

406. W. v. Miller und Fr. Kinkelin: Einwirkung von Anilin auf ein Gemisch von Propionaldehyd und Methylal.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Reagirte Methylal mit dem Propionaldehyd unter dem Einflusse von Salzsäure in der Weise, dass ein ungesättigter Aldehyd von



der Constitution: $\ddot{\text{C}} \cdot \text{CH}_3$ entstand, so war zu erwarten, dass der



selbe in bekannter Art mit salzsaurem Anilin condensirt, β -Methylchinolin liefern würde, eine Base die bisher nur auf mühsamen Wege¹⁾ erhältlich war. Ferner musste aus dem Propionaldehyd für sich das bereits beschriebene²⁾ α -Aethyl- β -methylchinolin entstehen. Die nachstehenden Versuche haben diese Voraussetzungen bestätigt.

50 g Propionaldehyd und 50 g Methylal wurden gemischt, kalt mit Salzsäuregas gesättigt und die Mischung sodann zu einem KrySTALLBREI von salzsaurem Anilin (aus 60 g Anilin und 120 g concentrirter Salzsäure) gegossen. Beim Schütteln trat sofort Reaction ein, die durch mehrstündiges Erhitzen am aufsteigenden Kühler beendet wurde. Aus der so erhaltenen dunkelbraunen Flüssigkeit fielen beim Verdünnen mit Wasser Harzmassen aus, von denen die Lösung durch Filtration getrennt und dann zur Entfernung von Anilin und eventuell vorhandener secundärer Basen mit Natriumnitrit behandelt wurde. Aus der aufgekochten und von den phenolartigen Harzen abgegossenen Lösung wurden nach geeigneter Concentration die tertiären Basen mit Natronlauge abgeschieden, mit Aether aufgenommen und nach Entfernung des Lösungsmittels der fractionirten Destillation unterworfen. Der grösste Theil derselben ging von 250—280° über, ein geringer Rest, der nicht weiter untersucht wurde, von 280—300°. Das Destillat von 250—280° ist wesentlich ein Gemenge von β -Methylchinolin und α -Aethyl- β -methylchinolin. Um die Basen zu reinigen wurden sie in die Pikrate übergeführt; der Versuch jedoch, dieselben durch wiederholtes Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol zu trennen, gelang nicht vollständig, indessen bestand das schwerer lösliche Salz der Hauptsache nach aus β -Methylchinolinpikrat, während ein Gemisch beider Pikrate in den Mutterlaugen blieb. Die aus dem schwerer löslichen Salze regenerirten Basen wurden neuerdings fractionirt. Der bei 250—255° übergehende Antheil bestand aus reinem β -Methylchinolin. Die höheren Fraktionen wurden mit den Basen aus den Pikraten der alkoholischen Mutterlaugen vereinigt und aus ihnen α -Aethyl- β -methylchinolin isolirt. Beim Einstellen in eine Kältemischung und

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1640.

Einwerfen eines Krystallfragmentes krystallisierte die genannte Base zum Theile aus, konnte abgesaugt und durch Pressen zwischen Filtrirpapier von dem anhängenden Oele getrennt werden.

Die Ausbeute an beiden Basen lässt zu wünschen übrig.

β -Methylchinolin.

Die erhaltene Base stimmte in ihren Eigenschaften vollkommen mit derjenigen überein, welche Doebner und v. Miller¹⁾ durch Destillation der β -Methylchinaldinsäure erhalten haben. Sie erstarrt bei 0° zu einer weissen Krystallmasse, schmilzt wieder bei Zimmertemperatur und destillirt, wie erwähnt, zwischen 250—255 bei 725 mm (uncorr.).

Analyse:

0.2755 g 0.2755 g Substanz gaben 0.8475 g Kohlensäure und 0.1705 g Wasser.

0.1860 g Substanz gaben bei 722 mm Barometerstand und 22° 16.5 cm Stickstoff.

	Ber. für $C_{10}H_9N$	Gefunden
C	83.92	83.89 pCt.
H	6.29	6.87 »
N	9.79	9.58 »

Zur weiteren Charakterisirung wurden noch das Platinat, Pikrat und Jodmethylat dargestellt und mit den entsprechenden Salzen des β -Methylchinolins aus β -Methylchinaldinsäure verglichen.

Das Platinat krystallisirt in Blättchen und enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

0.95 g Substanz verloren bei 100° 0.0475 g Wasser, 0.5125 g Substanz gaben 0.1345 g Platin.

	Ber. für $(C_{10}H_9HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
H ₂ O	4.91	5.00 pCt.
Pt	26.55	26.24 »

Das Pikrat bildet feine Nadeln, die bei 187° schmelzen, das Jodmethylat centimeterlange, spröde Prismen, die bei 218—219° schmelzen.

α Aethyl- β -methylchinolin.

Diese Base wurde mit der von F. Kugler aus Propionaldehyd und salzsaurem Anilin erhaltenen²⁾ identificirt, — durch den Schmelzpunkt, der bei 58—59° gefunden wurde durch die Analyse der freien Base und das Pikrat, welches bei 197° schmolz.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1715.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1715.

Analyse:

	Ber. für $C_{12}H_{13}N$	Gefunden
C	84.21	84.40 pCt.
H	7.62	7.70 „

Es wurde schliesslich noch versucht zu dem β -Methylchinolin zu gelangen durch Ersatz des Methylals durch den bedeutend billigeren Formaldehyd, wie er in 15procentiger Lösung nach dem Verfahren von O. Loew¹⁾ mit Leichtigkeit gewonnen wird.

Der Versuch selbst wurde in der Weise angestellt, dass man zu einem Krystallbrei von salzsaurem Anilin (aus 80 g Anilin und 40 g concentrirter Salzsäure) allmählich durch einen Tropftrichter eine Mischung von 50 g Propionaldehyd und 200 g einer 15procentigen Formaldehydlösung zufließen liess. Es trat unter Erhitzung Reaction ein, die ebenfalls durch mehrstündiges Erwärmen am aufsteigenden Kühler beendet wurde. Die resultirende, dunkelbraune Flüssigkeit wurde ebenso behandelt und die tertiären Basen in der gleichen Weise isolirt und gereinigt, wie oben beschrieben. Es wurde auch auf diesem Wege β -Methylchinolin gewonnen, welches in seinem Pikrate und Jodmethylate nachgewiesen wurde; die Ausbeute war aber schlechter als nach dem ersten Verfahren.

Ausser β -Methylchinolin war noch γ -Aethyl- β -methylchinolin vorhanden, aber ebenfalls in geringer Menge.

Es interessirte uns noch zu wissen, ob man nicht durch Anwendung von Formaldehyd und Acetaldehyd zum Chinolin selbst gelangen könnte. Alle dahin zielenden Versuche, die von Hrn. Seitz angestellt worden sind, sind aber bis jetzt misslungen. Es entstand immer nur Chinaldin.

Diese eben beschriebenen Erweiterungen der Chinaldinsynthese, wozu die in jüngster Zeit von O. Doebner²⁾ beschriebenen α -Alkylcinchoninsäuren aus Gemischen von Aldehyden und Brenztraubensäure ebenfalls gehören, führen indess wie überhaupt sämtliche bisher bekannten Synthesen von Chinolinderivaten nur zu α -, β -, γ - oder zu α - β - und α - γ -Derivaten. Keine Methode existirt, die β - γ -Derivate liefert.

München. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem.

²⁾ Diese Berichte XX, 277.