

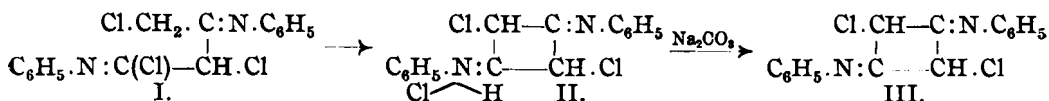
**485. Julius v. Braun und Albrecht Heymons:**  
**Imid- und Amid-chloride nicht-aromatischer Säuren, VI.: Ein**  
**neuer Weg in die Chinolin-Reihe.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 11. November 1930.)

Für die aus Imidchloriden  $\text{CH}_3\text{.C(Cl):N.R}$  (die sich von der Essigsäure ableiten) durch Chlorwasserstoff-Austritt entstehenden Produkte, denen vor langen Jahren Wallach, der erste Erforscher des Imidchlorid-Gebietes eine Formel zuerteilt hat mit durch HCl-Abspaltung gebildeter C—C-Verknüpfung  $[\text{CH}_3\text{.C(:N.R).CH}_2\text{.C(Cl):N.R}]$ , konnten wir vor einiger Zeit<sup>1)</sup> zeigen, daß sie zur Klasse der Amidine gehören  $[\text{CH}_3\text{C(:N.R).N(R).C(Cl):CH}_2]$ , der HCl-Austritt sich demnach zwischen C und N abspielt.

Wir glaubten ursprünglich, daß eine gleiche Umformung, wie bei den Derivaten der Essigsäure, wohl stets auch bei Imidchloriden von der Formel  $\text{R'.CH}_2\text{.C(Cl):N.R}$  ( $\text{R}' = \text{Alkylrest oder Halogen}$ ) stattfindet, nachdem für das Chlor-essigsäure-Derivat  $\text{Cl.CH}_2\text{.C(:O).NH.C}_6\text{H}_5$  erst Wallach<sup>2)</sup> und eine Reihe von Jahren später Bischoff und Walden<sup>3)</sup> gezeigt hatten, daß es sich in eine Verbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}_3$  verwandelt, deren Entstehung aus dem primär gebildeten Imidchlorid  $\text{Cl.CH}_2\text{.C(Cl):N.C}_6\text{H}_5$  ( $= \text{C}_8\text{H}_7\text{NCl}_2$ ) glatt nach der Gleichung:  $2\text{C}_8\text{H}_7\text{NCl}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}_3 + \text{HCl}$  gedeutet werden konnte. Bischoff und Walden hielten an der Wallachschen Konstitutions-Vorstellung für die Verbindung gemäß I fest, obwohl sie zwei sehr auffallende Tatsachen ermittelten: 1. daß sie sich durch eine unerwartet starke, leuchtend gelbe Farbe auszeichnet, und 2. daß sie überraschend leicht, schon bei der Behandlung mit Soda in der Kälte, ein weiteres Molekül HCl verliert, so daß man sie mit einer gewissen Berechtigung als Chlorhydrat eines basischen Stoffes  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_2$  (III) auffassen könnte. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, zogen sie für  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}_3$  neben I auch die aus I schematisch leicht ableitbare Formel eines HCl-Salzes (II) in Betracht:



Gelegentlich der kürzlich<sup>4)</sup> beschriebenen Darstellung von Imidchloriden aus [Chlor-essigsäure]-aniliden mit zum N *ortho*-ständigen Substituenten ( $\text{CH}_3$ , Cl, Br,  $\text{OCH}_3$ ) wurden regelmäßig als Umformungs-Produkte dieser Imidchloride ähnlich leuchtend gelb gefärbte Stoffe beobachtet, wie sie Wallach, bzw. Bischoff und Walden aus Chlor-acetanilid gefaßt hatten, und obwohl auf analytischem Wege festgestellt werden konnte, daß es sich auch hier um Produkte des Austritts von 1 Mol. HCl aus 2 Mol. Imidchlorid handelte, schien der Farben-Unterschied zwischen den Essigsäure- und Chlor-essigsäure-Derivaten zu groß, um beide gleichartig auf die Amidin-Formel  $[\text{CH}_3\text{.C(:N.R).N(R).C(Cl):CH}_2]$  und  $\text{Cl.CH}_2\text{.C(:N.R).N(R).C(Cl):CH.Cl}$  zu beziehen. Wir entschlossen uns daher, die Frage einer genauen Untersuchung zu unterwerfen, und kamen bezüglich der Natur dieser Verbindungen zu einem sehr überraschenden und präparativ ungemein wertvollen Ergebnis.

1) B. 60, 92 [1927].

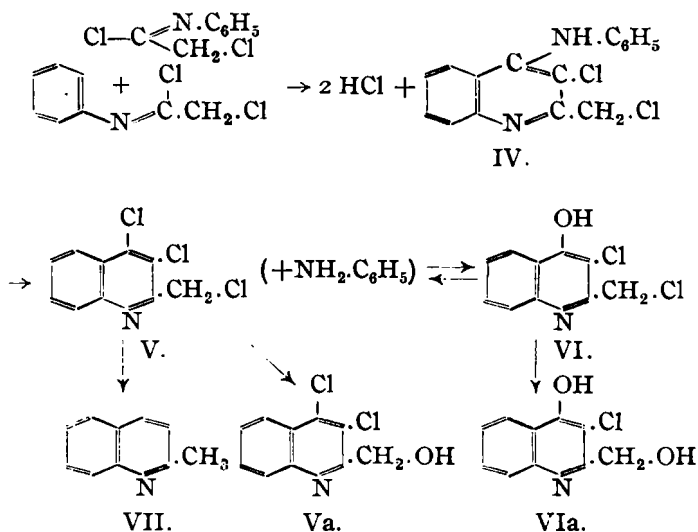
2) A. 214, 221 [1882].

3) A. 279, 49 [1894].

4) J. v. Braun u. H. Silbermann, B. 63, 498 [1930].

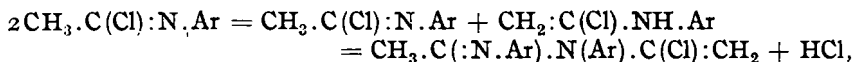
Es zeigte sich zunächst, daß die gelbe Verbindung  $C_{16}H_{13}N_2Cl_3$  aus Chlor-acetanilid in der Tat das gelbe Chlorhydrat einer an sich farblosen Base  $C_{16}H_{12}N_2Cl_2$  darstellt. Erhitzt man die Base unter Druck mit Mineralsäuren, so wird nur ein Molekül und nicht wie bei einem Amidin zwei Moleküle Anilin abgespalten, und es resultiert mit konz. Salzsäure bei weniger energischer Einwirkung eine schwach basische Verbindung  $C_{10}H_5NCl_3$ , bei energischerer Einwirkung ein sauerstoff-haltiger Stoff  $C_{10}H_6ONCl_2$  von phenolischen Eigenschaften, welchem demnach die Formel  $C_{10}H_5(OH)NCl_2$  zu erteilen ist; Chlorphosphor ersetzt darin das Hydroxyl durch Chlor unter Rückbildung der Trichlorverbindung  $C_{10}H_5NCl_3$ . Wird nun dieses endlich mit  $JH + P$  erhitzt, so resultiert unter Eliminierung des gesamten Halogens ein Amin  $C_{10}H_5N$ , welches sich als reines Chinaldin entpuppt.

Diese ganze Reihe von Umformungen wird einwandfrei durch die Formeln IV—VII wiedergegeben, und man kommt so zu dem überraschenden Ergebnis, daß die vom Chlor-acetanilid und anderen Chlor-acetaryliden ableitbaren Imidchloride sich nicht unter einmaligem HCl-Austritt wie die Acetarylid-Derivate in Amidine, sondern unter zweimaligem Austritt von HCl in Chinoline umwandeln:



Es ist uns bis jetzt noch nicht gelungen, beim Chlor-acetanilid die  $PCl_5$ -Reaktion statt in die Chinolin- in die Amidin-Richtung zu drängen, und umgekehrt war es uns beim Acetanilid nicht möglich, die Amidin-Umformung auch nur zum geringen Bruchteil in die Chinolin-Bahn zu leiten. Die weitere Frage, ob Arylamide der Homologen der Essigsäure,  $R\cdot CH_2\cdot CO_2H$ , sich den Essigsäure- oder den Chlor-essigsäure-Derivaten anschließen, haben wir am Beispiel der Verbindungen der Propionsäure- und Phenyl-essigsäure-Reihe geprüft und konnten feststellen, daß auch sie den Chinolin-Ringschluß (zu XIX bzw. XXIII) erleiden, so daß augenscheinlich diese

Imidchlorid-Veränderung die für Arylamide aller nicht-aromatischer Säuren, mit Ausnahme der Essigsäure, charakteristische Umformung darstellt. Da die Amidin-Umformung bei Acetylverbindungen den Übergang eines Moleküls  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{Ar}$  in  $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{NH} \cdot \text{Ar}$  zur Voraussetzung hat:



so wird man schließen müssen, daß dieser Übergang bei Verbindungen  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{Ar}$  sehr viel weniger leicht erfolgt und daher die Stabilisierung der leicht veränderlichen Imidchloride sich in der Richtung nach IV vollzieht. Auffallend und noch nicht ganz durchsichtig ist dabei freilich die Tatsache, daß die Beweglichkeit und Verschiebbarkeit von Wasserstoff gleichmäßig gedämpft wird, wenn  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{Cl}$  ist.

In präparativer Beziehung dürfte die neue Reaktion zu den fruchtbarsten gehören, die man im Gebiete des Chinolins kennt; denn der Ringschluß selbst vollzieht sich spielend leicht, mit z. T. quantitativen Ausbeuten, und die Produkte des Ringschlusses vom Typus IV, XIX und XXIII sind zahllosen weiteren Umformungen zugänglich: neben den Verseifungs-Reaktionen, die z. B. aus IV V und VI, aus XIX XX und XXI und aus XXIII XXIV entstehen lassen, neben Reduktions-Prozessen, die z. B. aus V VII, aus IV VIII und X, aus VI IX, aus XIX XXII und aus XXIII XXV glatt zu fassen erlauben, möchten wir insbesondere bei Derivaten der Chlor-essigsäure die Leichtbeweglichkeit des Chlors in der  $\text{CH}_2(\text{Cl})$ -Seitenkette erwähnen, die ganz an die des Benzylchlorids erinnert, so daß man z. B. aus IV spielend leicht die Chinolin-Derivate XI, XII, XIII und XIV, aus V XV, aus VI XVI und aus dem zu IV analogen Jod-chinolin-Derivat die Verbindung XVII gewinnen kann.

Diese Umformungen, die, wie wir in späteren Arbeiten zeigen werden, sich noch sehr vermehren lassen, erschließen im Bereich des Chinolins ein Kapitel von sehr großem Umfang und ungemein zahlreichen weiteren synthetischen Möglichkeiten.

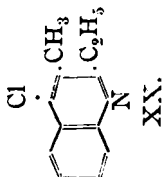
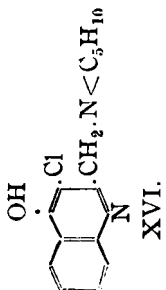
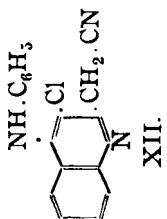
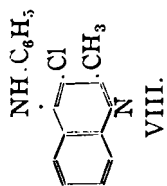
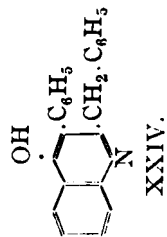
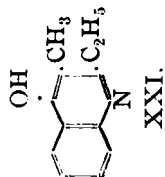
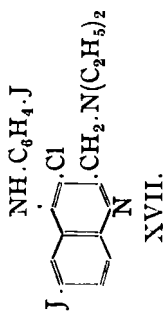
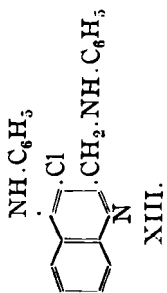
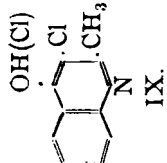
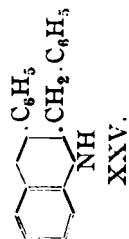
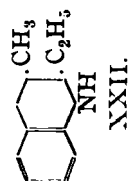
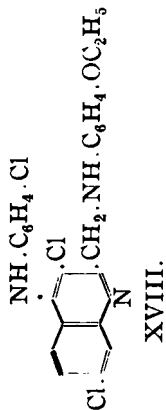
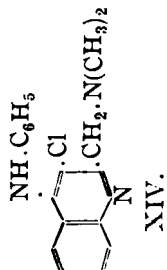
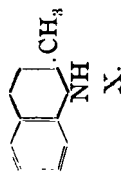
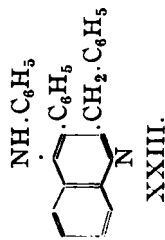
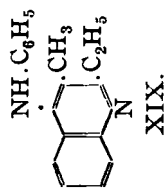
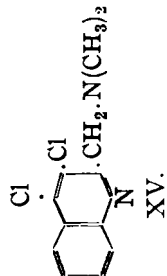
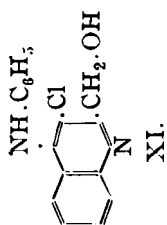
### Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von L. Schnitzspahn.)

#### 2-Chloromethyl-3-chlor-4-anilino-chinolin (IV).

Die Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Chlor-acetanilid ist von Wallach (l. c.) offenbar unter zu energischen Bedingungen ausgeführt worden, denn er beschreibt das Rohprodukt als dunkelbraune, zähe Masse; die daraus isolierte Verbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}_3$  erwies sich bei der Analyse auch nicht als ganz einheitlich. Einheitlich, aber in schlechter Ausbeute (etwas über 30% d. Th.) erhalten sie Bischoff und Walden (l. c.), die vom Glykolsäure-anilid,  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , mit Hilfe von 2 Mol.  $\text{PCl}_5$  in der Kälte den Ersatz von OH durch Cl und gleichzeitig die Imidchlorid-Bildung bewirkten und durch mehrtägiges Stehenlassen die weitere Umformung herbeiführten. Nach Absaugen des Phosphoroxychlorids im Vakuum wurden der rückständigen Masse mit Aceton und etwas konz. HCl schmierige Bestandteile entzogen und so das reine Chlorhydrat von IV gewonnen.

Man erhält es nun, wie wir fanden; ungemein glatt, wenn man 1 Mol.  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  mit 1 Mol.  $\text{PCl}_5$  unter Kühlung mit fließendem Wasser



zusammenbringt, nachdem unter HCl-Entwicklung eine Verflüssigung stattgefunden hat, die rote Flüssigkeit, aus der sich bald ein Brei von gelben Nadeln abzuschneiden beginnt, 12 Stdn. stehen läßt, Äther zusetzt, wobei sich der Niederschlag vermehrt, scharf absaugt, nochmals mit Äther verreibt und wieder scharf absaugt: man erhält so das Bischoff-Waldensche schön gelbe Chlorhydrat in einer 90–95% betragenden Ausbeute (z. B. 90 g aus 100 g Chlor-acetanilid) und in sofort analysenreinem Zustande. Den Zers.-Pkt. fanden wir etwas höher als Bischoff und Walden (222°, statt 212°), doch schwankt er je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens. Das Salz ist in Wasser nicht ganz leicht löslich: versetzt man die Lösung mit Ammoniak, so fällt das Chinolin-Derivat IV mit allen von Bischoff und Walden beschriebenen Eigenschaften aus. Es besitzt fast den gleichen Schmp. wie Chlor-acetanilid (134°), gibt aber mit diesem eine starke Depression (auf 110–114°). Da nun die Bildung von IV aus Chlor-acetanilid (das sich fast momentan bildet) eine Zeitreaktion ist, so ergibt sich folgendes Bild: die durch Zusatz von wäßrigem Alkohol und Ammoniak zu der aus  $\text{PCl}_5$  und  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  entstehenden Reaktionsmasse gebildete Fällung besitzt am Anfang einen um 130° liegenden Schmp., ist aber fast reines Chlor-acetanilid; nach einigem Stehen beginnt der Schmp. zu sinken (Gemisch von Anilid und IV), um nach Beendigung der Reaktion wieder auf ca. 130°, den Schmp. der reinen Verbindung IV, zu steigen.

Zur Darstellung der Base IV aus dem Chlorhydrat fanden wir es am zweckmäßigsten, bei Verarbeitung größerer Mengen es in der Kälte in wenig Pyridin aufzunehmen, von dem es im Gegensatz zum Wasser spielend leicht gelöst wird und mit verd. Ammoniak oder Sodalösung zu fällen. Nur muß man schnell und ohne ein Erwärmen anzuwenden, arbeiten; andernfalls vereinigt sich IV dank seiner reaktionsfähigen  $\text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ -Seitenkette mit dem Pyridin zu einem quartären Chlorid, das weiter unten noch kurz erwähnt wird.

Die Salze von IV mit anderen Mineralsäuren sind alle tief gelb gefärbt und in Wasser nicht leicht löslich. Das aus Alkohol schön krystallisierende Pikrat schmilzt bei 193°.

Erhitzt man das Chloromethyl-chlor-anilino-chinolin unter Druck mit wäßriger Salzsäure, so hängt das Ergebnis von der Zeitdauer, der Temperatur und der HCl-Menge ab: die Klarstellung der hier stattfindenden, und zwar unter Umständen nebeneinander stattfindenden, Umformungen hat uns am Anfang besondere Schwierigkeiten bereitet, und erst ihre Überwindung hat uns erlaubt, allmählich zu einer richtigen konstitutionellen Auffassung von IV zu gelangen. Diese Schwierigkeiten sind darin begründet, daß unter dem Einfluß von wäßriger Salzsäure nicht nur, wie in der Einleitung erwähnt, der Rest  $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  durch Cl ersetzt werden, und daß weiterhin dieses Chlor hydrolytisch abgesprengt und durch OH substituiert werden kann, sondern daß unabhängig davon auch das Chlor der  $\text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ -Seitenkette einem Austausch gegen OH zugänglich ist.

Man kann also mit Hilfe wäßriger Salzsäure im ganzen vier verschiedene Verbindungen:  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NCl}_3$  (V),  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ONCl}_2$  (VI und Va) und  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}$  (VIa) erhalten, und sie treten in der Tat auch auf. Am leichtesten gestaltet sich die Isolierung der Oxy-base VI dank ihrem Phenol-Charakter und dank ihrer großen Schwerlöslichkeit. Sie läßt sich mit einer um 80% liegenden Ausbeute fassen, wenn man IV mit der 4-fachen Menge konz. Salzsäure

12 Stdn. auf 160–165° und dann noch 1 Stde. auf 175–180° erhitzt. Der hellgelbe, klare Rohrinhalt liefert beim Verdünnen mit Wasser eine Krystall-Abscheidung (A), die nach dem Zerreiben mit Alkali unter Hinterlassung eines nicht sehr bedeutenden Rückstandes (B) zum größten Teil in Lösung geht und mit verd. Säure als feines, farbloses Pulver gefärbt wird. Die Verbindung, die so schwach basisch ist, daß sie sich nur in überschüssigen konzentrierten Säuren auflöst und beim Verdünnen mit Wasser wieder abscheidet, ist auch in Alkohol kaum löslich und kann aus Eisessig gut umkrystallisiert werden. Schmp. 303°.

0.1031 g Sbst.: 0.2002 g CO<sub>2</sub>, 0.0305 g H<sub>2</sub>O. — 0.1643 g Sbst.: 0.2065 g AgCl.  
C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>ONCl<sub>2</sub>. Ber. C 52.63, H 3.09, Cl 31.11. Gef. C 52.74, H 3.31, Cl 31.10.

Im Filtrat von A ist neben salzsaurem Anilin (1 Mol.) in ganz kleiner Menge die Ausgangs-Base IV enthalten. Sie findet sich, da auch ihr Chlorhydrat durch Wasser hydrolysiert wird, in kleiner Menge in dem alkalilöslichen Rückstand B. Den Hauptbestandteil dieses Rückstandes bildet die weiter unten beschriebene Trichlor-Verbindung V, die sich daraus durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Holzgeist isolieren läßt. Das Mengenverhältnis der Oxydichlor- und der Trichlor-Base verschiebt sich, wenn man, ohne die Menge der konz. Salzsäure zu ändern, mit der Dauer des Erhitzens heruntergeht: bei 1/4-stdg. Erhitzen auf 170–180° beträgt die Ausbeute an VI nur noch 46%, und auf dieselbe Höhe steigt gleichzeitig die Ausbeute an V; und wenn man V für sich mit konz. Salzsäure auf die gleiche Temperatur erhitzt, so wird in einem mit der Zeitdauer steigenden Maße die alkalilösliche Verbindung VI gebildet.

Nimmt man das Erhitzen von IV auf 165° in Gegenwart von nur 1.5 Gew.-Tln. konz. Salzsäure vor, scheidet mit Wasser wie oben VI ab (Ausbeute 77%) und läßt das Filtrat stehen, so beginnt nach einiger Zeit die Abscheidung eines feinen Krystallpulvers, das auch zum allergrößten Teil alkalilöslich ist, sich leichter als VI in Alkohol löst, bei 283° schmilzt, mit VI eine Depression auf 270° ergibt und die Zusammensetzung der Monochlor-dioxy-Base VIa besitzt.

2.590 mg Sbst.: 5.450 mg CO<sub>2</sub>, 0.0990 mg H<sub>2</sub>O. — 3.135 mg Sbst.: 0.191 ccm N (21°, 755 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. C 57.28, H 3.84, N 6.68. Gef. C 57.41, H 4.28, N 7.02.

Die Verbindung kann erwartungsgemäß leicht gewonnen werden, wenn man VI mehrere Stunden mit wäßrigem Alkali kocht: der beim Ansäuern ausfallende Niederschlag erweist sich als fast reine Monochlor-Verbindung.

Ebenso einfach wie der Übergang von VI in VIa gestaltet sich der Übergang von VI in die Trichlor-Base V; das ist präparativ wichtig, weil ihre direkt bei der Verseifung zu fassende Menge immer relativ gering ist. Man braucht VI nur mit etwas mehr als 1 Mol. PCl<sub>5</sub> und etwas POCl<sub>3</sub> im Metallbade auf 130–140° anzuwärmen, mehrere Minuten bei dieser Temperatur zu lassen, bis die anfangs lebhaft entwickelte HCl-Entwicklung zu Ende ist, mit kaltem Wasser zu versetzen und die gebildete feste Masse, die leichter als das Ausgangsprodukt in organischen Mitteln löslich ist, aus Eisessig oder Holzgeist umzukrystallisieren. Schmp. 119–120°.

0.1168 g Sbst.: 0.2044 g AgCl. — C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>NCl<sub>3</sub>. Ber. Cl 43.17. Gef. Cl 43.30.

Von den drei Chloratomen sind das in der CH<sub>2</sub>.Cl-Gruppe befindliche und das zum N-Atom  $\gamma$ -ständige reaktionsfähig, und zwar das erstere mehr

als das letztere: es gelingt infolgedessen, durch gemäßigte Hydrolyse von V zu den alkali-unlöslichen Dichlor-Körper Va zu gelangen, und zwar am besten, indem man V in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Alkali mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Man fällt mit Wasser und krystallisiert aus verd. Alkohol um.

0.1340 g Sbst.: 7.3 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{10}H_7ONCl_2$ . Ber. N 6.14. Gef. N 6.25.

Die Verbindung schmilzt bei 44° und läßt sich im Hochvakuum unzer setzt destillieren (Sdp.<sub>0.2</sub> 150–154°). Sie ist, wie es scheint, stets in kleinen Mengen den Produkten der Einwirkung von HCl auf das Chloromethylchlor-anilino-chinolin beigemischt, aber schwer rein zu fassen. Wir konnten ihre Anwesenheit insbesondere gelegentlich der mit wenig HCl ausgeführten Versuche (vergl. S. 3196) feststellen, und sie von VIa durch verd. Alkali abtrennen; es gelang uns aber nicht, sie auf diesem Wege völlig analysenrein zu isolieren.

Von den Chloratomen in den Verbindungen IV, V und VI ist im Einklang mit dem voranstehend Geschilderten das in der  $CH_2$ .Cl-Gruppe gebundene Atom durch Reduktionsmittel am leichtesten eliminierbar. Schon Bischoff und Walden stellten fest, daß aus ihrer Verbindung  $C_{16}H_{13}N_2Cl_3$  (die ja nichts anderes als das Chlorhydrat von IV ist) bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig zwei Chloratome austreten und eine Verbindung vom Schmp. 172° gebildet wird, die sie als nach der Formel  $C_{16}H_{15}N_2Cl$  zusammengesetzt deuteten. In Wirklichkeit handelt es sich um 3-Chlor-4-anilino-chinaldin (VIII) von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{13}N_2Cl$ , und die von Bischoff und Walden für C gefundenen Analysenwerte kommen dieser Formel auch bedeutend näher, als der von ihnen angenommenen H-reicheren. Man erhält die Verbindung in ausgezeichneter Ausbeute am besten, wenn man IV auf dem Wasserbade mit überschüssigem Zinn und konz. Salzsäure bis zur Auflösung des Metalls erwärmt, die Flüssigkeit von dem braunen, beim Erkalten krystallin werdenden Öl (Zinndoppelsalz) abgießt, die feste Masse kurz mit Alkohol und carbonat-freier Lauge digeriert, mit Wasser verdünnt, filtriert und den festen, bei 165–170° schmelzenden Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 172°.

0.1154 g Sbst.: 0.3019 g  $CO_2$ , 0.0522 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{13}N_2Cl$ . Ber. C 71.60, H 4.86. Gef. C 71.31, H 5.05.

Das Pikrat scheidet sich aus der alkoholisch-ätherischen Lösung nach kurzem Stehen in schönen gelben Nadeln vom Schmp. 229° ab.

Zur Darstellung der Base IX wurde VI in viel kochendem Eisessig gelöst, die 10-fache Menge Zinkstaub zugesetzt, bis zum Farbloswerden der ursprünglich gelben Flüssigkeit gekocht, vom ungelösten Metall abgegossen und auf 0° abgekühlt, wobei nach kurzer Zeit eine Abscheidung farbloser Nadeln erfolgte. Nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist wurde die Verbindung analysenrein vom Schmp. 340° erhalten.

2.660 mg Sbst.: 6.050 mg  $CO_2$ , 1.082 mg  $H_2O$ .

$C_{10}H_8ONCl$ . Ber. C 62.02, H 4.16. Gef. C 62.05, H 4.55.

Ganz ähnlich dem Übergang von VI in V läßt sich mit Hilfe von  $PCl_5$  und etwas  $POCl_3$  der Übergang von IX in 3.4-Dichlor-chinaldin (IXa) vollziehen. Die Verbindung ist in Alkohol sowohl, wie in Eisessig sehr schwer löslich, farblos und schmilzt bei 322° (Ber. Cl 34.45. Gef. Cl 33.12).

Die für die Konstitutions-Ermittlung von IV wichtige Eliminierung sämtlicher drei Chloratome in V läßt sich ausgezeichnet durch Erhitzen mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure (20-fache Menge) auf 220–240° (8 Stdn.) erreichen. Den durch Jod dunkel gefärbten Rohrinhalt entfärbt man mit SO<sub>2</sub>, macht alkalisch und destilliert mit Wasserdampf, wobei sich ein farbloses Öl vom Siedepunkt, der Zusammensetzung und allen Eigenschaften des Chinaldins verflüchtigt. Es wurde vollends damit durch das bei 225° schmelzende Platinsalz und das bei 178–180° schmelzende Jodmethylat (Mischprobe) identifiziert.

Nimmt man Natrium und Alkohol als Reduktionsmittel, so läßt sich noch darüber hinaus eine Aufnahme von 4 Atomen H in der N-haltigen Hälfte des Chinaldins erreichen; ja man kann direkt von IV aus zum Tetrahydro-chinaldin (X) gelangen, wenn man es mit Na (ca. 30 Atome) und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH reduziert: nach dem Ansäuern destilliert man den Alkohol ab, macht alkalisch und scheidet so ein Öl ab, das beim Destillieren unter 15 mm erst unterhalb von 100° eine aus Anilin bestehende Fraktion liefert, dann steigt die Temperatur schnell, und es destilliert bei 140° eine zweite Fraktion, die bei mehrmaligem Rektifizieren im wesentlichen unter 12 mm bei 125° siedet und sich als *Py*-Tetrahydro-chinaldin erweist (Ber. N 9.52. Gef. N 9.22).

Der leichten Reduzierbarkeit des in der Chloromethylgruppe von IV, V und VI stehenden Chlors entspricht auch seine Leichtbeweglichkeit bei anderen Umsetzungen.

Erwärmt man IV mit wäßrig-alkoholischem Kali kurze Zeit auf dem Wasserbade, so erhält man mit Wasser eine dickölige Fällung, die leicht in Äther geht; nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Äthers wird mit Petroläther in geringer Menge ein dickes Öl gefällt, das Filtrat setzt beim Verdunsten dicke, schön ausgebildete Krystalle des Oxy-Körpers XI ab, die bei 93–94° schmelzen.

0.1358 g Subst.: 0.0675 g AgCl. — C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 12.47. Gef. Cl 12.31.

Mit KCN in wäßrig-alkoholischer Lösung findet auch schnelle Umsetzung von IV statt. Wasser fällt aus der dunklen Flüssigkeit einen Niederschlag, der sich gut aus Alkohol umkrystallisieren läßt und bei 156° schmilzt.

0.1378 g Subst.: 19.3 ccm N (24°, 750 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. N 16.03. Gef. N 16.1.

Die Verbindung (XII), die in der Art ihres Aufbaues an das Benzylcyanid erinnert, läßt sich, wie dieses, leicht mit Aldehyden kondensieren. Bringt man sie mit Benzaldehyd, einigen Tropfen Alkali und etwas Alkohol zusammen und erwärmt die homogene braune Flüssigkeit kurze Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sie beim Erkalten eine gelb-braune Krystallmasse ab, die nach dem Auswaschen mit Alkohol rein gelb wird und sich analysenrein erweist. Der Schmp. liegt bei 192° und steigt beim Umkrystallisieren aus Alkohol, der den Stoff sehr schwer löst, nicht weiter.

0.1125 g Subst.: 11.2 ccm N (24°, 750 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>Cl. Ber. N 11.03. Gef. N 11.30.

In etwas überschüssigem Anilin löst sich IV erst auf; beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt bald Erstarren ein. Man löst die Masse in verd. Salzsäure in der Wärme auf und erhält beim Erkalten das schwerlösliche, gelbe, gut krystallisierte Chlorhydrat von XIII. Die freie Base, die man z. B. durch Schütteln des Chlorhydrats mit Chloroform und wäßriger



Sodalösung und Zusatz von Alkohol zur  $\text{CHCl}_3$ -Lösung erhält, schmilzt bei  $192^\circ$  und ist sehr schwer löslich in Alkohol.

0.1457 g Sbst.: 0.3910 g  $\text{CO}_2$ , 0.0691 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}$ . Ber. C 73.43, H 5.00. Gef. C 73.18, H 5.27.

Durch Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid wird sie leicht acetyliert, und zwar tritt die  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Gruppe, wie man aus der Nicht-acetylierbarkeit von IV schließen kann, an das neu eingeführte N-Atom. Die in der üblichen Weise isolierte Acetylverbindung ist in Alkohol leichter löslich als XIII und schmilzt bei  $209^\circ$  (Ber. N 10.46, Gef. N 10.38).

Beim Übergießen mit einer alkohol. Lösung von Dimethylamin (3 Mol.) und Stehenlassen löst sich IV allmählich auf. Man erwärmt noch kurze Zeit auf gelinde siedendem Wasserbade, macht alkalisch, treibt Wasserdampf durch und erhält ein beim Erkalten erstarrendes Öl, das unter 0.2 mm unter Hinterlassung eines geringen harzigen Rückstandes bei  $215$ – $220^\circ$  fast farblos übergeht, beim Erkalten glasig erstarrt und durch Umkrystallisieren aus Petroläther als feines Krystallpulver vom Schmp.  $93^\circ$  erhalten werden kann.

0.1000 g Sbst.: 11.8 ccm N ( $23^\circ$ , 746 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}$ . Ber. N 13.50. Gef. N 13.36.

Das in Alkohol ziemlich schwer lösliche Pikrat schmilzt bei  $190$ – $193^\circ$ . Die mit überschüssigem Natrium (24 Atome) und Alkohol ausgeführte Reduktion führt zu einem Basen-Gemisch, von dem ein Teil unter 15 mm bei  $80$ – $90^\circ$  siedet und sich als Anilin erweist, während ein höher siedender Teil bei  $148$ – $152^\circ$  als gelbliche, ziemlich dicke Flüssigkeit destilliert und das in der  $\text{CH}_3$ -Gruppe durch  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  substituierte Tetrahydrochinaldin darstellt.

0.1313 g Sbst.: 16.4 ccm N ( $26^\circ$ , 764 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2$ . Ber. N 14.71. Gef. N 14.40.

Mit derselben Leichtigkeit wie IV setzt sich V mit Dimethylamin um; nach 9-stdg. Erwärmen auf  $100^\circ$  und üblicher Aufarbeitung erhält man XV in fester Form. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei  $62^\circ$  und liefert ein rotgelbes Pikrat vom Schmp.  $177^\circ$ .

1.630 mg Sbst.: 5.405 mg  $\text{CO}_2$ , 1.110 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}_2$ . Ber. C 56.47, H 4.71. Gef. C 56.05, H 4.72.

Übergießt man VI mit etwas überschüssigem Piperidin, so findet bald unter Erwärmung eine Umsetzung statt; man erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, setzt Wasser zu, filtriert den festen, farblosen Oxy-Körper XVI ab und krystallisiert aus Benzol um. Er löst sich sowohl in verd. Säuren, wie in Alkalien und schmilzt bei  $233$ – $235^\circ$ .

0.1410 g Sbst.: 0.3395 g  $\text{CO}_2$ , 0.0802 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}_3\text{Cl}$ . Ber. C 65.30, H 6.17. Gef. C 65.60, H 6.36.

Die Verbindungen IV und V vermögen sich, worauf schon oben kurz hingewiesen wurde, mit Hilfe ihres sehr reaktionsfähigen, in der  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe stehenden Chlors auch an tertiäre Basen zu addieren. Das aus IV und Pyridin in lebhafter Reaktion entstehende quartäre Produkt schmilzt nach dem Auflösen in Chloroform, Ausfällen mit Äther und Umkrystallisieren aus verd. Salzsäure bei  $245^\circ$ , ist tief gelb gefärbt und in Wasser nicht sehr leicht löslich:

0.1204 g Sbst.: 0.2925 g  $\text{CO}_2$ , 0.0508 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Cl}_2$ . Ber. C 66.00, H 4.99. Gef. C 65.70, H 4.72.

während das Isochinolin-Additionsprodukt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 258° schmilzt.

0.1702 g Sbst.: 0.1086 g AgCl. —  $C_{20}H_{19}N_3Cl_2$ . Ber. Cl 16.2. Gef. Cl 15.8.

Beide quartären Chloride liefern in wäßriger Lösung mit Alkali schleimige Niederschläge der zugehörigen Pseudobasen, die sich in frischem Zustande in HCl zu den ursprünglichen Salzen lösen, beim Stehen aber sich verändern. Über die Produkte dieser Veränderung werden wir später berichten.

## II. 2-Chlormethyl-3-chlor-4-arylamino-chinoline mit substituierten aromatischen Kernen.

Schon Bischoff und Walden (l. c.) stellten fest, daß das Glykolsäure-*p*-toluid mit 2 Mol.  $PCl_5$  eine dem Anilin-Körper analoge Umwandlung in eine bei 271° schmelzende, gelbe Verbindung  $C_{18}H_{17}N_2Cl_3$  erleidet, weiterhin mit Soda einen farblosen, um 1 Mol. HCl ärmeren Stoff  $C_{18}H_{16}N_2Cl_2$  vom Schmp. 133° liefert. Wie nicht anders zu erwarten war, konnten wir die beiden Stoffe, die in aromatischen Kernen methylierte Analoge von IV und dessen Chlorhydrat darstellen, mit Leichtigkeit, vom *N*-[Chlor-acetyl]-*p*-toluidin ausgehend, gewinnen. Um die Verhältnisse etwas zu variieren, zogen wir aus der *p*-substituierten Anilin-Reihe noch das *p*-Jod-anilin heran, dessen Chlor-acetyl-Derivat nach dem Umlösen aus Alkohol farblose Krystalle vom Schmp. 193° bildet.

0.1745 g Sbst.: 0.2166 g AgJ + AgCl. —  $C_8H_7ONClJ$ . Ber. 0.2233 g AgJ + AgCl.

Beim Vermischen mit  $PCl_5$  (1 Mol.) beginnt sehr bald unter Gelbfärbung und Abspaltung von HCl eine Verflüssigung, und nach mehreren Stunden erhält man eine rote Flüssigkeit, die über Nacht zu einem gelben Brei erstarrt. Man zerreibt mit Äther, saugt ab, löst kalt in Pyridin, fällt mit verd. Sodalösung und erhält mit über 70% Ausbeute das in beiden aromatischen Kernen jodierte Analogon von IV, das in kaltem Alkohol schwer löslich ist und bei 184° schmilzt.

0.1549 g Sbst.: 0.2112 g AgJ + AgCl. —  $C_{16}H_{16}N_2Cl_2J_2$ . Ber. 0.2112 g AgJ + AgCl.

Das Chlorhydrat ist rein gelb gefärbt und schmilzt bei 232°, das sich aus Äther langsam abscheidende Pikrat zeigt den Schmp. 202°.

Durch mehrstündiges Erwärmen auf 100° mit 2 Mol. Diäthylamin gewinnt man leicht das basische Derivat XVII, das auf Zusatz von Wasser sofort rein (Schmp. 152°) abgeschieden wird. Es ist in Alkohol und Aceton sehr schwer löslich und von schwach gelber Farbe.

0.1305 g Sbst.: 7.95 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{20}H_{20}N_3ClJ_2$ . Ber. N 7.10. Gef. N 7.01.

Das sich langsam in Äther in schönen gelben Krystallen abscheidende Pikrat zeigt den Schmp. 178°.

Daß die Chlor-acetyl-Verbindungen von *meta*-substituierten Anilinen sich in das allgemeine Reaktionsschema glatt einfügen würden, war von vornherein zu erwarten. Wenn wir trotzdem noch die Frage experimentell geprüft haben, so geschah es, um festzustellen, ob die Umformung hier — ähnlich wie die Skraupsche Synthese — neben den als Hauptprodukt entstehenden, in 7-Stellung substituierten Chinolin-Verbindungen noch die in 5-Stellung substituierten zustande kommen läßt, oder ob die Reaktion einheitlicher verläuft. Das letztere ist, wie wir am *m*-Chlor-anilin und am 3-Chlor-4-methyl-anilin feststellen konnten, in der Tat der Fall.

Die Chlor-acetyl-Verbindung des ersteren liefert eine chlor-haltige Base, die in Alkohol schwerlöslich ist. Die erste Krystallisation zeigt den Schmp. 179°; das eingeeengte Filtrat liefert den gleichen Stoff, und erst aus der letzten Mutterlauge ließ sich in äußerst geringer Menge eine Base herausziehen, die sich um 170° verflüssigte.

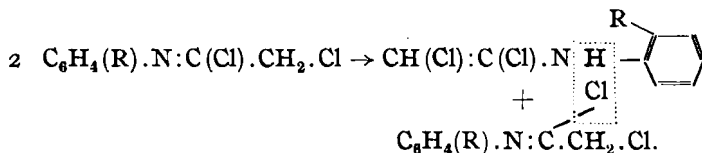
0.1537 g Sbst.: 0.2917 g CO<sub>2</sub>, 0.0408 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 51.61, H 2.68. Gef. C 51.77, H 2.95.

Mit *p*-Phenetidin setzt sich dieses zweifach gechlorte Derivat von IV glatt um. Das in Alkohol auch schwer lösliche Reaktionsprodukt (XVIII) schmilzt bei 131° (C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. N 8.90, Gef. N 8.80).

Ähnlich liefert die bei 102° schmelzende Chlor-acetyl-Verbindung von 3-Chlor-4-methyl-anilin eine so gut wie einheitliche Chinolin-Base, die recht scharf bei 174° schmilzt und in den Mutterlauge der Alkohol-Krystallisation nur Spuren eines niedriger schmelzenden Stoffes aufzufinden erlaubt.

0.1424 g Sbst.: 0.2795 g CO<sub>2</sub>, 0.0481 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. C 54.00, H 3.50. Gef. C 53.56, H 3.75.

Die beim Anilin und dessen *para*- und *meta*-substituierten Derivaten gesammelten Erfahrungen haben uns unschwer festzustellen erlaubt, daß die kürzlich<sup>6)</sup> aus Chloracetyl-Verbindungen des *o*-Toluidins, *o*-Anisidins, *o*-Chlor- und *o*-Brom-anilins mit PCl<sub>5</sub> neben den Imidchloriden in vorwiegend sehr geringer Menge isolierten, damals nicht näher untersuchten Stoffe auch der Chinolin- und nicht, wie die Abkömmlinge der Acetyl-Reihe, der Amidin-Klasse angehören und der Verbindung IV analog sind. Wir möchten uns begnügen, für diese Chinolin-Derivate, die aus den durch Äther abgeschiedenen Salzen (vergl. 1. c.) durch Lösen in Pyridin, Fällen mit Soda und Umkrystallisieren aus Alkohol rein gewonnen und selbstverständlich durchanalysiert wurden, die Schmelzpunkte anzuführen (Verbindung C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aus *o*-Toluidin: Schmp. 160°, Verbindung C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aus *o*-Anisidin: Schmp. 196°, Verbindung C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> aus *o*-Chlor-anilin: Schmp. 116°, Verbindung C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> aus *o*-Brom-anilin: wenig krystallisationsfreudig, Schmp. des HCl-Salzes 135°) und möchten nur bemerken, daß es überraschend ist, wie stark die zu ihrer Bildung führende, auf S. 3192 in Formeln wiedergegebene Reaktion von zum N-Atom *ortho*-ständigen Substituenten abhängt. Während bei der früher angenommenen Umformung:



eine „sterische Hinderung“ durch R recht plausibel erscheint, ist dies nunmehr nicht in gleichem Maße der Fall, und die Deutung dieser Erscheinung bietet gewisse Schwierigkeiten, so daß wir genötigt sein werden, sie noch an einem größeren Material zu studieren.

<sup>6)</sup> B. 63, 498 [1930].

## III. 2-Äthyl-3-methyl-4-anilino-chinolin (XIX).

Propionsäure-anilid und  $\text{PCl}_5$  verflüssigen sich beim Vermischen allmählich unter Erwärmung, die man durch fließendes Wasser mäßigt. Sehr bald beginnt die Abscheidung eines gelben Krystallbreies. Man läßt einige Tage stehen, setzt Äther zu, saugt ab, zerreibt die etwas klebrige Krystallmasse mit einem eiskalten Gemisch von etwas Aceton und Äther, bis sie die klebrige Beschaffenheit verloren hat, saugt wieder ab und erhält mit etwas mehr als 50% Ausbeute das fast reine, bei  $217-220^\circ$  schmelzende Chlorhydrat von XIX. Die mit Pyridin und Ammoniak in Freiheit gesetzte Base ist sehr schwer löslich sowohl in Alkohol, wie in Äther und schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei  $178^\circ$ .

0.1065 g Sbst.: 0.3203 g  $\text{CO}_2$ , 0.0650 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$ . Ber. C 82.05, H 6.83. Gef. C 82.41, H 6.92.

Das gelbe Chlorhydrat aus der reinen Base schmilzt bei  $219-220^\circ$  (Ber. Cl 11.87. Gef. Cl 12.01), das in Alkohol-Äther langsam zur Abscheidung gelangende Pikrat einen Grad höher.

Wird die Base mit der 10-fachen Menge konz. Salzsäure  $2\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $155^\circ$  erhitzt, so liefert die klare, braune Flüssigkeit beim Alkalisich-machen ein Öl, das nach dem Ausäthern, Trocknen und Abäthern z. T. krystallin erstarrt. Beim Abpressen auf Ton, geht in letzteren Anilin, während eine farblose Krystallmasse zurückbleibt, die bei  $40-43^\circ$  schmilzt und fast reines 2-Äthyl-3-methyl-4-chlor-chinolin (XX) darstellt ( $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NCl}$ . Ber. Cl 17.2. Gef. Cl 15.7). Geht man beim Erhitzen mit der Temperatur auf  $180-190^\circ$  herauf, so erhält man mit Alkali eine Fällung, die nur zum Teil beim Ausschütteln in den Äther geht, zum Teil als äther-unlösliches graues Pulver suspendiert bleibt (B). Während das Äther-lösliche im wesentlichen Anilin ist, erweist sich B als die Oxy-Base XXI, die aber wenig alkali-löslich ist. Die Verbindung ist dagegen in verd. Mineralsäuren leicht löslich, chlorfrei und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verd. Essigsäure bei  $284^\circ$ .

0.1258 g Sbst.: 8.20 ccm N ( $25^\circ$ , 759 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ON}$ . Ber. N 7.48. Gef. N 7.45.

Mit  $\text{PCl}_5 + \text{POCl}_3$  wird bei 10 Min. langem Erwärmen auf  $140^\circ$ , Zersetzen mit Wasser, Abfiltrieren von einer geringen Menge einer festen, dunkel gefärbten Verbindung und Alkalisich-machen des schwach gelblichen Filtrats ein nach dem Überdestillieren im Vakuum (Sdp.<sub>15</sub>  $175^\circ$ ) in Eis erstarrendes Öl erhalten, das sich mit XX identisch erweist.

Die Natrium-Alkohol-Reduktion von XIX führt zu einem basischen, unter 12 mm von  $83^\circ-140^\circ$  siedenden Öl, das sich durch fraktionierte Destillation in Anilin und das aus der Literatur bereits bekannte *Py*-Tetrahydro-2-äthyl-3-methyl-chinolin (XXII) zerlegen läßt. Dieses siedet unter 12 mm bei  $136-140^\circ$ , ist farblos, von tetrahydro-chinaldin-ähnlichem Geruch und liefert ein gut krystallisiertes Chlorhydrat vom Schmp.  $193^\circ$ .

0.1179 g Sbst.: 0.3557 g  $\text{CO}_2$ , 0.1016 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}$ . Ber. C 82.24, H 9.78. Gef. C 82.30, H 9.69.

## IV. 2-Benzyl-3-phenyl-4-anilino-chinolin (XXIII).

Das Anilid der Phenyl-essigsäure erleidet mit  $\text{PCl}_5$ , wie uns Vorversuche zeigten, den in die Chinolin-Reihe führenden Ringschluß lang-

samer als das Anilid der Chlor-essigsäure und der Propionsäure, so daß wir die nach dem Vermischen der Komponenten sich innerhalb von etwa 12 Stdn. bildende, rotbraune Flüssigkeit 14 Tage bei Raum-Temperatur<sup>6)</sup> stehen ließen. Durch Eingießen in Wasser und Zerdrücken der dunklen Masse wurde mit 80% Ausbeute das in Wasser schwerlösliche, gelbe Chlorhydrat von XXIII erhalten und daraus durch Lösen in Aceton und Fällen mit Ammoniak die freie Base. Sie läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren, ist farblos und schmilzt bei 172<sup>0</sup>.

0.1200 g Sbst.: 0.3830 g CO<sub>2</sub>, 0.0590 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 87.00, H 5.74. Gef. C 87.07, H 5.50.

Das Pikrat bildet lange Nadeln vom Schmp. 188<sup>0</sup>; das in Wasser sehr schwer, in Aceton und Alkohol leicht lösliche, leuchtend gelbe Chlorhydrat zeigt den Schmp. 209<sup>0</sup> (C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 8.40. Gef. Cl 8.43).

Beim 6-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170–200<sup>0</sup> erhält man eine in einer hellgelben, Anilin enthaltenden, sauren Lösung eingebettete dunkle Masse, die sich gut aus Alkohol umkrystallisieren läßt, dabei fast farblos wird und bei 308<sup>0</sup> schmilzt.

0.1320 g Sbst.: 4.85 ccm N (24<sup>0</sup>, 769 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>ON. Ber. N 4.50. Gef. N 4.27.

Das so gewonnene 2-Benzyl-3-phenyl-4-oxy-chinolin (XXIV) ist ähnlich der Oxy-Base XXI in Alkali kaum löslich, wird aber auch von verd. Säuren nicht aufgenommen.

Die Reduktion von XXIII mit Natrium und Alkohol verläuft etwas schwieriger als die Reduktion von XIX: auch bei Anwendung von 20 Atomen Na bleibt bis zu 30% des Ausgangsmaterials unverändert und scheidet sich beim Erkalten der alkohol. Lösung ab. Aus dem Filtrat konnte in der üblichen Weise das mit Wasserdampf flüchtige Anilin und das nicht flüchtige 2-Benzyl-3-phenyl-tetrahydro-chinolin (XXV) isoliert werden. Es geht unter 0.3 mm bei 190–192<sup>0</sup> als hellgelbes, sehr zähes Öl über, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war.

0.1270 g Sbst.: 0.4116 g CO<sub>2</sub>, 0.0749 g H<sub>2</sub>O. — 0.1206 g Sbst.: 5.3 ccm N (23<sup>0</sup>, 746 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 88.29, H 7.02, N 4.7. Gef. C 88.40, H 6.61, N 4.97.

#### 486. L. Zechmeister und P. Tuzson: Über den Farbstoff der Sonnenblume (ein Beitrag zur Kenntnis der Blüten-Xanthophylle).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn.]

(Eingegangen am 13. November 1930.)

Obwohl man die Anwesenheit von Farbstoffen des Xanthophyll-Typus C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub> in gelben und rotgelben Kelchblättern auf Grund von spektroskopischen Beobachtungen ungezählte Male behauptet hat, ist das weite Gebiet der Blüten-Xanthophylle mit chemischen Methoden bis vor kurzem nicht durchforscht worden. Erst neuestens wurde, angeregt durch die lebhaft entwickelte Carotinoid-Chemie, in dieser Richtung ein Anfang gemacht. So haben P. Karrer und H. Salomon<sup>1)</sup> die Analyse

<sup>6)</sup> Es wird vermutlich durch Anwendung der Temperatur des Brutschrankes möglich sein, diese Zeit wesentlich abzukürzen.

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta 13, 1063 [1930].