

Doch verändert sich ein Theil der Säure weiter unter Entwicklung von Kohlendioxyd.

Der Ester der Aethylendi-amidocrotonsäure bildet farblose Prismen, die Säure selbst weisse, seidenglänzende Schuppen. Jene schmelzen bei 126—127°, diese bei 167—168°.

Der Blick über die mitgetheilten Resultate zeigt, dass das Aethylendiamin auf Phenanthrenchinon, Benzil, Acetophenon und zahlreiche Aldehyde nicht anders einwirkt als die aromatischen Orthodiamine, aber nur das Derivat mit Phenanthrenchinon ist säurefest; alle anderen Condensationsproducte werden, im Gegensatz zu denen der Orthodiamine, leicht zersetzt, wobei die ursprünglichen Substanzen entstehen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

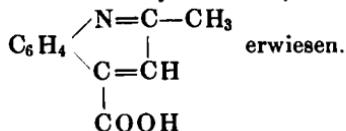
Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

### 66. O. Doeblner: Ueber $\alpha$ -Alkylcinchoninsäuren.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 15. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus Brenztraubensäure und Anilin hat C. Böttiger<sup>1)</sup> vor längerer Zeit eine Methylchinolincarbonsäure, die sogenannte Aniluvitoninsäure erhalten, welche beim Erhitzen mit Kalk ein Methylchinolin lieferte. Schon vor Jahresfrist hat im hiesigen Laboratorium Hr. Gieseke auf meine Veranlassung dieses Methylchinolin untersucht und dessen Identität mit  $\alpha$ -Methylchinolin (Chinaldin) constatirt. Die gleiche Beobachtung ist inzwischen von C. Beyer<sup>2)</sup> sowie A. Küsel<sup>3)</sup> mitgetheilt worden. Die Aniluvitoninsäure wurde hierdurch als eine  $\alpha$ -Methylchinolin- $\gamma$ -carbonsäure oder  $\alpha$ -Methylcinchoninsäure

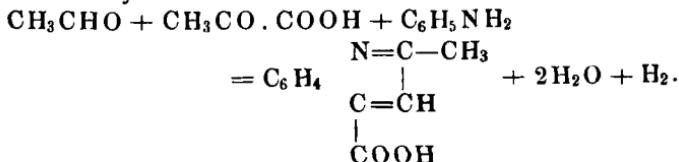


<sup>1)</sup> C. Böttiger, Ann. Chem. Pharm. 188, 336; 191, 321. — Diese Berichte XVI, 2359.

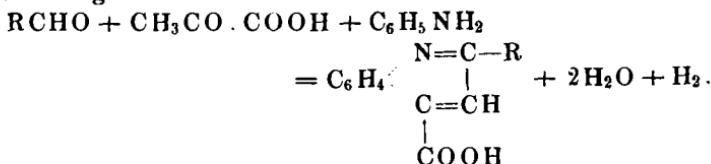
<sup>2)</sup> C. Beyer, Journ. für pract. Chem. 33, 393.

<sup>3)</sup> A. Küsel, Diese Berichte XIX, 2249.

Nach den über die Wirkung der Aldehyde auf Anilin gewonnenen Erfahrungen findet die Bildung der Aniluvitoninsäure eine sehr einfache Erklärung in der Annahme, dass durch Spaltung eines Moleküls Brenztraubensäure sich Acetaldehyd intermediär bildet, welcher mit einem zweiten Molekül Brenztraubensäure und Anilin sich nach Art der Chinaldinsynthese condensirt:



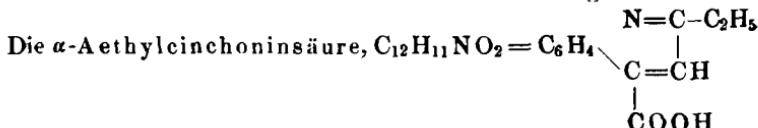
Die Richtigkeit dieser Auffassung wird dadurch bestätigt, dass es gelingt, durch Einwirkung eines Gemisches von Brenztraubensäure mit den Homologen des Acetaldehyds auf Anilin die ganze Reihe der  $\alpha$ -Alkylcinchoninsäuren darzustellen. Durch Destillation dieser Säuren mit Kalk werden unter Abspaltung von Kohlensäure glatt die  $\alpha$ -Alkylchinoline gewonnen. Die Reaction vollzieht sich allgemein im Sinne der Gleichung:



Die ausführliche Beschreibung dieser Reaction und ihrer Producte wird demnächst erfolgen, hier seien nur einige Resultate der Untersuchung kurz mitgetheilt.

Wenn Brenztraubensäure mit Aldehyden und Anilin in ätherischer oder alkoholischer Lösung in der Kälte in Wechselwirkung tritt, so entstehen neutrale, krystallisirende Verbindungen, welche zur Chinolinreihe in keiner Beziehung stehen, vielmehr leicht wieder Anilin abspalten, — über welche an anderem Orte berichtet werden soll.

Dagegen bilden sich die  $\alpha$ -Alkylcinchoninsäuren, wenn je ein Molekül Brenztraubensäure, des betreffenden Aldehyds und Anilin in alkoholischer Lösung etwa vier Stunden im Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt werden. Die Säuren scheiden sich theils beim Erkalten aus, theils werden sie durch Eindampfen der Lösung gewonnen und lassen sich durch Krystallisiren aus Eisessig oder Alkohol leicht rein darstellen. Die Ausbeute ist eine relativ befriedigende.



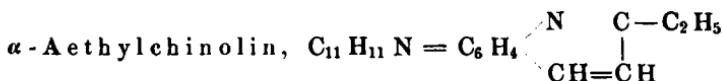
wird aus Propylaldehyd, Brenztraubensäure und Anilin gewonnen.

Sie krystallisiert aus Alkohol sowie aus heißem Wasser in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt  $173^{\circ}$ , löst sich sowohl in Säuren als in Alkalien auf.

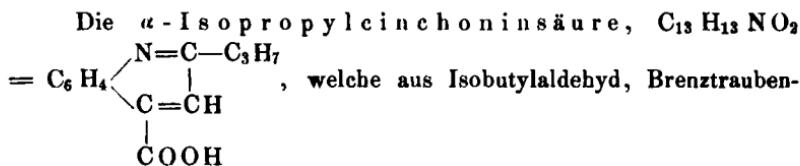
Gefunden	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
C    71.79	71.64 pCt.
H    5.39	5.47    »
N    7.23	6.96    »

Ihr Silbersalz bildet schwer in Wasser lösliche, weisse Blättchen, von der Zusammensetzung:  $C_{12}H_{10}NO_2Ag$ .

Beim Erhitzen der Säure mit trockenem Natronkalk wird sie in Kohlensäure und



zerlegt. Letzteres ist ein dem Chinaldin ähnlich riechendes, farbloses Oel, welches bei 245—246° siedet und ein in orangerothen Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz von der Zusammensetzung  $(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$  bildet.

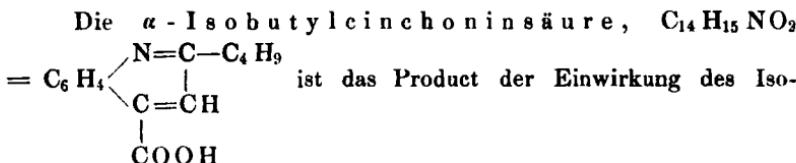


säure und Anilin gewonnen wird, krystallisiert aus Alkohol und aus Wasser in gut ausgebildeten Krystallen, welche bei  $146^{\circ}$  schmelzen.

Gefunden	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
C      72.60	72.55 pCt.
H      6.03	6.04    >
N      6.51	6.51    >

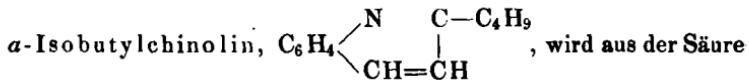
Natronkalk spaltet beim Erhitzen die Säure quantitativ in Kohlensäure und  $\alpha$ -Isopropylchinolin,  $C_6H_4\begin{array}{c} N=C-C_3H_7 \\ | \\ CH=CH \end{array}$ , ein farbloses, bei  $255^{\circ}$  siedendes Oel. Das in schönen gelben Nadeln aus Wasser krystallisirende Platinsalz  $(C_{12}H_{13}N \cdot HCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$  verliert bei  $100^{\circ}$  sein Krystallwasser.

Pt	Gefunden 26.00	Ber. für $(C_{12}H_{13}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$ 25.93 pCt.
----	-------------------	---



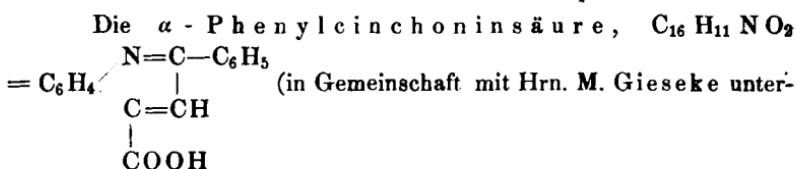
valeraldehyds auf Brenztraubensäure und Anilin. Sie krystallisiert sowohl aus Alkohol, wie aus heissem Wasser in atlasglänzenden, weissen Blättern; Schmelzpunkt 186°.

	Gefunden	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>
C	73.33	73.76 pCt.
H	6.58	6.55 >



durch Erhitzen mit Natronkalk erhalten; es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, welche bei 270—271° siedet. Das Platinsalz der Base krystallisiert in grossen, orangerothen Nadeln.

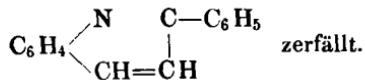
	Gefunden	Ber. für (C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N, HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>
Pt	24.94	25.00 pCt.



sueht) entsteht in sehr guter Ausbeute, wenn gleiche Moleküle von Benzaldehyd, Brenztraubensäure und Anilin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade 2—3 Stunden digerirt werden und scheidet sich beim Erkalten der Lösung grössttentheils aus. Sie krystallisiert aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln, bei 202—203° schmelzend.

	Gefunden	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
C	76.96	77.11 pCt.
H	5.14	4.42 >
N	5.96	5.62 >

Die Säure bildet ein schwer lösliches Platinsalz, aus orangerothen Nadeln bestehend. Die Constitution der Säure wird durch ihre Spaltung mittelst Natronkalk vollkommen klargelegt, indem sie in Kohlensäure und das bereits bekannte *α*-Phenylchinolin



Letzteres erwies sich durch Schmelzpunkt (83—84°), seine Kry stallform und durch die Analyse als identisch mit dem aus Zimmt aldehyd und Anilin<sup>1)</sup> dargestellten *α*-Phenylchinolin.

	Gefunden	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N
C	87.77	87.80 pCt.
H	5.97	5.37 >
N	7.17	6.83 >

<sup>1)</sup> Doebner und v. Miller, Diese Berichte XVI, 1664, XIX, 1194.

Im Gange befindliche Versuche bestätigen die allgemeine Anwendbarkeit dieser zwischen Brenztraubensäure, Aldehyden und Aminen sich vollziehenden Reaction; ich behalte mir vor, ausführlicher über diesen Gegenstand zu berichten.

Bei den mitgetheilten Versuchen bin ich theilweise von Herrn H. Griepentrog unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

---

**67. Peter Griess und G. Harrow: Ueber die Einwirkung aromatischer Diamine auf Zuckerarten.**

[Vorläufige Notiz.]

(Eingegangen am 4. Februar.)

Bekanntlich hat E. Fischer gezeigt, dass sich das Phenylhydrazin mit verschiedenen Zuckerarten zu eignethümlichen Verbindungen ver einigt, die er mit dem Namen Phenylglukoazone belegt hat. Wir haben gefunden, dass auch die mit dem Phenylhydrazin isomeren Diamidobenzole, ja sogar auch deren Carbonsäuren fähig sind, mit gewissen Zuckerarten neue Verbindungen zu bilden, von denen namentlich diejenigen, welche vermittelst der Orthodiamine entstehen, besonders interessant sind, indem sie sich verhältnissmässig sehr leicht darstellen lassen und durch sehr gute physikalische Eigenschaften ausgezeichnet sind. Werden z. B. die concentrirten, wässrigen Lösungen von 1 Gewichtstheil *o*-Phenyldiamin und 2 Gewichtstheilen Traubenzucker mit einander vermischt, der Mischung darauf einige Tropfen Salzsäure zugesetzt und dann ungefähr 8 Tage lang an einem mässig warmen Orte sich selbst überlassen, so bildet sich eine schwach basische Verbindung, die in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich ist und daraus beim Erkalten in schönen, weissen, glänzenden Nadeln fast vollständig wieder auskrystallisiert. Auch schon in kalter, verdünnter Salzsäure ist sie sehr leicht löslich und wird daraus durch Ammoniak unverändert wieder ausgefällt. Sie hat einen bitteren Geschmack und reducirt die Fehling'sche Lösung. Ersetzt man in der vorigen Reaction das *o*-Phenyldiamin durch die früher von dem einen von uns beschriebene  $\gamma$ -Diamidobenzoësäure,

