

Weitere Untersuchungen über Oxychinaldine und deren Derivate sind im Gange und wird in Bälde Bericht hierüber erstattet werden.

Zum Schlusse dieser Abhandlung wollen wir noch der Uebersichtlichkeit halber die von Knorr und von uns aus Acetessigester und Anilin auf verschiedenem Wege dargestellten isomeren Verbindungen in nachfolgender Tabelle zusammenfassen.

1.	Oxylepidin. Schmp. 222°.	Oxychinaldin. Schmp. 231°.
	Das Hydrochlorat desselben zer- setzt sich mit Wasser und beim Erhitzen auf 100°.	Das Hydrochlorat desselben ist in Wasser löslich und verändert sich nicht beim Erhitzen auf 100°.
	Das Chloroplatinat enthält ein Molekül Krystallwasser.	Das Chloroplatinat ist krystall- wasserfrei.
2.	Chlorlepidin, Schmp. 59°, Sdp. 296°.	Chlorchinaldin, Schmp. 43°, Sdp. 271°.
3.	Methoxylepidin flüssig, Sdp. 275°.	Methoxychinaldin, Schmp. 82°, Siede- punkt 296°.
4.	Phenylamidolepidin, Schmp. 130°.	Phenylamidochinaldin, Schmp. 150°.
5.	Methylepidon, Schmp. 130°.	Methylchinaldon, Schmp. 160°.
6.	Durch Reduction entsteht aus Oxy- lepidin Cincholepidin.	Durch Reduction von Chlorchinaldin entsteht Chinaldin.

204. C. Liebermann und O. Bergami: Ueber Cocceryl- alkohol und Coccerinsäure.

(Eingegangen am 29. März.)

Unter dem Namen Coccerin hat der Eine¹⁾ von uns vor etwa zwei Jahren eine hübsch krystallisirende Wachsart beschrieben, welche ein constantes und charakteristisches Ausschwitzungsproduct der Cochenillethierchen darstellt. Dieses Wachs war damals auch in seine beiden Bestandtheile, Coccerylalkohol $C_{30}H_{62}O_2$, und Coccerinsäure $C_{31}H_{62}O_3$, deren esterartige Verbindung dasselbe darstellt, zerlegt worden. Die eigenthümlichen Formeln, welche den Analysen nach letzteren beiden Verbindungen zuertheilt werden mussten, und welche sie von den meisten sonstigen Wachsbestandtheilen abweichend constituirt erscheinen lassen, machten die weitere Untersuchung dieser Verbindungen trotz der Schwierigkeiten, welche die Beschaffung grösserer Mengen Ausgangsmaterials bietet, wünschenswerth.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1975.

Für die vorliegenden Versuche standen etwa 500 g reinen Coccerins zur Verfügung, welche wir uns durch mehrmalige Extraction* von circa 1 Ctr. Cochenille mit siedendem Benzol und unter Anwendung eines grösseren kupfernen continuirlichen Extractionsapparates dargestellt hatten.

Die mit auf's Sorgfältigste gereinigten Proben der Verbindungen wiederholten Analysen stimmten scharf, sogar besser als die früheren, mit den früher berechneten Formeln überein.

Vor allen Dingen kam es uns darauf an, den Coccerylkohol näher zu charakterisiren. Namentlich suchten wir ihn in Säureester überzuführen. Mit den Säurechloriden oder Bromiden gelangten wir jedoch nicht zum Ziel, weil dieselben immer neben Säureestern des Coccerylalkohols äusserst schwer entfernbare chlor- oder bromhaltige Beimischungen lieferten; doch gelang die Esterificirung und Reindarstellung schliesslich bei Anwendung der Säureanhydride.

Essigsäurecoccerylester, $C_{30}H_{60}(O \cdot C_2H_3O)_2$.

2 Theile Coccerylalkohol wurden mit 1 Theil Essigsäureanhydrid auf 170° 2 Stunden lang im Rohr erhitzt. Nach dem Oeffnen wurde der Rohrinhalt mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, um überschüssiges Essigsäureanhydrid zu entfernen.

Die alkalische Lösung, in der die Acetylverbindung des Coccerylalkohols ungelöst und fein vertheilt war, wurde nach völligem Erkalten ein bis zweimal mit Aether ausgeschüttelt, wobei sämmtlicher Essigsäureester, meist schon beim ersten Ausschütteln, leicht in den Aether übergang. Etwa noch vorhandener Coccerylalkohol bleibt, da er im Aether sehr schwer löslich ist, bei der wässrigen Flüssigkeit zurück. Die gut abgehobene und durch ein trockenes Filter filtrirte ätherische Lösung lieferte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine bei gelinder Wärme geschmolzene, beim Erkalten fest werdende farblose Masse. Die weitere Reinigung beruht darauf, dass der Essigsäurecoccerylester in Aether sehr leicht, in Aceton dagegen sehr schwer löslich ist, und eine concentrirte ätherische Lösung des Esters diesen daher auf Acetonzusatz krystallisirt und fast vollständig abscheidet.

Zweckmässig wird diese Operation mehrmals wiederholt. Man erhält den Essigsäurecoccerylester alsdann in Form schneeweisser, bei $48-50^\circ$ constant schmelzender Krystallflocken, welche bei 115° getrocknet ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_{34}H_{66}O_4$
C	75.67	75.84 pCt.
H	12.49	12.27 »

In Folge der Schwerlöslichkeit des Coccerylalkohols lässt sich eine quantitative Bestimmung des im Essigsäurecoccerylester enthaltenen Coccerylalkohols leicht durch Verseifen ausführen.

Zur Verseifung wurde eine genau gewogene Menge des Esters mit mässig starkem überschüssigem alkoholischem Kali im Kölbchen am Rückflusskühler $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht. Das Product wurde quantitativ in eine Schale gespült und unter öfterem Wasserzusatz der Alkohol auf dem Wasserbade vollkommen verjagt. Der ausgeschiedene Coccerylalkohol wurde auf ein gewogenes Filter filtrirt, bis zur neutralen Reaction ausgewaschen und anfänglich bei 80° , schliesslich bei 120° bis zu constantem Gewicht getrocknet.

Es wurden

	Gefunden	Berechnet
Coccerylalkohol	78	83 pCt.

Im alkalischen Filtrat wurde durch Eindampfen zur Trockne und Erhitzen des trockenen Rückstandes mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure die Essigsäure qualitativ nachgewiesen.

In absolutem Aether ist der Essigsäurecoccerylester zerfliesslich, in warmem Alkohol oder Eisessig löst er sich leicht, krystallisirt aber beim Erkalten grösstentheils wieder aus. In Aceton ist er sehr wenig löslich.

Gegen verdünntes wässriges Alkali ist er auch beim Kochen vollkommen beständig, während alkoholisches Kali ihn beim Erwärmen sehr leicht verseift.

Benzoësäurecoccerylester, $C_{30}H_{60}(O \cdot C_7H_5O)_2$.

Eine noch bessere Controlle und Bestätigung der Formel des Coccerylalkohols bot der Benzoësäurecoccerylester dar. Derselbe wurde durch zwei bis dreistündiges Erhitzen von 1 Theil Coccerylalkohol mit 2 Theilen Benzoësäureanhydrid im Rohr auf $210-220^{\circ}$ erhalten. Man kann ihn auch durch Erhitzen von Coccerylalkohol mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid bis zum Siedepunkt des letzteren darstellen. Für die Reindarstellung wurde durch Kochen des Rohrinhaltes mit verdünnter Natronlauge das überschüssige Benzoësäureanhydrid zerstört, nach dem Erkalten die alkalische Flüssigkeit sammt dem in ihr suspendirten Ester mit Aether ausgeschüttelt, letzterer gut abgehoben und verdunstet. Auch dieser Ester ist in Aether sehr leicht löslich und durch Aceton fällbar. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation wurde er in zur Analyse tauglichen, weissen Flocken erhalten, die bei $115-120^{\circ}$ getrocknet wurden:

	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{60}(O \cdot C_7H_5O)_2$
C	79.76	79.76 pCt.
H	10.94	10.57 •

Für die Zerlegung und quantitative Bestimmung der Spaltungsproducte mittelst alkoholischen Kalis wurde wie bei der Acetylverbindung verfahren, nur dass hier auch noch die Benzoësäure quantitativ bestimmt wurde.

Es wurden

	Gefunden		Ber. für $C_{44}H_{70}O_4$
	I.	II.	
Coccerylalkohol	68.45	69.17	68.58 pCt.
Benzoësäure	36.45	37.62	37.46 »

Der Benzoësäurecoccerylester bleibt nach dem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt längere Zeit butterweich und wird erst nach mehrtägigem Stehen wieder vollkommen fest. Er schmilzt dann bei $60-62^{\circ}$. Er zeigt, obwohl im Allgemeinen schwerer löslich, ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der Essigsäureester und dasselbe Verhalten gegen wässriges und gegen alkoholisches Kali, wie jener.

Das an den Estern des Coccerylalkohols erlangte Resultat ist als Stütze für die dem Coccerylalkohol beigelegte Formel nicht ohne Bedeutung. Einmal wird dadurch das Molecularverhältniss des Coccerylalkohols $C_{30}H_{62}O_2$ zu einbasischen Säureradikalen wie 1 : 2 fixirt. Dann aber sprechen auch die relativ hohen Schmelzpunkte der Acetylverbindung ($48-50^{\circ}$) und der Benzoylverbindung ($60-62^{\circ}$) des Coccerylalkohols gegen eine eventuelle Halbierung seiner Formel, da die Schmelzpunkte der entsprechenden Ester des Cetylalkohols, dessen Formel der halbirten des Coccerylalkohols am nächsten kommt, weitaus niedriger, nämlich bei 22° resp. 30° , liegen.

Oxydation des Coccerylalkohols.

Ein besonders geeigneter Aufschluss über den Coccerylalkohol schien in der Durchführung der Oxydation desselben, namentlich durch Umwandlung in die zugehörige Säure zu liegen. Die zu dem Zweck von Hell¹⁾ in vielen Fällen bewährt gefundene und als allgemein anwendbar empfohlene Methode des Erhitzens mit Natronkalk auf 300° versagte aber in diesem Falle den Dienst gänzlich. Unter den dort vorgeschriebenen Bedingungen wurde nur eine relativ sehr kleine Menge Wasserstoff ($0.5-0.6$ pCt.) erhalten; auch war das im Natronkalk verbliebene feste Product ganz uneinheitlich und schwer zu reinigen, so dass der Versuch als aussichtslos aufgegeben werden musste.

Dagegen schien die Oxydation durch Chromsäure in Eisessig anfänglich recht gute Resultate zu liefern. Dies bestätigte sich auch schliesslich, nachdem man durch mehrfache verlustreiche Versuche erkannt hatte, dass dabei bestimmte und welche Mengen des Oxydationsmittels und der Concentration angewendet werden müssen.

Folgendes Verfahren bewährte sich am besten:

Je 5 g Coccerylalkohol wurden in 75 g Eisessig gelöst und der nahe bis zum Sieden erhitzten Flüssigkeit durch mässig schnelles Eintropfen eine Chromsäurelösung zugefügt, welche aus 5 g Chromsäure, in ganz wenig Wasser gelöst und mit 10 g Eisessig versetzt, bestand.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 223, 269.

Die Mischung wurde 2—3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei nur eine ganz untergeordnete Entwicklung von Kohlensäure auftritt. Durch Eingiessen der Lösung in etwa ihr 10faches Volumen kalten Wassers wurden hierauf die wasserunlöslichen Reactionsproducte ausgefällt. Neben sehr wenig unverändertem Coccerylalkohol schied sich hierbei die gebildete Fettsäure in von Chromoxyd noch grünlich gefärbten krystallinischen Flocken aus. Nachdem durch Auswaschen die Hauptmenge der Essigsäure und des Chromoxydsalzes beseitigt war, wurde der grünliche Niederschlag in heisser verdünnter Kalilauge gelöst und der kochenden Lösung etwas Chromchloridlösung zugefügt, wodurch die vollständige Abscheidung des Chromoxyds ausserordentlich begünstigt wird. Beim Chromoxyd bleibt nur wenig unveränderter Coccerylalkohol zurück. Das alkalische Filtrat wird nach dem Erkalten mit Salzsäure versetzt, wobei die Säure in schneeweissen Flocken ausfällt.

Die Art der weiteren Reinigung der Säure ist nun zur Gewinnung richtiger Analysenzahlen von grösstem Belang. Ihre alkalische Lösung besitzt nämlich offenbar ein beträchtliches Vermögen, Coccerylalkohol und ähnliche Substanzen zu lösen oder so fein zu suspendiren, dass sie mit der Lösung durch das Filter gehen, so dass diese nun trübe erscheint. Die Säure wird daher zunächst in das unlösliche Kalksalz übergeführt, indem man sie in verdünntem, wässrigem Ammoniak löst, den Ammoniaküberschuss verjagt, filtrirt und das Filtrat mit Chlorcalciumlösung fällt. Das so gefällte Kalksalz wird auf dem Wasserbade gut getrocknet und mit Ligoïn im Extractionsapparate kochend ausgezogen. Bei mangelhafter Oxydation geht in das Ligoïn mehr, bei gut geleiteter nur wenig über. Aus dem extrahirten Kalksalz wird durch kochende Salzsäure die Fettsäure frei gemacht.

Löst man letztere, nachdem sie gut ausgewaschen und getrocknet worden, in heissem Eisessig, so scheidet sich beim Erkalten eine hoch schmelzende Säure in schneeweissen Krystallflocken aus, welche nicht völlig klar in Ammoniak oder Alkali löslich ist und also jedenfalls noch irgend eine indifferente Verunreinigung enthält. Letztere haftete der Säure so hartnäckig an, dass selbst die Ueberführung in das Kalksalz und dessen erneute Extraction mit Ligoïn, sowie weiteres Umkrystallisiren der Säure aus Eisessig sie nicht ganz beseitigten, die Lösung in Alkalien vielmehr auch dann noch schwach trübe blieb. Hinter die Natur dieser Substanz sind wir nicht ganz gekommen. Aus einigen Orientirungsanalysen, die von der Säure sowie ihrem Kalk- und Barytsalz ausgeführt wurden, glauben wir jedoch schliessen zu dürfen, dass dieser erste Anschluss ausser einer höheren, vielleicht der Coccerinsäure näher stehenden Säure und einem indifferenten Product, hauptsächlich die im Folgenden beschriebene Säure enthielt.

Pentadecylsäure, $C_{15}H_{30}O_2$.

Aus dem Filtrat dieses circa 30 pCt. vom angewendeten Coccerylalkohol betragenden schwer löslichen Anschusses wurde, nachdem der Eisessig auf dem Wasserbade verjagt war, eine zweite leichter lösliche und viel niedriger schmelzende Verbindung erhalten, die sich gleichfalls als eine Säure erwies. Sie wurde durch Ueberführen in ihr Kalksalz gereinigt. Beim Extrahiren des letzteren mit Ligroin ging in dieses Nichts über. Durch Salzsäure frei gemacht, löst sie sich völlig klar in Ammoniak und Alkalien auf. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin und Trocknen bei 115° ergab die Säure bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{30}O_2$
C	74.24	74.38 pCt.
H	12.34	12.39 »

Das Kalk- und Baryumsalz wurden aus der reinen Säure in der schon oben bei der Reinigung angegebenen Weise dargestellt. Die anfänglich schleimigen, beim Aufkochen körnig werdenden Niederschläge wurden abfiltrirt und mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Kalk- und Barytreaction im Waschwasser ausgewaschen. Die Niederschläge wurden zuerst auf dem Wasserbade und dann bis zum constanten Gewicht bei 115° getrocknet:

	Gefunden	Ber. für $(C_{15}H_{29}O_2)_2Ca$
Ca	8.05	7.66 pCt.
		Ber. für $(C_{15}H_{29}O_2)_2Ba$
Ba	22.07	22.13 pCt.

Der Schmelzpunkt dieser Pentadecylsäure liegt bei $59-60^{\circ}$. Sie ist in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol sehr leicht, schwerer in Ligroin löslich. Die Ausbeute an dieser Säure betrug ca. 40 pCt. des angewendeten Coccerylalkohols.

Oxydation der Coccerinsäure.

Die Oxydation der Coccerinsäure wurde unter denselben Verhältnissen wie beim Coccerylalkohol ausgeführt. Hierbei bleibt ein beträchtlicher Theil, etwa 40 pCt. der Coccerinsäure unverändert und wird bei der fraktionirten Krystallisation des Oxydationsproductes aus Eisessig als schwerstlöslicher und höchstschmelzender Theil alsbald fast rein gewonnen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man diese unveränderte Coccerinsäure vollkommen rein. Sie schmilzt bei $93-94^{\circ}$ und besitzt die früher angegebenen Eigenschaften.

Eine Analyse der bei 115° getrockneten Säure ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{31}H_{62}O_3$
C	77.06	77.18 pCt.
H	12.82	12.86 »

Die Kalkbestimmung im Kalksalz lieferte:

	Gefunden	Ber. für $(C_{31}H_{61}O_3)_2Ca$
Ca	4.36	3.99 pCt.

Der von der Coccerinsäure abfiltrirte Eisessig enthält eine leichter lösliche Säure in beträchtlicher Menge, ca. 40 pCt. der angewendeten Coccerinsäure, welche genau so gewonnen und gereinigt wurde, wie dies oben für die Pentadecylsäure angegeben ist. Sie zeigte auch alle Eigenschaften der aus Coccerylalkohol gewonnenen Pentadecylsäure bis auf eine geringe Erhöhung des Schmelzpunktes, der bei 62° gefunden wurde.

Eine Analyse der aus Ligroin umkrystallisirten und bei 115° getrockneten Säure ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{30}O_2$
C	74.24	74.38 pCt.
H	12.39	12.39 „

Das Kalksalz der Säure lieferte:

	Gefunden	Ber. für $(C_{15}H_{29}O_2)_2Ca$
Ca	7.95	7.66 pCt.

Pentadecylsaurer Baryum ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{15}H_{29}O_2)_2Ba$
Ba	22.44	22.13 pCt.

Pentadecylsäuremethylester, $C_{15}H_{29}O_2 \cdot CH_3$, wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Pentadecylsäure gewonnen. Das nach 24stündigem Stehen ausgeschiedene Product wurde zuerst mit verdünntem Ammoniak ausgezogen, das übrigens so gut wie Nichts aufnahm, dann 4 Mal aus Methylalkohol umkrystallisirt, da der hohe Schmelzpunkt $66-68^\circ$ sehr auffallend war. Die Verbindung war stickstoff- und chlorfrei und ergab bei der Analyse die erwarteten Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{32}O_2$
C	74.95	75.00
H	12.60	12.50

Durch Alkalien wurde die Verbindung anscheinend glatt in Methylalkohol und Pentadecylsäure, welche beide qualitativ bestätigt wurden, zerlegt.

Wesshalb dieser Methylester gegen jede Regel sogar noch einige Grade höher als die zugehörige Säure schmilzt, haben wir bisher nicht festzustellen vermocht.

Die Gewinnung des gleichen Oxydationsproducts aus dem Coccerylalkohol und der Coccerinsäure ist jedenfalls ein insofern interessantes Ergebniss, als sich daraus ein sehr naher Zusammenhang der beiden Verbindungen, welche im Coccerin esterartig vereinigt sind, in ähnlicher Weise ergibt, wie wir dies für den Wallrath und viele wachsartige Substanzen gewöhnt sind.

Von den bereits bekannten Pentadecylsäuren von Bouis, Krafft und Thörner ist, unter der allerdings noch unerwiesenen Voraussetzung, dass alle diese Säuren rein waren und die Schmelzpunkte, welche bei resp. 51° , 55° und $69-70^{\circ}$ angegeben werden, richtig sind, die unsrige verschieden. Bei einer Druckverminderung auf 100 mm begann unsere Säure zwar wie die von Krafft bei 257° zu siedend, doch stieg der Siedepunkt während der Destillation nicht unbeträchtlich, so dass wir den genauen Siedepunkt noch nicht anzugeben vermögen.

Durch erneute Oxydation mit Chromsäure lässt sich unsere Pentadecylsäure noch weiter spalten, und beabsichtigen wir daher gelegentlich, diese Versuche fortzusetzen.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

205. Friedrich Mayer: Ueber die Reductionsproducte des Trinitro- ψ -cumols.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Februar von Hrn. Liebermann.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich in diesen Berichten mitgetheilt, dass bei der Reduction von Trinitro- ψ -cumol durch Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung bei Siedetemperatur an Stelle des von Fittig und Laubinger²⁾ beobachteten Nitro- ψ -cumidins eine wohlcharakterisirte schwefelhaltige Säure entsteht, welcher die Zusammensetzung $C_9H_{12}N_2SO_5$ zukommt, deren Constitution jedoch noch zu ermitteln blieb. Diese Untersuchung habe ich fortgeführt und erlaube mir, in Folgendem über dieselbe zu berichten.

Die Hoffnung, durch das Studium der Salze zu einem genügenden Aufschluss über die Natur der Säure zu gelangen schlug insofern fehl, als die sehr leichtlöslichen, gelb gefärbten Salze der Alkalien und alkalischen Erden nur durch Eindampfen und dann als krümelige oder undeutlich krystallinische Massen erhalten werden konnten, die daher keine besondere Garantie für ihre Reinheit boten. Das Natriumsalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}N_2SO_5 \cdot Na$
Na	7.10	8.15 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2312.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 151, 157.