

Verlauf der Chinaldinsynthese beim β -Aminotetralin

Von

J. Lindner, Mara Djulgerowa und Alfred Mayr

(Aus den chemischen Instituten der Universitäten Graz und Innsbruck)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. November 1923)

Im Anschluß an eine theoretische Abhandlung über die Benzolfrage¹ hatte der erste von uns den Verlauf der Chinaldinreaktion nach Döbner-Miller beim 6-Aminochinolintetrahydrid und beim 6-Aminokairolin untersucht.² Entgegen den Erwartungen konnten nur die Chinaldinderivate mit phenanthrenartiger Anordnung der Ringe nachgewiesen werden, während eine Base mit anthrazenartiger Ringstellung nicht zu fassen war. Es kann wenigstens beim genauer untersuchten Aminokairolin als festgestellt gelten, daß die Reaktion vorwiegend (wenn auch vielleicht nicht ganz ausschließlich) in gleichem Sinn wie beim nicht hydrierten 6-Aminochinolin verläuft und daß der Einfluß, den die Hydrierung den theoretischen Erwägungen zufolge auf die Bindungsverhältnisse des Benzolringes im Chinolinmolekül und damit auf die Anlagerung eines dritten Ringes ausüben sollte, nicht zur Geltung kommt. Da die erwähnten Überlegungen unmittelbar das Naphthalin und das Naphthalintetrahydrid zum Gegenstand hatten, lag die Möglichkeit vor, daß beim hydrierten Chinolin in saurer Lösung die Salzbildung einen Einfluß auf die Konstitutionsverhältnisse ausüben könnte. Es ergab sich so die Aufgabe, das Verhalten des β -Amino-naphthalin-tetrahydrids in gleicher Weise zu untersuchen.

Für die Prüfung der theoretischen Voraussetzungen war an sich die Wahl des hydrierten Naphthylamins näherliegend und tatsächlich war auch die Chinolinisierung dieser Base im unmittelbaren Anschluß an die theoretische Abhandlung in Aussicht genommen. Die Darstellung desamins war aber damals schwierig und mußte

¹ J. Lindner, Die Konstitution des Benzols. Friedländer, Berlin, 1913.

² M. 42, 421 (1921).

nach dem Verfahren von Bamberger und Kitschelt¹ durch Reduktion von β -Naphthylamin mit Natrium in amyalkoholischer Lösung vorgenommen werden. Aus einem nicht näher festgestellten Grunde war dabei ein störendes Nebenprodukt aufgetreten, dessen Analysen mit hinreichender Genauigkeit auf ein Amylderivat des ar. oder ac. hydrierten Naphthylamins stimmten.

Gefunden wurde :

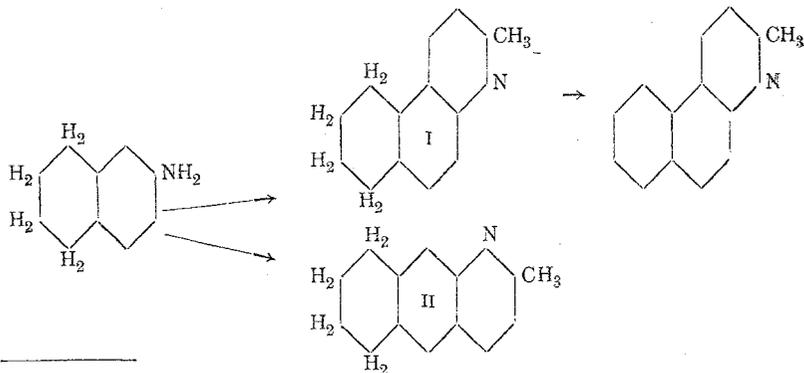
Wasserstoff 11·08 und 10·960/0, Kohlenstoff 82·90 und 82·020/0, Stickstoff nach Dumas 6·66 und 6·830/0;

ber. für $C_{10}H_{12}N \cdot C_5H_{11}$: H 10·670/0, C 82·880/0, N 6·440/0.

Diese Störung und die Erkrankung des Mitarbeiters führten zur Untersuchung des leichter zugänglichen 6-Aminochinolintetrahydrids und Aminokairolins. Die neue, durch G. Schroeter² ausgearbeitete Darstellungsmethode für die beiden Tetralylamine bot die Möglichkeit, auf den ursprünglichen Ausgangskörper zurückzugreifen, doch wurde auch hier die Anwendung der Chinaldinreaktion vorgezogen.³

Im Verlauf der Arbeit erschien die Abhandlung von v. Braun und Gruber⁴ über die »Synthese des α -Anthrapyridins«. Die Skraup'sche Reaktion hat hier zu beiden Chinolinderivaten des β -Tetralylamins geführt, das Ergebnis steht aber mit der Auffassung der eingangs erwähnten Abhandlung insofern in Übereinstimmung, als das Derivat mit linearer Ringstellung, das Tetrahydrid des α -Anthrapyridins, in fast doppelter Menge auftrat. — Herr Professor v. Braun hatte die Freundlichkeit, uns die weitere Untersuchung der Chinaldinabkömmlinge der Tetralylamine freizugeben.

Die Angliederung des Pyridinringes geht auch bei der Chinaldinreaktion nach Döbner-Miller in zweifachem Sinne vor sich entsprechend dem folgenden Schema.



¹ B. 23, 882 (1890).

² A. 426, 17 (1922).

³ Vgl. M. 42, p. 425.

⁴ B. 55, 1710 (1922).

Die Konstitution der erhaltenen Basen konnte dadurch ermittelt werden, daß eine von ihnen durch Dehydrierung in das bekannte α -Methyl-naphthochinolin übergeführt wurde. Es kommt also dieser Base die anguläre Ringstellung nach Formel I, der anderen die lineare nach Formel II zu. Das Verhältnis, in dem beide Verbindungen entstehen, konnte wegen der Schwierigkeit der Trennung noch nicht festgestellt werden.

In der Nomenklatur soll hier das Lehrbuch von Meyer-Jacobson und die Bezeichnungsweise von Braun und Gruber als Richtschnur dienen, abweichend von der ersten einschlägigen Arbeit, da die dort angewandte Benennung nach Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen und Bd. I und II von Stelzner's Literaturregister durch die Nomenklatur in Bd. III des Registers überholt erscheint.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial stand uns β -Aminotetralin-chlorhydrat zur Verfügung, das uns von der Tetralingesellschaft aus freudlichem Entgegenkommen geliefert wurde. Das Präparat konnte nach dem Schmelzpunkt der freien Base und des Acetylderivates als nahezu rein erkannt werden.

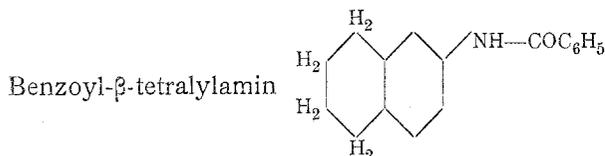
Die Chinaldinsynthese wurde nach den allgemeinen Regeln, aber bei der mehrmaligen Wiederholung mit verschiedenen Abänderungen in den Versuchsbedingungen vorgenommen. Die Ausbeute zeigte merkliche Schwankungen, deren Ursache nicht überall klar zu erkennen war. Die Verwendung hochkonzentrierter Salzsäure erscheint zweckmäßig, langes Stehen der Reaktionsmischung bei gewöhnlicher Temperatur führte zu geringeren Ausbeuten; ein Versuch, den Reaktionsverlauf durch Zusatz von Arsensäure als Oxydationsmittel zu befördern, verlief ungünstig. Die Reaktion wurde später derart vorgenommen, daß die Mischung des Chlorhydrats mit dem zweifachen Gewicht rauchender Salzsäure mit Eis gekühlt und dann durch Austarieren des Kolbens auf der Wage $\frac{2}{3}$ Gewichtsteile, d. i. $2\frac{3}{4}$ Mol. Acetaldehyd unter Schwenken und Kühlen allmählich zugefügt wurden. Nach zwei bis dreistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und darauf der Hauptteil des überschüssigen Chlorwasserstoffes durch Einengen in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad vertrieben.

Der zähflüssige Rückstand wurde mit Alkohol aufgenommen, wobei sich eine zähe, dunkle Harzmasse absonderte, die in Benzol löslich war, aber bis 360° im Vakuum keine flüchtigen Produkte abgab. Die alkoholische Lösung wurde mit starker Natronlauge bis zur schwach-sauren Reaktion, darauf zur vollständigen Neutralisation mit Natriumcarbonat versetzt und von den Salzen abfiltriert. Beim Abdestillieren des Alkohols schied sich die Base von der wässrigen Flüssigkeit,

die noch mit Benzol ausgeschüttelt wurde. Die Base, mit dem Destillationsrückstand der benzolischen Lösung vereinigt, wurde der Destillation unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrom unterworfen, wozu wegen des heftigen Stoßens und Schäumens ein geräumiger Kolben erforderlich ist. Die Destillation geht nicht konstant sondern in größeren Temperaturbereichen, beim Vakuum der Wasserstrahlpumpe etwa zwischen 190 und 220° vor sich. Bei Wiederholung der Destillation beobachtet man wegen der Abwesenheit höhermolekularer Nebenprodukte konstantere und etwas tiefere Temperaturen, doch kann ein genauer Siedepunkt nicht angegeben werden.

Die Destillate machen 70 bis 80 Gewichtsprocente des angewendeten Chlorhydrats aus und enthalten noch etwas unverändertes Ausgangsmaterial. Sie sind rötlich, zähflüssig und nur in einem Fall trat teilweise Krystallisation ein.

Bei der Verarbeitung dieser Destillate wurde mit der Gegenwart einer geringen Menge eines höher hydrierten Chinaldinkörpers gerechnet, wie dies bei der Chinaldinisierung des Aminokairolins zu beobachten war. Zur Entfernung einer derartigen, voraussichtlich sekundären Base wurde die Masse der Benzoylierung nach Schotten-Baumann oder einfach durch Erwärmen mit Benzoylchlorid in Benzollösung unterworfen. Es wurde hierbei nur das Benzoylderivat der Ausgangsbasis erhalten, das



das noch nicht beschrieben ist und sich besonders gut zur Reinigung der Base eignen dürfte. Der Körper läßt sich durch Umkrystallisieren aus Aceton oder Äther gut reinigen und wird in Form eines rein weißen Krystallfilzes von äußerst feinen Nadelchen erhalten, die unter dem Mikroskop zum Teil ganz spitz auslaufend erscheinen. Der Schmelzpunkt liegt bei 167°.

- | | | | | | | | | |
|----|----------|----------|-------|----------|------------------|-----|-----------|-------------------|
| 1. | 4·413 mg | Substanz | gaben | 2·738 mg | H ₂ O | und | 13·118 mg | CO ₂ . |
| 2. | 4·389 | » | » | 2·686 | » | » | 13·060 | » |
| 3. | 4·353 | » | » | 2·617 | » | » | 12·895 | » |

Gef. in Prozenten: H 1. 6·94, 2. 6·85, 3. 6·73;

C 1. 81·07, 2. 81·15, 3. 80·79;

ber. für C₁₇H₁₇NO: H 6·770%, C 81·27.

Die Entfernung der Ausgangsbasis auf diesem Wege war bei weiteren Darstellungen nicht erforderlich, die Reinigung der Chinaldinbasen von anderen Beimengungen läßt sich leichter durch Pikrat-

fällung erreichen. Die Trennung dieser Basen selbst bildete eine davon unabhängige Aufgabe.

Die Basen geben in verdünnt salzsaurer Lösung Fällungen mit $K_2Cr_2O_7$, $HgCl_2$, $SnCl_2$, HJ , H_3PO_4 , besonders aber mit Ferrozyankali und mit Pikrinsäure, erstere blaß grünlichgelb, letztere rein gelb. Für die Reinigung eignet sich das Pikrat besser wegen der ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit und wegen der Löslichkeit des Tetralylamin-pikrates. Ferrozyankali gibt dagegen käsige Niederschläge und auch mit Tetralylamin eine schwerlösliche Fällung.

Die Pikratfällung kann in verdünnt salzsaurer oder in alkoholischer Lösung vorgenommen werden. Die Pikrate sind fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylacetat, schwer löslich auch noch in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig und besonders in Chloroform. Zum Umkrystallisieren eignet sich heißer Alkohol, doch bleiben dabei geringe dunkle Verunreinigungen haften, die sich am besten durch Lösen in wenig Chloroform und Fällung mit viel Tetrachlorkohlenstoff entfernen lassen. Der Niederschlag ist dann hellgelb, je nach Umständen fein oder grob krystallinisch, aus Plättchen und Nadeln bestehend.

Der Schmelzpunkt ist unscharf und liegt bei rund 170° . Merkwürdigerweise lieferten Destillate von beträchtlich verschiedener Siedetemperatur Pikrate, deren Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte stets in den engen Bereich von etwa 167 bis 173° fielen. Die Aufnahme eines Schmelzdiagramms mit Reinsubstanzen war aber noch nicht möglich.

Die Versuche, eine Trennung der Pikrate mit Hilfe der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel durchzuführen, blieben erfolglos, auch als nach dem Erscheinen der Arbeit von Braun und Gruber die Versuche mit Alkohol nach ihren Angaben wiederholt wurden. Desgleichen blieben auch Fällungsversuche mit Ferrozyankali ergebnislos. Die Scheidung der Basen und ihre Reindarstellung gelang jedoch auf folgendem Wege:

1. In kochendem Wasser ist das Pikrat der linearen Base II etwas leichter löslich und es wurde beobachtet, daß beim Auskochen mit sehr viel Wasser der Schmelzpunkt des ungelösten Pikrates über 180° stieg. Wird das Pikratgemisch wiederholt ausgekocht, so scheiden die ersten Auszüge beim Abkühlen Pikrate mit dem Schmelzpunkt von rund 170° aus. Steigen die Schmelzpunkte dieser Ausscheidungen bei späteren Auszügen auf 175° und darüber, so ist die Base II erschöpft und durch Umkrystallisieren des ungelösten Rückstandes aus heißem Alkohol erhält man leicht ein Reinprodukt vom Schmelzpunkt 190° , das Pikrat der Base I.

2. Beim Benzoylieren der ersten Destillate in benzolischer Lösung wurde die Beobachtung gemacht, daß das unmittelbar ausgeschiedene, im Benzol unlösliche Chlorid ein Pikrat von anderem

Schmelzpunkt gab als das Chlorid, welches durch Ausschütteln der Benzollösung mit Salzsäure gewonnen wurde. Daraus ergab sich eine zweite Trennung, die aber besser mit den nicht hygroskopischen Bromiden vorgenommen wird. Die Pikrate werden mit Ammoniak zersetzt, die freie Base in das Bromid übergeführt und das getrocknete Salz mit Benzol wiederholt ausgekocht. Es geht dabei wieder hauptsächlich das Bromid der linearen Base II in Lösung und scheidet sich beim Abkühlen wieder krystallinisch aus. Proben dieser Abscheidungen, mit möglichst wenig Pikrinsäure gefällt, geben zuerst Pikrate vom Schmelzpunkt 190° und darüber, bei späteren Auszügen wieder ungefähr 170° , woraus sich die Erschöpfung der Base II ergibt.

24 g Bromid, mit 300 cm^3 Benzol ausgekocht, gab bei den ersten Auszügen Pikrate von über 190° Schmelzpunkt, beim fünften Auszug wurde der Schmelzpunkt 169° erreicht.

Das Bromid im Extraktionskolben wandelt sich zum Teil in lichte Flocken um, vermutlich durch Lösung und Wiederausscheidung, doch sind diese Flocken nicht mit dem löslichen Teil zu vereinigen.

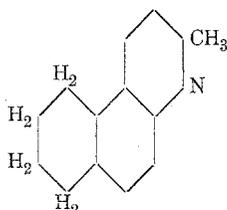
Die benzollöslichen Bromide werden aus Alkohol, in dem sie sehr leicht löslich sind, mit Pikrinsäure gefällt. Die Base II kann auch bei einem anfänglichen Schmelzpunkt von wenig über 170° stark angereichert sein. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus viel heißem Alkohol und durch Fällung aus Chloroformlösung mit Tetrachlorkohlenstoff erreicht man einen Schmelzpunkt von 206° , der dem Pikrat der reinen linearen Base II zukommt.

Das im Benzol nicht gelöste Bromid wird in wenig Alkohol gelöst und es kann ein Teil in reinem Zustand durch trockenen Äther ausgefällt werden. Der Rest oder auch das gesamte Bromid wird mit Pikrinsäure gefällt und durch Auskochen mit Wasser und Umkrystallisieren wie oben gereinigt. Man erhält auf diese Weise oder auch aus dem mit Äther gefällten Bromid wieder das reine Pikrat der angulären Base I mit dem Schmelzpunkt 190° .

3. Eine dritte Trennungsmethode, die mindestens die anguläre Base I rein erhalten läßt, besteht in der teilweisen Fällung der Chloride oder Bromide aus absolut alkoholischer Lösung mit trockenem Äther. Die verschiedene Löslichkeit der Halogenide dürfte auch noch eine annähernd quantitative Trennung zur Bestimmung des Mengenverhältnisses ermöglichen. — Es ist hier noch zu erwähnen, daß die Krystalle, die sich aus dem Destillat der Basen in einem Falle ausschieden, ebenfalls aus Base I bestanden.

In einem Vakuumdestillat von 205 bis 215° waren in geringer Menge Krystalle anderer Art aufgetreten, die sich als Chloride erwiesen — wahrscheinlich eine Folge unvollständiger Reinigung des Kohlendioxidstromes — und ein Pikrat vom Schmelzpunkt 188 bis 190° gaben. Dieses unterschied sich durch die lichtere Farbe und größere Löslichkeit vom Pikrat der Base I, enthielt aber nicht Tetralylamin sondern nach den Umständen zu schließen, wahrscheinlich das erwartete höher hydrierte und stärker basische Chinaldinderivat.

Die freie Base I, das



5, 6-Tetramethylen-chinaldin

wird aus dem reinen Pikrat erhalten. Letzteres wird mit Ammoniak zersetzt und die Base mit Benzol aufgenommen. Beim Verflüchtigen des Benzols bleibt sie als etwas bräunlich gefärbte Krystallmasse zurück, die in Wasser äußerst schwer, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylacetat) ungemein leicht löslich und gerade deshalb in freiem Zustand schwer zu reinigen ist. Am besten eignet sich noch Petroläther, der die dunkle, Braunfärbung bewirkende Beimengung nicht aufnimmt und nach dem Filtrieren und Verdunsten farblose Krystalle hinterläßt.

Die alkoholische Lösung scheidet bei Zusatz von Wasser Öltropfen ab, die bei Berührung mit viel Wasser allmählich strahlige Krystalldrusen bilden und oft lange Nadeln in die wässrige Flüssigkeit hineinwachsen lassen.

Der höchste erreichte Schmelzpunkt war 57° und befriedigend scharf.

1. Analyse,¹ 24·20₅ mg Substanz:

34·28 $\frac{11}{10}$ Lauge, 20·568 mg, C = 84·970₀;

18·70 $\frac{11}{10}$ Lauge, 1·884 mg, H = 7·790₀.

2. Analyse, 20·70 mg Substanz:

29·34 $\frac{11}{10}$ Lauge, 17·604 mg, C = 85·050₀;

15·86 $\frac{11}{10}$ Lauge, 1·598 mg, H = 7·720₀;

ber. für C₁₄H₁₅N: C = 85·230₀, H = 7·670₀.

Chlorid C₁₄H₁₅N·HCl, aus der freien Base oder durch teilweise Fällung der alkoholischen Lösung beider Chloride mit Äther. Beim Verdunsten der salzsauren Lösung bleibt es als krystallinischer Belag zurück. Wird die alkoholische Lösung über offenen Äther

¹ Nach der maßanalytischen Methode, s. Lindner, B. 55, 2025 (1922). — Über die weitere Ausgestaltung des Verfahrens dürfte in nächster Zeit berichtet werden können.

gestellt, so scheidet sich das Chlorid in gut ausgebildeten Krystallen aus, längliche Sechsecke, die sich mit den längeren Seiten aneinander lagern, so daß sägenartige Gebilde entstehen. Es schmilzt bei etwa 240° und ist nicht hygroskopisch.

4·235 mg Substanz gaben 11·134 mg CO_2 und 2·593 mg H.

Gef.: C 71·70%, H 6·85%;

ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl}$: C 71·92%, H 6·90%.

Bromid $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HBr}$, in gleicher Weise wie das Chlorid erhältlich, nicht hygroskopisch und in Wasser nicht sehr leicht löslich. Die alkoholische Lösung scheidet es bei langsamer Aufnahme von Äther in Form feiner Nadeln aus, die besen- und distelkopffartige Gruppen bilden, Schmelzpunkt 220° . Der Bromgehalt wurde durch Fällungstitration bestimmt:

Auf 0·3182 g Bromid kamen 11·48 cm^3 $\frac{12}{10}$ Silberlösung.

Gef.: 0·0918 g Br = 28·90%;

ber.: 28·75%.

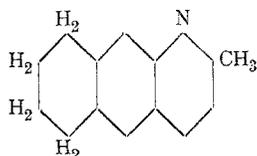
Chromat fällt aus der Lösung des Chlorids mit Kaliumbichromat orangefarbig aus, nimmt aber bald eine braune Farbe an.

Sublimatlösung gibt mit der Chloridlösung eine lichte, käsige Fällung, die bei starker Vergrößerung feine, spitze Nadelchen erkennen läßt.

Das Ferrozyanid, ebenfalls durch Fällung des Chlorids erhalten, von der ungefähren Zusammensetzung $(\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N})_2\text{K}_2\text{H}_2\text{FeCy}_6$ (?) ist sehr feinkristallinisch, bei starker Vergrößerung werden kurze, zu unregelmäßigen Sternen geordnete Stäbchen erkennbar.

Das Pikrat ist auch in kochendem Wasser nur in geringen Spuren, in kochendem Alkohol nur zu 1 bis 2% löslich. Schmelzpunkt 190° . — Bei langsamer Krystallisation wurden Nadeln von 1 bis 2 cm Länge erhalten, bei rascher Abscheidung fällt es feinkristallinisch, lichtgelb aus. Unter dem Mikroskop erscheint es dann in Form rissiger Nadeln, an Spreu von zerriebenem Stroh erinnernd. An den Nadeln treten keine schrägen Abschlußflächen, aber dunkle Randstreifen auf. Manchmal erscheinen sechseckige Plättchen, deren Umriß dem Querschnitt der Nadeln entsprechen dürfte.

Die freie Base II, das



6,7-Tetramethylen-chinaldin

erhält man aus dem Pikrat ebenso wie die isomere Base, doch ist es nur aus sorgfältig gereinigtem Pikrat krystallisiert zu erhalten. Geringe färbige Verunreinigungen sind ebenfalls durch Behandlung

mit Petroläther zu entfernen. Es bildet eine weiche, blätterige Krystallmasse, ist in organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Die alkoholische Lösung scheidet bei Wasserzusatz ein Öl ab, das auch bei langer Berührung mit Wasser nicht krystallisierte. — Der Schmelzpunkt liegt bei 45° , der Mischschmelzpunkt mit Base I unter der Zimmertemperatur.

1. Analyse, 21·19 mg Substanz:

$30 \cdot 13 \frac{n}{10}$ Lauge, 18·078 mg C = 85·31 $\frac{0}{10}$;

$15 \cdot 70 \frac{n}{10}$ Lauge, 1·582 mg H = 7·47 $\frac{0}{10}$.

2. Analyse, 19·94 mg Substanz:

$28 \cdot 30 \frac{n}{10}$ Lauge, 16·980 mg C = 85·16 $\frac{0}{10}$;

$15 \cdot 20 \frac{n}{10}$ Lauge, 1·532 mg H = 7·68 $\frac{0}{10}$;

ber. für $C_{14}H_{15}N$: C = 85·23 $\frac{0}{10}$, H = 7·67 $\frac{0}{10}$.

Chlorid $C_{14}H_{15}N \cdot HCl$ kann aus wasserfreiem Alkohol mit wasserfreiem Äther in krystallisiertem Zustand erhalten werden und gibt Drusen von schlecht ausgebildeten (etwas gelblichen) Krystallen. Aus heißer benzolischer Lösung wurden beim Abkühlen feine, farblose Nadelchen, einen Filz bildend, erhalten. Das Salz ist hygroskopisch und schmilzt unter Dunkelfärbung bei 209 bis 212° .

4·302 mg Substanz gaben 11·266 mg CO_2 und 2·709 mg H_2O .

Gef.: C 71·42 $\frac{0}{10}$, H 7·05 $\frac{0}{10}$;

ber. für $C_{14}H_{15}N \cdot HCl$: C 71·92 $\frac{0}{10}$, H 6·90 $\frac{0}{10}$.

Der geringe Wert für Kohlenstoff ist zweifellos durch Feuchtigkeit bedingt.

Bromid $C_{14}H_{15}N \cdot HBr$ (nicht analysiert), aus Alkohol mit trockenem Äther gefällt. Sterne und Rosetten von kurzen Nadelchen, Schmelzpunkt 212° unter Dunkelfärbung, an der Luft nicht zerfließlich.

Sublimat gibt in salzsaurer Lösung eine weiße, massige Fällung. Unter dem Mikroskop zeigen sich etwas gebogene Stäbchen, die in der Form an Fichtennadeln erinnern.

Ferrosyanid, durch Fällung der Chloridlösung mit Ferrosyanalkali, käsiger, schwach grüngelb gefärbter Niederschlag, der auch bei starker Vergrößerung nur feine Körnung und keine Krystallform erkennen läßt. Die Wägung des Niederschlages deutet ungefähr auf die Zusammensetzung $(C_{14}H_{15}N)_2 K_2 H_2 Fe Cy_6$ (?).

Pikrat, in heißem Wasser etwas mehr löslich als das der Base I, in heißem Alkohol in ungefähr gleicher Menge. Es schmilzt bei 206° , der Mischschmelzpunkt mit dem isomeren Pikrat ergibt

wieder rund 170°. Es krystallisiert in langen Nadeln, die verwittert aussehen und jenen des isomeren Körpers ähneln, doch zeigen die Nadeln hier häufig an den Enden eine einfache oder doppelte Abschägung.

Die Konstitutionsbestimmung wurde nach dem Beispiel von Braun und Gruber vorgenommen, indem die Base I durch Dehydrierung in das bekannte β -Naphthochinaldin übergeführt wurde. Der Vergleich der Schmelzpunkte mit den von Braun und Gruber angegebenen ließ schon für Base I die anguläre Struktur vermuten. Da uns zum Zwecke der Dehydrierung eine Vorrichtung, die die Einstellung einer Temperatur von 700° ermöglichte, nicht zur Verfügung stand, mußten wir hierfür einen elektrischen Ofen improvisieren und wir begnügten uns mit der Untersuchung dieser einen Base, die reichlicher vorhanden und voraussichtlich leichter abbaufähig war, vor allem aber zu einem bekannten Körper führte. Der Ofen wurde durch Regelung des Vorschaltwiderstandes auf die Temperatur zwischen den Schmelzpunkten des Kaliumbromids (703°) und Natriumbromids (733°) eingestellt, so daß nur ersteres schmolz. Es wurde darauf ein Rohr mit Bimstein und Bleioxyd eingeschoben und 0.5 g der Base im Kohlendioxydstrom durchdestilliert.

Das dunkle Destillat konnte mit Petroläther leicht farblos erhalten werden, es krystallisierte aus wässerigem Alkohol in der von Döbner und Miller¹ für β -Naphthochinaldin angegebenen Krystallform, schmolz aber ganz unscharf zwischen 50 und etwa 70°. — Die Reinigung im Wege des Chromates und Pikrates und selbst das Auskochen des Pikrates mit Chloroform, worin es im Gegensatz zum Pikrat des Ausgangskörpers schwer löslich ist, waren ergebnislos. Ein rascher Erfolg wurde aber damit erzielt, daß die freie Base auf einen Tonscherben aufgepreßt und längere Zeit auf 65 bis 69° erwärmt wurde. Die Base wurde derart mit geringem Substanzverlust² rein erhalten und schmolz bei 81.5 bis 82°, während Döbner und Miller 82° angeben. Das Pikrat gab den Schmelzpunkt 218°, nach Döbner und Miller 222°. Die Identität des Abbauproduktes mit dem β -Naphthochinaldin aus β -Naphthylamin und die angenommene Struktur der beiden Chinaldinderivate des β -Tetralylamins erscheint hiermit hinreichend sicher gestellt.

Die Schmelzpunkte unserer Präparate sind in der nachfolgenden Tabelle zum Vergleich mit jenen von Braun und Gruber zusammengestellt, für die hochliegenden Werte der Chloride und auch der Bromide möchten wir aber keine große Genauigkeit beanspruchen.

¹ B. 17, 1711 (1884).

² Der Vorgang der Reinigung läßt sich in gleicher Weise wie das Auswaschen eines Niederschlages betrachten und stellt dabei den Grenzfall dar, dem man durch möglichst oftmaliges Waschen mit möglichst wenig Flüssigkeit zustrebt. Langsame Erwärmung ist natürlich Vorbedingung.

	angular	linear	
Chinolinderivate (v. Braun und Gruber)	158	71—72	Base
	236	177	Chlorid
	207	269·5	Pikrat
Chinaldinderivate	57	45	Base
	240	209—212	Chlorid
	190	206	Pikrat

Die Untersuchungen auf dem Gebiete werden fortgesetzt.