Berechnet		$\operatorname{Gefunden}$
$_{ m H_2O}$	4.32	4.17 pCt.
Pt	23.39	23.20 °

Das Chromat,  $(C_{14}H_{11}N)_2C_{72}O_7H_2$ , welches kleine gelbe, auch in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln bildet, wird bei  $100^0$  theilweise zersetzt.

Berechnet		$\operatorname{Gefunden}$
$\mathrm{Cr}_2\mathrm{O}_3$	25.29	25.54 pCt.

Hrn. Dr. Kinkelin, welcher uns bei diesen Untersuchungen auf das erfolgreichste unterstützte, sind wir zu bestem Danke verpflichtet.

# 407. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber die Homologen des Chinaldins.

(Vorgetragen in der Sitzung am 14. Juli von Hrn. Doebner.)

In einer unserer letzten Mittheilungen 1) haben wir Versuche angedeutet, die dem Chinaldin homologen Alkylchinoline durch Einwirkung der dem Acetaldehyd homologen Aldehyde auf Anilin darzustellen. Diese damals noch unvollendeten Versuche sind inzwischen in grösserem Umfang ausgeführt worden. Es war bei denselben von Anfang an der in der citirten Abhandlung bereits entwickelte Gedanke für uns leitend, dass für die Erzeugung von Alkylchinolinen, welche Alkylgruppen im Pyridinrest des Chinolins enthalten, die vorhergehende Bildung von Alkylacroleinen die nothwendige Vorbedingung sei. Im Sinne dieser Auffassung wurde bereits die Synthese des Phenylchinolins aus Zimmtaldehyd (Phenylacrolein) analog der Bildung des Methylchinolins (Chinaldins) aus Methylacrolein bewirkt. Die Zahl der Aldehyde der Acroleinreihe ist bekanntlich eine sehr beschränkte. Bis vor kurzem berichtete die Litteratur ausser vom Acrolein selbst und dem Crotonaldehyd nur noch von einem wenig bekannten, aus Isovaleraldehyd gewonnenen Aldehyd dieser Reihe, C10 H18 O 2). Erst in neuester Zeit gelang es Lieben und Zeisel 3), unter Anwendung des Natriumacetats als Condensationsmittel, analog der Umwandlung des Acetaldehyds in Methylacrolein aus dem Propionaldehyd ein Aethylmethylacrolein darzustellen und damit die Aussicht auf die Entdeckung noch weiterer

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Diese Berichte XVI, 1664.

<sup>2)</sup> F. Gäss und C. Hell, diese Berichte VIII, 371.

<sup>3)</sup> Lieben und Zeisel, diese Berichte XVI, 786.

Aldehyde dieser Reihe zu eröffnen. Den heutigen theoretischen Anschauungen zufolge werden nur diejenigen Homologen des Acetaldehyds sich zu Alkylacroleinen condensiren können, welche die Atomgruppe,

R. CH2. CHO, d. h. die Aldehydgruppe in Verbindung mit dem Radical eines primären Alkohols, R. CH2, enthalten, da nur solche Aldehyde der in der Gleichung:

R.  $CH_2$ .  $CH_{10} + RC_{11}$ .  $CHO = RCH_2CH = CR.CHO + H_2O$  ausgedrückten Reaktion fähig sind. Es war mithin wahrscheinlich, dass nur Aldehyde von der angedeuteten Constitution Chinaldinbasen liefern würden. Es hat sich nun ergeben, dass auch diejenigen Aldehyde dieser Art, welche seither noch nicht zu Alkylacroleinen condensirt werden konnten, Chinaldinbasen erzeugen. In der That gelingt nach den bisherigen Versuchen die Chinaldincondensation bei allen Homologen des Acetaldehyds mit primärem Alkoholradical, während die Aldehyde mit secundärem Alkoholradical, z. B. Isobutylaldehyd, keine Chinaldinbase liefern, sondern in anderer Richtung wirken. Es wurden Chinaldinbasen aus folgenden Aldehyden gewonnen:

Propionaldehyd — normalem Butylaldehyd — Isovaleraldehyd — Oenanthaldehyd.

Das angewandte Verfahren ist durchaus dem für die Darstellung des Chinaldins von uns zuletzt beschriebenen<sup>1</sup>) entsprechend, welches darin besteht, dass der betreffende Aldehyd mit einem Gemisch von Anilin und roher concentrirter Salzsäure erwärmt wird.

Die Wechselwirkung der Aldehyde mit dem Anilin erfolgt stets nach derselben Regel wie beim Acetaldehyd, indem zwei Moleküle des Aldehyds mit einem Molekül Anilin unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser und einem Molekül Wasserstoff reagiren:

$$\begin{array}{l} 2\,C_{2}\,H_{4}\,O\,+\,C_{6}\,H_{7}\,N\,=\,C_{10}\,H_{9}\,N\,+\,2\,H_{2}\,O\,+\,H_{2}\,,\\ \text{(Acetaldehyd)} \\ 2\,C_{3}\,H_{6}\,O\,+\,C_{6}\,H_{7}\,N\,=\,C_{12}\,H_{13}\,N\,+\,2\,H_{2}\,O\,+\,H_{2}\,,\\ \text{(Propionaldehyd)} \\ 2\,C_{4}\,H_{8}\,O\,+\,C_{6}\,H_{7}\,N\,=\,C_{14}\,H_{17}\,N\,+\,2\,H_{2}\,O\,+\,H_{2}\,,\\ \text{(norm. Butylaldehyd)} \\ 2\,C_{5}\,H_{10}\,O\,+\,C_{6}\,H_{7}\,N\,=\,C_{16}\,H_{21}\,N\,+\,2\,H_{2}\,O\,+\,H_{2}\,,\\ \text{(Isovaleraldehyd)} \\ 2\,C_{7}\,H_{14}\,O\,+\,C_{6}\,H_{7}\,N\,=\,C_{20}\,H_{29}\,N\,+\,2\,H_{2}\,O\,+\,H_{2}\,.\\ \text{(Oenanthaldehyd)} \end{array}$$

Die Versuche, über welche nachstehend im Einzelnen berichtet wird, sind unter theilweiser Mitwirkung der HHrn. Kugler und Spady vom Laboratorium der technischen Hochschule zu München ausgeführt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2465.

Propionaldehyd und Anilin. Versuche von F. H. Kugler.

Anilin (ein Molekül) wird in der doppelten Gewichtsmenge concentrirter Salzsäure gelöst und unter Abkühlung allmählich Propionaldehyd (zwei Moleküle) zugegeben. Die Mischung wird etwa drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, aus der wässrigen Lösung des Reaktionsproduktes die rohe Base durch Kalilauge gefällt, mit Aether extrahirt und das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel der fraktionirten Destillation unterworfen. Zunächst destillirt in nicht unerheblicher Menge eine anilinhaltige Fraktion zwischen 200 und 230°, sodann die Hauptmenge zwischen 260 und 280°, endlich noch über 3000 ein dicköliger, basischer Körper in geringer Menge. Aus der bei 260-2800 siedenden Fraktion, welche beim Abkühlen grossentheils erstarrt, wird durch Abpressen und Krystallisiren aus Aether die neue Base isolirt. Dieselbe schmilzt bei 560, siedet unzersetzt bei 268-2690 (Bar. 711 mm) und besitzt den charakteristischen Chinaldingeruch. In Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, leicht hingegen in Alkohol, Benzol und Aether, aus letzterem krystallisirt sie in grossen, schön ausgebildeten Prismen, welche nach den Messungen des Hrn. Prof. Haushofer dem monoklinen System angehören. Die Base hat der Analyse zufolge die Zusammensetzung C<sub>12</sub> H<sub>13</sub> N.

${f Berechnet}$		Gefunden		
	für $C_{12}$ $H_{13}$ $N$	I.	II.	
$\mathbf{C}$	84.21	84.15	- pCt	
H	7.61	7.82	»	
N	8.18	<del></del>	8.35 »	

Mit den Mineralsäuren bildet die Base in Wasser äusserst leicht lösliche Salze, die indess aus diesem Lösungsmittel nur unvollkommen krystallisiren. Aus Alkohol dagegen krystallisiren das Sulfat und Chlorhydrat in kleinen farblosen Prismen. Schwer löslich sind das Platinsalz, Pikrat und Chromat.

Das Platinsalz,  $(C_{12}H_{13}N, HCl)_2 + PtCl_4$ , krystallisirt aus heissem Wasser in hellgelben feinen Nadeln; durch langsame Verdunstung erhält man schöne, klinorhombische Zwillingskrystalle.

für (Cıs	Berechnet $_{2}\mathrm{H}_{13}\mathrm{N},\ \mathrm{H}\mathrm{Cl})_{2}\mathrm{Pt}\mathrm{Cl}_{4}$	Gefunden
Pt	25.88	25.69 pCt.

Das pikrinsaure Salz, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N + C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, scheidet sich aus der heissen, wässerigen Lösung in gelben Krystallen aus.

Ber.	für $\mathrm{C}_{18}\mathrm{H}_{16}\mathrm{N}_{4}\mathrm{O}_{7}$	Gefunden
$\mathbf{C}$	54.00	53.92 pCt.
$\mathbf{H}$	4.00	4.01 »

Ihre Zugehörigkeit zur Chinolinreihe zeigt auch diese Base durch die Bildung eines beständigen sauren chromsauren Salzes.

Das Chromat,  $(C_{12}H_{13}N)_2Cr_2O_7H_2$ , krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in gelbbraunen kleinen Prismen.

 $\begin{array}{ccc} & \text{Berechnet} & \text{Gefunden} \\ \text{Cr}_2\,\text{O}_3 & 27.27 & 27.24 \text{ pCt.} \end{array}$ 

Besonders schön krystallisirende Verbindungen bildet die Base mit Alkyljodiden.

Das Jodmethylat, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N, CH<sub>3</sub>J, wird durch Erwärmen der Base mit Jodmethyl (gleiche Moleküle) auf dem Wasserbad gewonnen. Es ist in heissem Wasser sowie in heissem Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in citronengelben Nadeln; in Aether ist es unlöslich; bei 196° schmilzt es unter theilweiser Zersetzung. Die Jodbestimmung ergab:

Berechnet Gefunden
Jod 40.48 40.70 pCt.

## Oxydation der Base.

Die Oxydation der Base wird in gleicher Weise wie diejenige des Chinaldins zu Chinaldinsäure<sup>1</sup>) mittelst Chromsäure in schwefelsaurer Lösung ausgeführt.

Es entsteht eine bei  $140^{\circ}$  schmelzende Säure, welche aus heissem Wasser in farblosen Krystallen sich ausscheidet und deren Analyse die der Formel  $C_{11}H_9NO_2$  entsprechenden Zahlen ergab.

Berechnet		Gef	unden
fü	$r \ C_{11} H_9 N O_2$	I.	Π.
$\mathbf{C}$	$70.59^{\circ}$	70.64	- pCt.
$\mathbf{H}$	4.81	4.93	»
N	7.48		7.58 »

Die Analyse des schwer löslichen Kupfersalzes ergab:

Ber. für (C<sub>11</sub> H<sub>8</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu Gefunden Cu 14.56 14.91 pCt.

Die Entstehung der Säure ist zu erklären durch die Oxydation einer Aethylgruppe der Base zur Carboxylgruppe, entsprechend der Gleichung:

$$(C_{10}H_8N)(C_2H_5) + 5O = (C_{10}H_8N)COOH + H_2O + CO_2.$$

Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert die Säure ein Methylchinolin,  $C_{10}H_9N$ , welches bei etwa  $250^{\circ}$ , also höher als Chinaldin siedet und dessen Platinsalz von dem Platinsalz des Chinaldins deutlich verschieden ist. Dasselbe krystallisirt in orangegelben Nadeln von der Zusammensetzung  $(C_{10}H_9N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ .

	Danashnat	$\operatorname{Gefunden}$	
Berechnet	1.	П.	
$\mathbf{P}\mathbf{t}$	26.59	26.72	— pCt.
$H_2O$	4.92		5.1 ° »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2472.

Es liegt hier jedenfalls das  $\beta$ -Methylchinolin,

$$C_6\,H_4\langle \begin{array}{c} N = \text{Im}\,C\,H \\ \vdots \\ C\,H = \text{Im}\,C\,\cdots\,C\,H_3 \end{array},$$

vor 1). Die Säure muss mithin als eine Methylchinolinearbonsäure und die Base, aus welcher sie entsteht, als ein Aethylmethylchinolin aufgefasst werden. Da die Bildung der Base aus Propionaldehyd durchaus analog derjenigen des Chinaldins aus Acetaldehyd verläuft, so ist es, wie bereits früher erörtert wurde, ausserordentlich wahrscheinlich, dass als Zwischenprodukt zunächst CH --- CH<sub>3</sub>

, analoge Aethyldas dem Crotonaldehyd, нсо --- ён

methylacrolein,

Zeisel entsteht, und dass letzteres mit Anilin sich zu u-Aethyl-

 $\beta$ -methylchinolin,  $C_6H_4$   $N = -C \cdot CH_2CH_3$  , verbindet, in welchem  $CH = -C \cdot CH_3$ die Aethylgruppe dieselbe Stellung einnehmen muss, wie die Methyl-

gruppe im Chinaldin,  $C_6H_4$  , nämlich die  $\alpha$ -Stellung, CH=CH

während die Methylgruppe in die  $\beta$ -Stellung eintritt. Die durch die Oxydation der Aethylgruppe aus der Base entstehende Methylchinolin-

carbonsäure erhält mithin die Formel  $C_6H_4\langle \begin{array}{c} N==-C--COOH \\ \vdots \\ CH==C--CH_3 \\ \end{array}$ und

muss durch Abspaltung von Kohlensäure  $\beta$ -Methylchinolin liefern.

# Hydrobase.

Die Reduktion des Aethylmethylchinolins erfolgt weniger leicht als die des Chinaldins. Erst nach zwölfstündigem Erhitzen der Base mit der vierfachen Menge Salzsäure und überschüssigem Zinn war die Reduktion beendet. Die Isolirung der Hydrobase erfolgt nach der gewöhnlichen Methode. Sie stellt eine bei 260-262° C. (Bar. 718 mm) siedende, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit dar und zeigt, wie das Hydrochinaldin, die charakteristische Rothfärbung mit Eisenchlorid;

<sup>1)</sup> β-Methylchinolin ist (vgl. C. Riedel, diese Berichte XVI, 1610) wahrscheinlich identisch mit Lepidin aus Cinchonin, dessen Platinsalz nach Hoogewerff und van Dorp (diese Berichte XIII, 1639) ebenfalls mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt, dessen Siedepunkt von diesen Forschern allerdings etwas höher gefunden wurde.

mit salpetriger Säure verbindet sie sich zu einem gelbrothen Nitrosokörper. Die Analyse ergab die Zusammensetzung C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N.

Ber. für $\mathrm{C}_{12}\mathrm{H}_{17}\mathrm{N}$		Gefunden I. II.		
$\mathbf{c}$	82.28	82.47	- pCt.	
H	9.72	10.05	— »	
N	8.00	_	8.12 »	

Das Platinsalz der Hydrobase ist ein hellgelber krystallinischer Niederschlag. Prägnant unterscheidet sich die Hydrobase vom Aethylmethylchinolin durch die Schwerlöslichkeit ihres Chlorhydrats, welches aus heissem Wasser in concentrisch gruppirten farblosen Nädelchen krystallisirt. Diese Verschiedenheit lässt sich zweckmässig zur Trennung der beiden Basen benutzen.

Als Nebenprodukte bei der Darstellung des Aethylmethylchinolins aus Propionaldehyd treten neben unverändertem Anilin in Folge der reducirenden Wirkung des bei der Reaktion gebildeten Wasserstoffs genau die analogen Produkte wie bei der Darstellung des Chinaldins auf, nämlich: Monopropylanilin und die vorstehend beschriebene Hydrobase des Aethylmethylchinolins. Dieselben wurden durch die fraktionirte Destillation der Rohbase isolirt. Das Monopropylanilin,  $C_6H_5NHC_3H_7$ , ist eine bei  $214-216^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, welche bei Einwirkung salpetriger Säure eine krystallinische Nitrosoverbindung liefert und deren Platinsalz lange, radial angeordnete Prismen darstellt. Die Analyse der Base ergab:

Ber. für $C_9 H_{13} N$		Gefunden		
		I.	Π.	
$\mathbf{C}$	80.00	80.00	<ul><li>pCt.</li></ul>	
H	9.63	10.01	— »	
N	10.37		10.56 »	

In geringerer Menge entsteht das andere Nebenprodukt, die Hydrobase des Aethylmethylchinolins (Siedepunkt 260—262°), deren Identität mit der durch direkte Reduktion erhaltenen Hydrobase constatirt wurde. Die Isolirung derselben erfolgte mittelst ihres schwer löslichen Chlorhydrats. In erheblicher Quantität tritt diese Hydrobase auf, wenn der Versuch so geleitet wird, dass zu dem Gemisch von Anilin und Propylaldehyd die Salzsäure allmählich zugesetzt wird.

Nachdem die Base aus Propionaldehyd durch das Ergebniss ihrer Oxydation unzweifelhaft als Aethylmethylchinolin erwiesen ist, müssen auch die im Folgenden beschriebenen, aus den homologen Aldehyden dargestellten Basen als Dialkylchinoline betrachtet und dem entsprechend bezeichnet werden.

#### Normalbutylaldehyd und Anilin

liefern bei Einwirkung concentrirter Salzsäure nach dem beschriebenen Verfahren eine ölige Base vom Siedepunkt 290°, welche ein gut krystallisirendes Pikrat liefert, und deren Analyse, obwohl der Schärfe entbehrend, keinen Zweifel darüber lässt, dass dieselbe ein Propyläthylchinolin, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N, ist. Ueber die Eigenschaften dieser Base, welche von Hrn. Kahn auf unsere Veranlassung untersucht wird, soll bei einer späteren Gelegenheit berichtet werden.

### Isovaleraldehyd und Anilin.

Versuche von J. Spady.

Isovaleraldehyd,  $(CH_3)_2 CH \cdot CH_2 \cdot CHO$ ,  $(Sdp. 92.5^0)$ , giebt bei der Wechselwirkung mit Anilin und Salzsäure ein Butylpropylchinolin,  $C_{16}H_{21}N$ . Die Base ist ein hellgelbes Oel von einem chinaldinähnlichen Geruch, welches bei  $293-294^0$  siedet. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $\mathrm{C}_{16}\mathrm{H}_{21}\mathrm{N}$		Gefunden		
		T.	II.	
$\mathbf{C}$	84.58	84.01	- pCt	
H	9.25	9.85	»	
N	6.17		6.66 »	

Die Base bildet gut krystallisirende Salze. Das Nitrat ist in kaltem Wasser fast unlöslich und hat die Eigenschaft, aus seinen Lösungen als Oel sich abzuscheiden und erst allmählich krystallinisch zu erstarren. Das in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat krystallisirt in schiefwinkligen, farblosen Platten. Das ebenfalls leicht lösliche Sulfat wird durch Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure in Krystallen des klinorhombischen Systems erhalten.

Das Platinsalz,  $(C_{16}\,H_{21}\,N,\,H\,\dot{C}l)_2\,Pt\,Cl_4,\,$  bildet gelbe, schwer lösliche Nadeln.

${f Berechnet}$		$\operatorname{Gefunden}$		
		I.	II.	
$\mathbf{C}$	44.48	44.23	_	pCt.
H	5.10	5.73	_	>>
Pt	22.53		22.64	>

Das pikrinsaure Salz,  $C_{16}H_{21}N + C_6H_3N_3O_7$ , stellt grosse gelbe Blätter dar.

$\mathbf{Berechnet}$		${f Gefunden}$		
		I.	II.	
$\mathbf{C}$	57.89	57.22		pCt.
$\mathbf{H}$	5.27	5.70		>>
N	12.30	_	12.25	>>

#### Oenanthaldehyd und Anilin.

Auch der dem Ricinusöl entstammende Aldehyd, das Oenanthol, welches nach den Untersuchungen von Grimshaw und Schorlemmer<sup>1</sup>) der Aldehyd des normalen Heptylalkohols ist, liefert eine wohlcharakterisirte Base der Chinaldinreihe, ein Hexylamylchinolin.

Zur Darstellung der Base wurden Anilin (20 g), concentrirte Salzsäure (60 g) und Oenanthol (75 g) zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildet sich eine oben aufschwimmende Oelschicht, welche die neue Base enthält, und eine untere Schicht von Salzsäure, welche unverändertes Anilin gelöst enthält. Nachdem letztere entfernt ist, wird das Oel durch Einleiten von Wasserdampf von Oenanthol befreit. Der Rückstand wird mit Kalilauge übersättigt und mit Aether extrahirt. Letzterer nimmt ein Oel auf, welches, der Fraktionirung unterworfen, ein von 250° bis über 360° siedendes Destillat liefert. Dasselbe löst sich nicht in verdünnten Säuren, zeigt mithin nur schwach basische Eigenschaften. Die Isolirung der reinen Base gelingt mittelst ihres pikrinsauren Salzes, welches auf Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung der Rohbase in schönen, gelben Nadeln gefällt wird, und aus welchem man die Base durch Ammoniak in Freiheit setzt.

Das Hexylamylchinolin,  $C_{20}H_{29}N$ , ist ein farbloses, zwischen 320 und 360° unzersetzt siedendes Oel von einem schwach an Oenanthol erinnernden Geruch. Bei  $-15^{\circ}$  wird es dickflüssig, aber nicht fest. Die Analyse bestätigt die angegebene Zusammensetzung.

	Berechnet	Gefun	den
	für $\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{29}\mathrm{N}$	1.	II.
$\mathbf{C}$	84.81	84.50	— pCt.
H	10.24	10.34	»
N	4.95		5.20 »

Das Hexylamylchinolin besitzt zwar noch unverkennbar die charakteristischen Kennzeichen der Chinolinbasen, indess, entsprechend der grösseren Complication der Zusammensetzung, nur noch schwach ausgeprägt. Es hat nur noch geringe Neigung, sich mit Säuren zu Salzen zu verbinden. In concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure löst es sich auf, nicht aber in concentrirter Salzsäure; aus jenen Lösungen wird indess schon durch Wasser die Base als Oel abgeschieden. Das schwefelsaure Salz scheidet sich aus alkoholischer Lösung in Nadeln oder warzenförmigen Krystallen aus.

Das pikrinsaure Salz,  $C_{20}H_{29}N + C_6H_3N_3O_7$ , bildet gelbe, in Wasser und kaltem Alkohol schwer lösliche Nadeln.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 170, 148.

	Dansahnat	$\operatorname{Gefunden}$		
Berechnet		I.	II.	
$\mathbf{C}$	60.94	60.95	]	ρCt.
H	6.25	0.48		>>
N	10.94		11.18	>>

Das Platinsalz, (C<sub>20</sub> H<sub>29</sub> N, HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, wird aus der salzsauren alkoholischen Lösung der Base durch Platinchlorid in grossen, gelben Blättern gefällt. Ein Ueberschuss von Platinchlorid wirkt oxydirend auf die Base ein.

	Danashmak	${f Gefunden}$		
$\mathbf{Berechnet}$		I.	II.	
$\mathbf{C}$	49.21	49.38		pCt.
H	6.15	6.36	-	>>
$\mathbf{P}\mathbf{t}$	19.94	<del></del>	20.06	>>

Als Nebenprodukt der Oenantholbase entsteht wie bei der Darstellung der übrigen Chinaldinbasen ebenfalls die zugehörige Hydrobase, welche in der vom schwer löslichen Pikrat getrennten Mutterlauge sich befindet und daraus durch Fällen mit Ammoniak und Ausziehen mit Aether gewonnen werden kann. Die zwischen 270° und 310° siedende Fraktion gab bei der Analyse Zahlen, welche deutlich für die Tetrahydrobase,  $C_{20}H_{33}N$ , sprechen.

	Berechnet	Gefund	den
:	für $ m  C_{20}  H_{33}  N$	I.	II.
$\mathbf{C}$	83.62	83.17	— pCt.
H	11.50	11.97	— »
N	4.88	5.25	»

Diese Hydrobase bildet kein krystallinisches Pikrat und auch kein Platinsalz. Salpetrige Säure scheidet aus ihren Lösungen ein gelbes Oel, vermuthlich eine Nitrosoverbindung, ab.

Die beschriebenen Basen zeigen eine so ausgesprochene Uebereinstimmung in ihrem chemischen Verhalten, dass ihnen zweifellos eine analoge Constitution zugeschrieben werden muss. Die früher entwickelte und experimentell begründete Auffassung der Constitution des Chinaldins und Aethylmethylchinolins muss daher auf diese ganze Gruppe von Basen ausgedehnt werden. Nach dieser Anschauung wird die Zusammensetzung derselben durch die allgemeine Formel

welchem der Aufbau der Alkylchinoline aus den Aldehyden erfolgt, tritt sehr klar in der folgenden Zusammenstellung hervor. Die nachstehende Tabelle giebt die aufgelösten Formeln: 1) der bisher der Reaktion unterworfenen, dem Acetaldehyd homologen Aldehyde; 2) der hypothetischen durch Condensation der letzteren zunächst entstehenden Alkylacroleïne; 3) der resultirenden Chinaldinbasen.

I.	II.	III.
	$\mathrm{CH}$ . $\mathrm{CH_3}$	$\sqrt{N}$ = = $CCH_3$
$\mathrm{HCO}$ . $\mathrm{CH}_3$	"	$C_6H_4$ $\begin{array}{c} N = = CCH_3 \\ \vdots \\ CH = = CH \end{array}$
	HCO.ĈH	
Acetaldehyd,	Methylacrolein,	α-Methylchinolin
		(Chinaldin),
	$\mathrm{CH}$ . $\mathrm{C_2H_5}$	$C_6 H_4 \langle N = -C \cdot C_2 H_5 \rangle$ $C_{16} H_{17} = C \cdot C_1 H_3$
$\mathrm{HCO}$ . $\mathrm{CH}_2$ . $\mathrm{CH}_3$	HCO . C . CH3	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (
		· ·
Propionaldehyd,	Aethylmethylacroleïn,	$\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Methylchinolin,
	$\mathrm{CHC_{3}H_{7}}$	$N==C \cdot C_3 H_7$
$HCO.CH_2.C_2H_5$	<b>!</b>	$C_6 H_4 \langle N = = C \cdot C_3 H_7 $ $CH == C \cdot C_2 H_5$
	$\mathrm{HCO}$ . $\overset{  }{\mathrm{C}}$ . $\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{5}$	$CH = C \cdot C_2 H_5$
norm. Butylaldeh <b>y</b> d,	Propyläthylacroleïn	α-Propyl-β-Aethylchinolin,
	$\mathbf{C}\mathbf{H}\mathbf{C_4}\mathbf{H_9}$	$N = CC_4H_9$
$HCO.CH_2.C_3H_7$	!!	$C_6 H_4 \langle \begin{array}{c} N = = C C_4 H_9 \\ \vdots \\ C H = = C \cdot C_3 H_7 \\ \end{array}$
	$\mathrm{HCO}\ddot{\mathrm{C}}$ . $\mathrm{C}_{3}\mathrm{H}_{7}$	$CH = C \cdot C_3H_7$
Isovaleraldehyd,	Butylpropylacroleïn,	$\alpha$ -Butyl- $\beta$ -Propylchinolin,
	$\mathrm{C}\mathrm{H}$ . $\mathrm{C}_6\mathrm{H}_{13}$	$N = -C \cdot C_6 H_{13}$
HCO.CH2.C5H11	# !!	$C_6 H_4 $ $C_6 H_{13}$ $C_6 H_{14}$
	$\mathrm{HCO}$ . $\mathrm{\ddot{C}}$ . $\mathrm{C}_5\mathrm{H}_{11}$	$CH = C \cdot C_5H_{11}$
Oenanthaldehyd,	Hexylamylacroleïn,	$\alpha$ -Hexyl- $\beta$ -Amylchinolin,
	$\mathrm{C}\mathrm{H}\mathrm{C}_6\mathrm{H}_5$	$N=\gamma=C \cdot C_6 H_5$
	n ii	$C_6 H_4 \langle N = -C \cdot C_6 H_5 \rangle$ $CH = CH$
	нсоён	CH === CH
	Phenylacrolein (Zimmtaldehyd	l), α-Phenylchinolin.

Mit der Fortsetzung der mitgetheilten Versuche, und der Ausdehnung dieser Reaktionen auf andere Amine, sind wir beschäftigt.