oder mit Aldehyden zu condensiren. Pyridinbasen, welche gleichzeitig Methylgruppen in der α - und in der γ -Stellung enthalten, sind namentlich in Ladenburg's Laboratorium verschiedentlich mit Aldehyden condensirt worden, z. B. das α, γ -Dimethylpyridin mit Formaldehyd¹⁾, sowie mit Benzaldehyd²⁾, das α, α', γ -Trimethylpyridin mit Benzaldehyd³⁾. Indessen blieb die Frage unseres Wissens bisher unentschieden, ob eine α - oder eine γ -Methylgruppe in jenen Condensationsproducten, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$, mit den betreffenden Aldehyden reagirt hatte. Das Beispiel des β -Methyl- γ -Aethylpyridins⁴⁾, sowie des γ -Picolins⁵⁾ hat ja gezeigt, dass auch die γ -Methylgruppe der homologen Pyridinbasen leicht Formaldehyd anzulagern vermag.

¹⁾ Engels, diese Berichte 33, 1087 [1900].

²⁾ Bachér, diese Berichte 21, 3076 [1888].

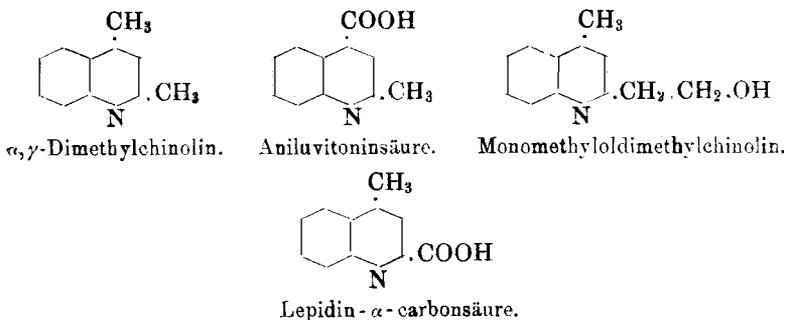
³⁾ Dubke, diese Berichte 27, 79 [1894].

⁴⁾ Königs, diese Berichte 35, 1349 [1902].

⁵⁾ Koenigs und Happe, diese Berichte 36, 2904 [1903].

Ein wesentlicher Unterschied in der Leichtigkeit, mit welcher die Methylgruppen in α - und in γ -Methylchinolin sich mit Formaldehyd verbinden, war nicht zu bemerken; ein solcher war nur in der Zahl der eintretenden Formaldehydmoleküle nachzuweisen¹⁾, insofern das Chinaldin drei Moleküle, das Lepidin aber nicht mehr als zwei Moleküle Formaldehyd zu addiren vermag, — ein Unterschied, der vielleicht auf räumliche Verhältnisse zurückzuführen ist.

Es schien uns nun von Interesse zu untersuchen, welche der beiden mit einander concurrirenden Methylgruppen des α, γ -Dimethylchinolins sich mit einem Aldehyd vereinigen würde, wenn nicht mehr als die einem Moleküle äquivalente Menge eines solchen zur Verfügung steht. Wir liessen zunächst Formaldehyd und α, γ -Dimethylchinolin im aequimolekularen Mengen auf einander einwirken und erhielten ein gut krystallisirendes Monomethyloldimethylchinolin, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{N}$, welches mittels Salpetersäure zu γ -Methylchinolin- α -carbonsäure (Lepidin- α carbonsäure) oxydirt wurde. Folglich hat die Anlagerung des Formaldehyds an die α - und nicht an die γ -Methylgruppe des α, γ -Dimethylchinolins stattgefunden. Bei directer Oxydation desselben Dimethylchinolins mit schwefelsaurer Chromsäurelösung dagegen wird, wie schon C. Beyer²⁾ constatirt hat, die γ -Methylgruppe angegriffen unter Bildung von Aniluvitonsäure.



Indem man also den kleinen Umweg über die Dimethylchinolin-Methylolverbindung macht, kann man den Angriff des Oxydationsmittels auf die andere Methylgruppe dirigiren, in ähnlicher Weise, wie Koenigs³⁾ dies früher beim β -Aethyl- γ -Methylpyridin gezeigt hat. Bei gemässiger Einwirkung von Permanganat auf diese Base wird nach Oechsner de Coninck⁴⁾ die β -Aethylgruppe zu Carboxyl oxy-

¹⁾ Koenigs, diese Berichte **32**, 223 [1899].

²⁾ C. Beyer, Journ. für prakt. Chem. [2] **33**, 410 [1886].

³⁾ Koenigs, diese Berichte **35**, 1349 [1902].

⁴⁾ Ann. de chim. [5] **27**, 491 [1882].

dirt unter Bildung von γ -Methyl-Pyridin- β -carbonsäure. Oxydirt man aber das durch Condensation mit Formaldehyd entstandene Dimethylol- γ -Methyl- β -Aethylpyridin, so wirft sich das Oxydationsmittel (Chromsäure) auf die γ -ständige Seitenkette. Mittelst desselben Kunstgriffs lässt sich, beiläufig bemerkt, auch der Uebergang des Chinaldins und Lepidins in die zugehörigen Carbonsäuren, welcher durch directe Oxydation nur schwierig erfolgt, mit grösster Leichtigkeit bewerkstelligen. Man brauchte nur das Methyl in diesen beiden Basen durch Einführung von Methylolgruppen (durch Erwärmen mit 2 Gewichtstheilen concentrirter Formaldehydlösung auf 100^o) der Oxydation mit concentrirter Salpetersäure leichter zugänglich zu machen, um reichliche Ausbeuten von Chinaldinsäure¹⁾ resp. Cinchoninsäure zu erhalten.

Das Monomethylol- α, γ -dimethylchinolin vereinigt sich leicht mit einem zweiten Moleküle Formaldehyd zu einem krystallisirten Dimethylolderivate, welches bei der Oxydation mit Salpetersäure dieselbe Lepidin- α -carbonsäure lieferte wie die Monomethylolverbindung. Demnach hat sich also auch das zweite Molekül Formaldehyd an die α -ständige Methylgruppe angelagert.

Da im α, γ -Dimethylchinolin bei directer Oxydation das α -Methyl, bei der Condensation mit einem oder zwei Molekülen Formaldehyd das γ -Methyl reagirt, so erschien es uns nicht überflüssig zu untersuchen, welche von den beiden Methylgruppen bei der Condensation des α, γ -Dimethylchinolins mit Phtalsäureanhydrid und mit Chloral angegriffen werden. Es zeigte sich, dass auch in diesen Fällen, ebenso wie beim Formaldehyd, das α -ständige Methyl die Condensation erlitt, wie sich durch Ueberführung des Phtalons und des von uns dargestellten Chloralderivats in die Lepidin- α -carbonsäure leicht feststellen liess.

Diese letztgenannte Säure spaltet sich beim Erhitzen glatt in Kohlensäure und Lepidin. Das Lepidin liegt bekanntlich den Chinaalkaloiden zu Grunde und ist vielleicht später einmal dazu berufen, beim Aufbau von ähnlich complicirten Basen eine Rolle zu spielen. Die Synthese des Lepidins nach C. Beyer²⁾ liefert nur sehr geringe Ausbeuten. Das ergiebigste, wenn auch etwas umständliche, Darstellungsverfahren dürfte vorläufig das Folgende sein: Man geht aus von dem Acetylaceton, welches sich nach dem Verfahren von A. Combes sehr leicht und mit guter Ausbeute in das α, γ -Dimethylchinolin überführen lässt. Das Phtalon dieser Base wird mittelst Sal-

¹⁾ Koenigs, diese Berichte 32, 226 und 229 [1895]. Die Reindarstellung der Methylolverbindungen ist für diesen Zweck natürlich nicht nothwendig.

²⁾ C. Beyer, Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 417 [1886].

petersäure zu Lepidin- α carbonsäure oxydirt und Letztere durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlensäure und Lepidin gespalten.

Da das Chinin sich von *p*-Methoxylepidin ableitet, so haben wir versucht, auch dieses auf analogem Wege darzustellen. Indessen stiess die Ueberführung des Anisidids vom Acetylaceton in das entsprechende Chinolinderivat auf grosse Schwierigkeiten. Zur Gewinnung des *p*-Methoxy- α, γ -dimethylchinolins schlugen wir schliesslich einen ähnlichen Weg ein, wie ihn C. Beyer¹⁾ bei der Synthese des α, γ -Dimethylchinolins mit Erfolg betreten hatte. Wir sättigten ein äquimolekulares Gemisch von Paraldehyd und Aceton mit gasförmiger Salzsäure und erwärmten dasselbe mit salzsaurem *p*-Anisidin. Die Ausbeute lässt aber viel zu wünschen übrig.

Schliesslich mögen noch einige kleine Beobachtungen über verschiedene Derivate des α, α', γ -Trimethylpyridins kurz erwähnt werden. Da die γ -Methylpyridin- β -carbonsäure sich sehr leicht schon bei 100° mit Formaldehyd zu dem Lacton der entsprechenden Trimethylolverbindung condensiren lässt²⁾, und da ferner die Chinaldin- β carbonsäure sich gegen Formaldehyd durchaus analog verhält³⁾, so unterwarfen wir die symmetrische Collidindicarbonsäure (von Hantzsch) derselben Reaction. Indessen blieb diese Säure selbst nach 48-stündigem Erhitzen mit dem zehnfachen Volumen concentrirter Formaldehydlösung im Einschmelzrohr auf 100° unverändert. Das α, α', γ -Trimethylpyridin (von Hantzsch) gab zwar Condensationsproducte mit Formaldehyd, die aber wenig gut charakterisirte Salze lieferten. Durch Erhitzen der genannten Base mit Chloral entstand ein gut krystallisirtes Condensationsproduct, indessen war die Ausbeute auch in diesem Falle so wenig befriedigend, dass wir von einer weiteren Untersuchung absahen.

Darstellung von α, γ -Dimethyl-chinolin.

Diese Base ist zuerst von Carl Beyer gewonnen worden, als derselbe ein mit Salzsäure gesättigtes Gemisch von Aceton und Paraldehyd mit Anilin und concentrirter Salzsäure erwärmte⁴⁾. Combes erhielt dieselbe Verbindung durch kurzes Erwärmen von Acetylacetonanilid mit concentrirter Schwefelsäure⁵⁾. Seine kurzen Angaben seien hier vervollständigt. Das Acetylacetonanilid, welches Combes als eine flüssige, bei 285—288° siedende Verbindung beschreibt, krystallisirt sehr leicht. Man erwärmt äquimolekulare Mengen von Acetyl-

¹⁾ C. Beyer, Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 401 [1886].

²⁾ Koenigs, diese Berichte 34, 4336 [1901].

³⁾ Koenigs und Stockhausen diese Berichte 34, 4330 [1901].

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 401 [1886].

⁵⁾ Bull. Soc. chim. 49, 90.

acetone und Anilin eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, schüttelt die durch Ausscheidung von Wasser trübe gewordene Flüssigkeit mit Aether aus und trocknet die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat. Nach dem Abdestilliren des Aethers erstarrt der Rückstand in der Kälte krystallinisch und wird durch Umkrystallisiren aus leichtflüchtigem Ligroin gereinigt. Man erhält so das Acetylacetone in farblosen Blättern, welche bei 51—53° schmelzen und bei 279—281° (uncorr.) unter 715 mm Druck sieden.

Zur Analyse wurde die durch Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigte Substanz im Vacuum-Exsiccator getrocknet.

0.2168 g Sbst.: 0.6075 g CO₂, 0.1386 H₂O. — 0.2161 g Sbst.: 16.0 ccm N (15.5°, 724 mm).

C₁₁H₁₃NO. Ber. C 75.42, H 7.42, N 8.00.

Gef. » 75.16, » 7.21, » 8.27.

Das reine Acetylacetoneanilid wird in der sechsfachen Menge reiner, concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlen gelöst, diese Lösung fünf Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten auf viel Eis gegossen. Dann wird unter Kühlung mit Ammoniak übersättigt und das ausgeschiedene Dimethylchinolin mit Aether aufgenommen; die ätherische Lösung wird mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet und nach Verjagen des Aethers der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging bei 261—263° (uncorr. 715 mm Barometerstand) über. Diese Fraction wurde durch die Schmelzpunkte einiger krystallisirter Salze: des Pikrats, Hydrochloroplatinats, Sulfats und Chromats als α,γ -Dimethylchinolin identificirt. Die Ausbeute war eine sehr gute. Zur Darstellung von

Monomethylol-Dimethylchinolin CH₂(OH).CH₂.C₉H₅(CH₃)N erwärmt man 10 g α,γ -Dimethylchinolin mit 5.5 g 35-proc. Formaldehydlösung und 10 g absolutem Alkohol 24 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Die grosse Menge unveränderten Dimethylchinolins wird darauf durch Wasserdampfdestillation entfernt und der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, das nach dem Verjagen des Aethers zurückbleibende Condensationsproduct in heissem Essigester gelöst und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel gereinigt. Das Monomethylderivat des α,γ -Dimethylchinolins scheidet sich in weissen Krystallwarzen aus, welche den Schmelzpunkt 91—92° zeigen. Ein Präparat, welches durch das gut krystallisirende Platinsalz gereinigt war, schmolz bei 98°.

Zur Analyse wurde die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigester gereinigte Substanz vom Schmp. 91—92° verwandt und im Vacuum-Exsiccator getrocknet.

0.1750 g Sbst.: 0.4940 g CO_2 , 0.1120 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$. Ber. C 77.04, H 6.95,

Gef. » 76.93, « 7.11.

Das in Wasser leicht lösliche salzsaure Salz wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, in welchem es schwerer löslich ist, gereinigt. Es schmilzt bei $193\text{--}194^\circ$, und denselben Schmelzpunkt zeigt auch das durch das Platinsalz gereinigte Präparat. Dasselbe erlitt bei 110° keinen Gewichtsverlust und erwies sich als krystallwasserfrei.

0.1900 g Sbst.: 0.1211 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}\cdot\text{HCl}$. Ber. Cl 15.88. Gef. Cl 15.76.

Das Platinsalz fällt aus wässriger, salzsaurer Lösung als orange-farbiges, krystallinisches Pulver aus; in Wasser und Alkohol schwer löslich. Es wurde durch Umkrystallisiren aus heissem, schwach salzsäurehaltigem Wasser gereinigt. Es krystallisirt in Nadeln. Schmp. $210\text{--}211^\circ$ unter Zersetzung. Das Salz wurde zur Analyse bei 120° getrocknet, wobei kein Gewichtsverlust entstand.

0.3019 g Sbst.: 0.0752 g Pt.

$(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 24.93. Gef. Pt 24.90.

Zinkchlorid, Cadmiumchlorid und Sublimat rufen in der schwach salzsauren Lösung der Base schwer lösliche Niederschläge hervor. Das Pikrat krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in kleinen, gelben Nadeln, welche bei $164\text{--}166^\circ$ schmelzen.

Bemerkenswerth ist der Umstand, dass die Schmelzpunkte der Monomethylolderivate vom α,γ -Dimethylchinolin und vom Chinaldin, sowie die ihrer Salze nur um wenige Grade von einander differiren. Dasselbe ist übrigens auch der Fall bei den Schmelzpunkten der Salze des Chinaldins und des α,γ -Dimethylchinolins.

Die Lepidin- α -carbonsäure entsteht bei der Oxydation des Monomethylolderivats vom α,γ -Dimethylchinolin. Dasselbe wurde mit der zwölffachen Menge reiner Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) im Wasserbade so lange erwärmt, bis eine Probe sich klar in überschüssigem Ammoniak löste und auch an Aether nichts mehr abgab, wozu etwa zehn Stunden erforderlich waren. Dann wurde in einer Schale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit überschüssigem Ammoniak aufgenommen, die ammoniakalische Lösung wiederum eingedampft und das mit Wasser aufgenommene Ammoniak-salz mit Bleiacetat versetzt. Der gelblich weisse Niederschlag wurde bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaction mit Wasser ausgewaschen, in Wasser suspendirt, das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit heiss filtrirt.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle wurde die durch Oxydation erhaltene Lepidin-

α -Carbonsäure als ein krystallinisches, hellgelbes Pulver erhalten. Sie zeigt die charakteristischen Eigenschaften der α -Carbonsäuren der Chinolinreihe; die farblose, wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Ferrosulfatlösung rothgelb, und die Säure spaltet, auf ihren Schmp. 153—154° erhitzt, Kohlensäure ab. Die lufttrockne Säure enthält $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser, welche bei 105° entweichen. Der Gewichtsverlust von 0.5476 g Substanz betrug 0.0691 g, entsprechend der berechneten Menge von 12.61 pCt.

0.2314 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.5976 g CO₂, 0.1091 g H₂O.

C₁₁H₉NO₂. Ber. C 70.58, H 4.81.

Gef. » 70.40, » 4.94.

Das Hydrochloroplatinat der Säure krystallisirt aus der nicht zu verdünnten, salzsauren Lösung in gelbrothen Warzen, welche, im Capillarröhrchen erhitzt, über 200° sich schwärzen und bei 210—212° unter Zersetzung schmelzen. Das lufttrockne Salz erleidet bei 110° einen Gewichtsverlust von 2.05 pCt., nahezu entsprechend einem Molekül Krystallwasser (berechnet 2.25 pCt.). Zur Analyse wurde das bei 110° getrocknete Salz verwendet.

0.2422 g Sbst.: 0.0598 g Platin.

(C₁₁H₉NO₂)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 24.57. Gef. Pt 24.69.

Das salzsaure Salz der Säure, ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; das saure Sulfat der Säure krystallisirt auf Zusatz von alkoholischer Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung der Säure in weissen Nadeln aus. Das Gold-doppelsalz fällt zuerst ölig aus, wird aber nach einiger Zeit krystallinisch und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Das Ammoniumsalz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; aus einer wässrigen, ammoniakalischen Lösung, die auch Ammoniumnitrat enthält, krystallisirt es in schönen, federförmigen Krystallen aus. Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes giebt schwer lösliche Niederschläge, und zwar mit Silbernitrat einen weissen, voluminösen Niederschlag, mit Kupferacetat einen blaugrünen, amorphen Niederschlag, mit Ferrichlorid einen braunen, amorphen Niederschlag, mit Baryumacetat und Calciumacetat eine amorphe, weisse Fällung, die in heissem Wasser kaum löslich ist.

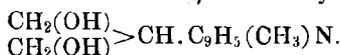
Durch Erhitzen im Oelbade auf 170—180° wurde die Säure glatt gespalten in Kohlensäure und Lepidin. Erstere wurde nachgewiesen durch Barytwasser, Letzteres wurde durch Wasserdampfdestillation gereinigt und durch Eigenschaften und Schmelzpunkte des aus Alkohol umkrystallisirten Sulfats und des Hydrochloroplatinats identificirt. Zur Analyse wurde das Platinsalz bei 120° getrocknet.

0.1844 g Sbst.: 0.0515 g Platin.

(C₁₀H₉N)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 28.01. Gef. Pt 27.92.

Um völlig sicher zu gehen, erhitzen wir 1 g der durch Abspaltung von Kohlensäure gewonnenen Base mit 2 g concentrirter Formaldehydlösung 30 Stunden im Einschmelzrohr im Wasserbade. Da mit Wasserdampf nichts überdestillirte, wurde der wässrige Destillationsrückstand auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und mit concentrirter Salpetersäure oxydirt; die entstandene Säure wurde durch ihr charakteristisches, schwer lösliches, violette Kupfersalz isolirt; durch das Ausbleiben der Färbung mit Ferrosulfat, sowie durch den Schmelzpunkt wurde die erhaltene Säure als Cinchoninsäure identificirt.

Dimethylolderivat des α, γ -Dimethyl-chinolins.



5 g α, γ -Dimethylchinolin wurden mit 5.5 g 35-procentiger Formaldehydlösung und 5 g absolutem Alkohol im Einschmelzrohr 24 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, das unveränderte Dimethylchinolin durch Wasserdampfdestillation entfernt und der Destillationsrückstand mit Aether ausgeschüttelt. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung schieden sich beim Verjagen des Aethers weisse Krystallkrusten ab, welche aus kochendem Essigester umkrystallisirt wurden. So wurde das in kaltem Essigester schwer lösliche Dimethylolderivat in feinen Nadeln erhalten. Dieselben sintern bei 135° und schmelzen bei 140° . Die im Vacuumexsiccator getrocknete Substanz erlitt bei 105° keinen Gewichtsverlust.

0.1644 g Sbst.: 0.4318 g CO_2 , 0.1025 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Ber. C 71.88, H 6.91.

Gef. » 71.63, » 6.89.

Das in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche salzsaure Salz wurde durch Zusatz von trockenem Aether zur absolut-alkoholischen Lösung in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers vom Schmp. 194° erhalten.

0.1392 g Sbst.: 0.0801 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$ Ber. Cl 14.00. Gef. Cl 14.22.

Das Platindoppelsalz schied sich aus der ziemlich concentrirten Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid nach einigem Stehen in rothgelben Nadeln ab, die bei 172° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde es aus heisser, verdünnter Salzsäure umkrystallisirt; es enthält ein Molekül Krystallwasser, welches bei 110 — 120° entweicht.

0.1413 g im Exsiccator getrockneter Substanz verloren bei 110 — 120° 0.0027 g H_2O . — 0.1386 g Sbst. (bei 110 — 120° getrocknet): 0.0321 g Pt.

$(\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 23.10. Gef. Pt 23.01.

Es gelang uns nicht, ein Trimethylol- oder ein sonstiges Polymethylol-Derivat des α, γ -Dimethylchinolins durch Condensation mit concentrirter Formaldehydlösung in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Ein amorphes Gemenge von Polymethylolverbindungen bildet sich zwar beim 30-stündigen Erhitzen von 1 Theil Dimethylchinolin mit 4 Theilen concentrirter Formaldehydlösung im Einschmelzrohr im Wasserbade. Das dunkelbraune, harzige Product wurde durch Auskochen mit Essigester vom Monomethylol- und Dimethylol-Derivat befreit. Der Rückstand wurde mit concentrirter Salpetersäure oxydirt. Die erhaltene, stark gefärbte Säure, welche in Wasser und in verdünnten Säuren sehr schwer löslich ist, wurde durch das Kaliumsalz gereinigt, welches aus wässriger, concentrirter Lösung auf Zusatz von starker Kalilauge ausfällt. Die durch Salzsäure in Freiheit gesetzte Säure schmilzt bei 242° , also 4° niedriger als die α, γ -Chinolindicarbonsäure, mit welcher ja auch ihre Schwerlöslichkeit und das Verhalten des Kaliumsalzes übereinstimmen. Hr. Dr. Besthorn hatte die grosse Freundlichkeit, uns eine Probe α, γ -Chinolindicarbonsäure zur Verfügung zu stellen, welche er nach dem Verfahren von Pfitzinger durch Condensation von Isatinsäure und Brenztraubensäure mit starker Kalilauge in vorzüglicher Ausbeute dargestellt hatte. Wir beobachteten, dass die von Pfitzinger durch Erhitzen auf 240° ausgeführte Abspaltung von Kohlensäure der α -ständigen Carboxylgruppe sehr glatt verläuft, wenn man die Dicarbonsäure mit Phenol einige Zeit lang kocht. Mit Leichtigkeit gewinnt man so die Cinchoninsäure. Wir wiederholten diesen Versuch mit unserer Säure, die wir durch Oxydation des Polymethylolderivates erhalten hatten, und konnten die Abspaltung von Kohlensäure beobachten, wie auch das charakteristische Kupfersalz der Cinchoninsäure erhalten. Indessen reichte die Menge unserer Säure zu einer sicheren Identificirung nicht aus.

Chloral- α, γ -Dimethylchinolin und Lepidin-acrylsäure,
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{N}$ und $\text{COOH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_9\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{N}$.

Wir erhielten das Condensationsproduct des α, γ -Dimethylchinolins mit Chloral anfangs durch 2-stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen beider Componenten im Wasserbade, wobei viel amorphe, schmierige Substanzen entstanden. In glatterer Weise vollzieht sich die Condensation, wenn man ebenso, wie Einhorn (Ann. d. Chem. 265, 208) dies beim α -Picolin gethan hat, in einer Lösung von Amylacetat operirt.

10 g α, γ -Dimethylchinolin wurden mit 9 g Chloral und 25 g Amylacetat 3—4 Stunden im Oelbade am Rückflusskühler auf 130 — 140° erhitzt und Amylacetat sowie unverändertes Dimethylchinolin durch Wasserdampfdestillation entfernt. Der Rückstand wurde mit wässriger

Weinsäurelösung bis zur Lösung versetzt und mit Thierkohle gekocht. Das erkaltete Filtrat wurde mit Soda übersättigt, das ausgeschiedene Chloralderivat mit Aether aufgenommen und nach Verjagen des Aethers aus Aceton umkrystallisirt. Die Ausbeute an farblosem, umkrystallisirtem Chloral-Dimethylchinolin betrug 50 pCt. der angewandten Chinolinbase. Zur Analyse wurde das Chloralderivat bei 100° getrocknet, wobei kein Gewichtsverlust eintrat.

0.2140 g Sbst.: 0.3020 g AgCl (nach Carius). — 0.1957 g Sbst.: 0.3673 g CO₂, 0.0740 g H₂O.

C₁₃H₁₂Cl₃NO. Ber. C 51.24, H 3.94, Cl 34.97.

Gef. » 51.16, » 4.20, » 34.90.

Das Chloral-Dimethylchinolin schmilzt bei 126°. Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer löslich und fällt aus der heissen, wässrigen Lösung beim Erkalten als weisses, krystallinisches Pulver aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigt es den Schmp. 154°. Bei vorsichtiger Behandlung mit alkoholischer Kalilauge wird das Chloral-Dimethylchinolin in die Lepidin- α -acrylsäure übergeführt. Man lässt eine Lösung von 2 g Chloral-Dimethylchinolin in 20 ccm Alkohol langsam einfließen in 35 ccm einer heissen, 10-procentigen, absolut-alkoholischen Kalilauge, wobei schwaches Sieden und Abscheidung von Chlorkalium stattfindet. Man leitet in die erkaltete Lösung Kohlensäure und dampft das mit Wasser versetzte Filtrat auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Verflüchtigung des Alkohols ein. Die wässrige Lösung wird durch Ausschütteln mit Aether von geringen harzigen Beimengungen befreit und durch Ansäuern mit Essigsäure die Lepidin- α -acrylsäure in Freiheit gesetzt, die in Wasser schwer lösliche Säure fällt als gelbes, amorphes Pulver aus. Durch Umkrystallisiren aus Sprit erhält man sie in feinen, gelben Nadeln. Schmp. 214°, färbt sich aber schon bei 208° schwarz. Die Säure erlitt bei 120° keinen Gewichtsverlust und erwies sich als krystallwasserfrei.

0.1576 g Sbst.: 0.4232 g CO₂, 0.0749 g H₂O.

C₁₃H₁₁NO₂. Ber. C 73.23, H 5.16.

Gef. » 73.25, » 5.27.

Die ammoniakalische Lösung der Lepidin- α -acrylsäure giebt mit Baryumchlorid und Calciumchlorid weisse Niederschläge, welche sich in der Hitze lösen und beim Erkalten in Nadeln auskrystallisiren; mit Silbernitrat erhält man eine weisse, gelatinöse Fällung, welche beim Erhitzen flockig wird. In der salzsauren Lösung der Acrylsäure ruft Platinchlorid einen gelben Niederschlag hervor, der aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser in rothgelben Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkte über 300°; erleidet bei 120° keinen Gewichtsverlust.

0.6808 g Sbst.: 0.1597 g Platin.

(C₁₃H₁₁NO₂)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 23.32. Gef. Pt 23.45.

Als ungesättigte Säure wird die Lepidin- α -acrylsäure in Sodalösung von 1-procentiger Permanganatlösung selbst bei 0° sofort oxydirt. Nachdem die Entfärbung der durch einen Tropftrichter zugesetzten Chamäleonlösung nur mehr sehr langsam erfolgte, wurde die Lösung mit einigen Tropfen Alkohol versetzt und heiss von dem Braunstein abfiltrirt. Das eingeeengte Filtrat wurde mit Essigsäure angesäuert und mit Bleiacetat versetzt. Durch Zersetzen des gut ausgewaschenen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Auskochen des Schwefelbleies mit Wasser erhielten wir beim Einengen kleine, graue Nadeln vom Schmp. 182—184°, deren wässrige Lösung mit Ferrosulfat eine gelbe Färbung gab.

Durch Oxydation des Flavenols mit alkalischer Permanganatlösung haben Otto Fischer und Besthorn¹⁾ eine Lepidincarbonensäure erhalten, welche sich bei 182° in Kohlensäure und Lepidin spaltete; sie wurde weiter zu γ -Picolintricarbonsäure oxydirt, im Uebrigen aber nicht genauer untersucht. Dieselbe stimmte im wesentlichen, namentlich im Schmelzpunkt, überein mit der von uns aus Lepidin- α -acrylsäure erhaltenen Säure. Sie unterschied sich jedoch von der vorher beschriebenen Säure durch ihren um 30° höher liegenden Schmelzpunkt. Da α, γ -Dimethylchinolin bei Oxydation einer Methylgruppe nur zwei Monocarbonsäuren liefern kann, entweder die α -Methyl- γ -carbonsäure (Aniluvitoninsäure, Schmp. 246°), oder aber die γ -Methyl- α -carbonsäure (Lepidin- α -carbonsäure, Schmp. 154°), so schien dieses Resultat der Oxydation des Flavenols, sowie der Lepidinaacrylsäure unverständlich, bis es uns gelang, in dem bei 183—184° schmelzenden Oxydationsproduct der Lepidinaacrylsäure Oxalsäure nachzuweisen. Man braucht nur die concentrirte, salzsaure Lösung der Säure mit Aether wiederholt auszuschütteln, um sie von Oxalsäure zu befreien. Die Aetherlösung hinterliess in der That Oxalsäure. Die mit Aether erschöpfend ausgeschüttelte salzsaure Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Kupferacetat gefällt. Der gut ausgewaschene, blaugrüne Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf die beim Einengen des Filtrates von Schwefelkupfer erhaltene Säure den Schmp. 153—154° zeigte. Ihre wässrige Lösung nahm auf Zusatz von Ferrosulfat eine rothgelbe Farbe an, und eine Probe gab mit Calciumchlorid keinen Niederschlag mehr. Wir beobachteten, dass die Färbung von Ferrosulfat auf Zusatz von überschüssiger Oxalsäure verschwindet, in ähnlicher Weise, wie ja auch Mineralsäuren diese Färbung aufheben. Wir lösten äquimolekulare Mengen von Oxalsäure und Lepidin- α -carbonsäure (Schmelzpunkt 154°) in Wasser auf; die concentrirte, wässrige Lösung gab an

¹⁾ Diese Berichte 16, 68 [1883].

Aether nichts ab — ein Zeichen, dass hier ein oxalsaures Salz der Lepidincarbonensäure vorliegt. Durch Einengen wurde in der That das Salz in gelben Nadeln erhalten, welche den Schmp. 182° zeigten. Bei einem zweiten Oxydationsversuch der Lepidinacrylsäure wurde das Filtrat vom Braunstein mit Salzsäure angesäuert, sehr stark eingeeengt, erschöpfend mit Aether ausgezogen, darauf zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei Chlorkalium ungelöst zurückblieb. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gelöst und mit Kupferacetat versetzt. Der gut ausgewaschene, blaugrüne Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf aus dem Filtrat die Lepidin- α -carbonensäure vom richtigen Schmp. 154° durch Eindampfen erhalten wurde.

Das Phtalon des α, γ -Dimethylchinolins ist schon von C. Beyer¹⁾ dargestellt worden. Derselbe erhitzte ein Molekül der Base mit zwei Molekülen Phtalsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid auf 200° , beobachtete aber, dass dabei nur ein Molekül des Phtalsäureanhydrids in Reaction getreten war.

Wir erhitzen 1 g der Base mit 1 g (1 Molekül) Phtalsäureanhydrid und 0.2 g Zinkchlorid im Oelbade drei Stunden auf 170 – 180° und reinigten das gebildete Phalon durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure bei 100° , Eingiessen der erkalteten Lösung in Eiswasser, Auskochen des gelben, amorphen Niederschlages mit Soda-lösung und Umkrystallisiren aus Alkohol, aus welchem sich rothbraune Nadelchen vom Schmp. 237° ausschieden. Die Oxydation des Phtalons wurde in derselben Weise mittels 15 Theilen concentrirter Salpetersäure vorgenommen wie die der Methylolverbindungen. Man muss die stark eingeengte, salpetersaure Lösung sehr oft mit Aether ausschütteln, um die durch Oxydation entstandene Lepidin- α -carbonensäure gänzlich frei von Phtalsäure zu erhalten.

Acetylaceton-anisidid und *p*-Methoxy- α, γ -dimethyl-chinolin.

5 g Acetylaceton wurden mit 6 g *p*-Anisidin eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Ausscheidung von Wasser stattfand. Das Gemisch wurde in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Aethers wurde im Vacuum fractionirt. Bei 15 mm Druck und 195° ging ein gelbes Oel über, welches nach einiger Zeit erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus leicht flüchtigem Ligroin erhält man das Acetylacetonanisidid in weissen Tafeln vom Schmp. 49° .

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuumexsiccator getrocknet

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 33, 407 [1886].

0.2919 g Subst.: 0.7500 g CO₂, 0.1998 g H₂O.

C₁₂H₁₃NO₂. Ber. C 70.24, H 7.31.

Gef. » 70.08, » 7.60.

Vom *p*-Anisidin unterscheidet sich das Anisidid durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Essigsäure. Die Abspaltung von Wasser aus dem Anisidid des Acetylacetons und die Bildung der entsprechenden Chinolinbase wollte trotz mannichfach variirter Versuche mit den verschiedensten wasserentziehenden Mitteln (Schwefelsäure, Kaliumbisulfat, Calciumchlorid, Zinkchlorid, wasserfreier Oxalsäure etc.) ebenso wenig gelingen, wie früher die Ueberführung des Benzoylacetone-*p*-Anisidids in das γ -Phenyl-*p*-Methoxychinaldin. Wir griffen daher auf das ältere Verfahren von C. Beyer zurück zur Darstellung von Chinolinbasen durch Erwärmen ungesättigter Ketone mit aromatischen Basen in überschüssiger, concentrirter Salzsäure.

Eine Mischung von 12 g Paraldehyd und 20 g Aceton wurde unter Kühlung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und dann in die dunkle, zähflüssige Masse nach zweitägigem Stehen nochmals eine Stunde lang gasförmige Salzsäure eingeleitet; hierzu wurde allmählich ein Gemisch von 30 g *p*-Anisidin, 72 g concentrirter Salzsäure und 15 g Nitrobenzol hinzugegeben. Das Gemisch wurde 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen, filtrirt und das saure Filtrat erschöpfend mit Aether ausgeschüttelt. Dann wurde überschüssiges Alkali hinzugegeben und mit Aether extrahirt. Der Aetherrückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Zunächst geht hauptsächlich unverändertes *p*-Anisidin über; sobald eine Probe des Destillats nicht mehr mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure die für *p*-Anisidin charakteristische Violet-Färbung giebt, wird die Vorlage gewechselt. Das nun übergehende *p*-Methoxydimethylchinolin scheidet sich zum Theil schon im Kühler, zum Theil in der Vorlage in schönen, weissen Nadeln ab.

Um die mit *p*-Anisidin verunreinigten Antheile des Destillates davon zu befreien, braucht man nur das mit Aether extrahirte Basengemenge nach Verjagen des Aethers in Alkohol aufzunehmen und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung zu versetzen. Dabei scheidet sich das in kaltem Alkohol schwer lösliche *p*-Methoxydimethylchinolinpikrat in gelben verfilzten Nadelchen aus (Schmp. 221°), während das in Alkohol sehr leicht lösliche, pikrinsaure *p*-Anisidin gelöst bleibt. Durch Destillation des mit überschüssiger starker Natronlauge versetzten Pikrats erhält man das reine *p*-Methoxy- α , γ -dimethylchinolin; die Ausbeute betrug 15 g aus 54 g *p*-Anisidin. Durch Lösen in Alkohol und Hinzufügen von Wasser in der Wärme bis zur Trübung gewinnt man die Base in farblosen Nadeln vom Schmp. 92°. Dieselbe enthält zwei

Moleküle Krystallwasser, welche aber zum Theil schon beim Liegen an der Luft, vollständig im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure fortgehen.

1.0070 g Sbst. hatten nach 1-tägigem Stehen im Exsiccator 0,1558 g an Gewicht verloren. — 0,1504 g krystallwasserfreie Sbst.: 0,4236 g CO₂, 0,0934 g H₂O.

C₁₂H₁₃NO. Ber. C 77,00, H 6,95, H₂O 16,14 (2 Mol. Krystallwasser).
Gef. » 76,79, » 6,90, » 15,47.

Das Platindoppelsalz scheidet sich, aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, in orangefarbigen Nadeln ab. Schmp. 241°.

Dasselbe erwies sich als krystallwasserfrei, da es bei 120° keinen Gewichtsverlust erlitt.

0,3802 g Sbst.: 0,0951 g Platin.

(C₁₂H₁₃NO)₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 24,87. Gef. Pt 24,93.

Das Sulfat krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln und schmilzt bei 242° unter Zersetzung. Das Chromat scheidet sich aus verdünnten schwefelsauren Lösungen auf Zusatz von Kaliumbichromatlösung in gelbbraunen feinen Nadeln ab; es zersetzt sich gegen 188°, ohne zu schmelzen.

p-Methoxy- α,γ -dimethylchinolin zeigt in stark verdünnter schwefelsaurer Lösung blaue Fluorescenz und ferner dieselbe Grünfärbung mit Chlorwasser und Ammoniak, wie die *p*-Methoxyderivate des Chinolins, Lepidins und Chinins.

Das Phtalon wurde in ähnlicher Weise dargestellt, wie das des α,γ -Dimethylchinolins, nur wurde dasselbe statt in concentrirter Schwefelsäure, von welcher es sehr leicht sulfurirt wird, in Eisessig heiss gelöst, nach dem Erkalten in überschüssige, verdünnte Natronlauge gegossen, und die ausgeschiedenen Nadeln durch Auskochen mit Soda und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. So wurden rothgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 272° erhalten.

Die Condensation des *p*-Methoxy- α,γ -dimethylchinolins mit Formaldehyd erfolgt schwieriger als beim α,γ -Dimethylchinolin. Wir haben dieselbe nicht eingehender untersucht.

Ueber einige Derivate des α,γ,α' -Trimethylpyridins.

Wir stellten das α,γ,α' -Trimethylpyridin von Hantzsch dar durch Destillation eines innigen Gemenges von collidindicarbonsaurem Kalium mit der 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Natronkalk aus einer flachen ter Meer'schen Kupferretorte.

Zur Darstellung von Chloralcollidin wurden 5 g α,γ,α' -Trimethylpyridin mit der äquimolekularen Menge Chloral (6,6 g) 5—6 Stunden am Lufkühlrohr mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr auf dem Wasser-

bade erhitzt. Die dunkelbraun gefärbte Masse wurde mit heisser, verdünnter Salzsäure ausgezogen, unter guter Kühlung mit Soda übersättigt, dann mit Aether ausgeschüttelt und der Aetherrückstand zur Entfernung unangegriffenen Collidins mit Wasserdampf destillirt. Die nach dem Erkalten des Destillationsrückstandes ausgeschiedene feste Substanz wurde auf ein Filter gebracht und aus heissem Aceton umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant bei 139.5° blieb.

0.1462 g Sbst.: 0.2320 g AgCl (nach Carius). — 0.1921 g Sbst.: 0.3165 g CO_2 , 0.0815 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{NO}$. Ber. C 44.69, H 4.47.

Gef. » 44.93, » 4.71.

Die Ausbeute an diesem Condensationsproducte war ein recht unbefriedigende; sie hob sich auch nicht, als wir die Condensation in einer Lösung von Amylacetat vornahmen. Beim Erwärmen von α, γ, α' -Trimethylpyridin mit zwei oder drei Mol.-Gew. Chloral konnte immer nur das obige Monochloralcollidin krystallisirt erhalten werden.

Zum Schluss sei noch eine kleine Beobachtung erwähnt, welche sich vielleicht in manchen ähnlichen Fällen verwerthen lässt.

Während einige Polycarbonsäuren der Pyridinbasen, z. B. die Chinolinsäure von Hoogeworff und van Dorp¹⁾ und die γ -Methylchinolinsäure²⁾, aus der α -ständigen Carboxylgruppe durch Kochen mit Eisessig in quantitativer Weise Kohlensäure abspalten, versagt die Reaction nach der Angabe von J. Weber³⁾ bei der Lutidintricarbonsäure (α, γ -Dimethyl- α, β, β' -tricarbonsäure) von Hantzsch. Es gelang Weber zwar, durch Erhitzen dieser Säure auf 175° das eine Molekül Kohlensäure abzuspalten und die α, γ -Dimethylpyridin- β, β' -dicarbonsäure zu erhalten, gleichzeitig hatte sich aber kohlige Substanz gebildet. Viel glatter erfolgt nun diese Abspaltung der Kohlensäure durch Kochen mit Isovaleriansäure oder mit Phenol; die so erhaltene Lutidindicarbonsäure wurde durch ihren Schmp. 256° identificirt. Diese Säure spaltet, mit der achtfachen Menge Silberpulver gemischt und im Verbrennungsrohr im Kohlensäurestrom vorsichtig erhitzt, zwei Moleküle Kohlensäure ab und bildet in guter Ausbeute α, γ -Dimethylpyridin. (1.5 g aus 4 g trockner Dicarbonsäure, d. h. 68 pCt. der Theorie). Das Pikrat des gebildeten Lutidins hatte den richtigen Schmp. 178 — 179° ; ebenso stimmte auch der Schmelzpunkt der Doppelverbindung des salzsauren Salzes mit Mercurichlorid (128 — 129°) annähernd überein mit dem des entsprechenden α, γ -Dimethylpyridin-Derivates (132°). Als wir Collidintricarbonsäure, mit der zehnfachen Menge Silberpulver gemischt, vorsichtig erhitzen, ging unter geringer Verkohlung ein zähflüssiges Oel

¹⁾ Rec. I, 123 [1882]. ²⁾ Rec. II, 21 [1883].

³⁾ J. Weber Annal. 241, 20 [1887].

über, welches in kaltem Wasser sehr leicht und fast ganz löslich war und nach dem Kochen mit Blutkohle bei starkem Einengen eine weisse, krystallinische Substanz hinterliess, die, nach dem Trocknen bei 100°, bei 153—155° schmolz.

Das Platinsalz schmolz bei raschem Erhitzen bei 202° unter Aufschäumen.

0.1524 g Platinsalz gaben 0.0398 g Platin.

$[C_9H_{11}NO_2]_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.37. Gef. Pt 26.11.

Hiernach liegt also die Monocarbonsäure des α, γ, α' -Trimethylpyridins vor. Sie entstand in einer Ausbeute von 20 pCt. der angewandten Collidincarbonsäure. Dieselbe Säure hat übrigens auch schon ein Schüler von Hantzsch, A. Michael¹⁾, in sehr geringer Ausbeute unter starker Verkohlung durch directes Erhitzen der Dicarbonsäure erhalten. Viel glatter erfolgt nach Michael die Abspaltung eines Moleküles Kohlensäure durch Destillation des sauren Aethers der Dicarbonsäure.

203. Wilhelm Koenigs und Alfred Müller:

Ueber Chinolyl- γ -Acrylsäure und Chinolyl- α -Propionsäure.

[Mitgetheilt von W. Koenigs.]

(Aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 19. März 1904.)

In Folgendem sei kurz über einige Versuche berichtet, welche ich vor etwa vier Jahren in Gemeinschaft mit meinem trefflichen Mitarbeiter, Hrn. cand. chem. Alfred Müller, aus Tübingen angestellt habe; leider wurde derselbe im Herbst 1900 in der Blüthe seiner Jahre durch einen plötzlichen Tod dahingerafft.

Aus dem Chloral-Lepidin, $CCl_3.CH(OH).CH_2.C_9H_6N$, gewannen wir durch Erwärmen mit alkoholischem Kali die Chinolyl- γ -Acrylsäure, $CO_2H.CH:CH.C_9H_6N$. Die Darstellung des Chinolyl- γ -Aldehyds durch vorsichtige Oxydation mittels alkalischer Permanganatlösung gelang uns nicht. Wir reducirten die Chinolyl- γ -Acrylsäure mittels Jodwasserstoff und Phosphor zu Chinolyl- γ -Propionsäure, $CO_2H.CH_2.CH_2.C_9H_6N$. Durch Kochen mit Natrium und absolutem Alkohol wurde die letztere Säure in die Tetrahydroensäure übergeführt, von welcher aber nur ein krystallinisches Nitrosamin gefasst wurde. Die Tetrahydrochinolyl- γ -Propionsäure bildet im Gegen-

¹⁾ Ann. d. Chem. 225, 122 u. 131 [1884].