

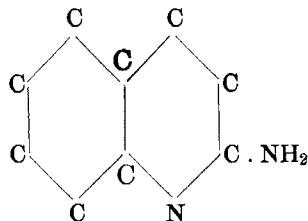
Massee. Dieselbe ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht löslich und kann nur aus Ligroin umkristallisiert werden. Der Körper ist eine Base und giebt mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr die für die Azo- und Hydrazoverbindung charakteristische Färbung. Die Base schmilzt bei 114°. Sie bildet ein sehr schwerlösliches Pikrat und Platindoppelsalz. Das Pikrat wird am besten aus verdünnter alkoholischer Lösung erhalten. Die Analyse desselben ergab:

Ber. für $C_9H_8N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
N 18.76	18.29 pCt.

Die Analyse des Platindoppelsalzes, das in gelblichbraunen Nadeln kristallisiert, ergab:

Ber. für $2C_9H_8N_2HCl, PtCl_4$	Gefunden
Pt 27.33	27.01 pCt.

Es liegt also α -Amidochinolin vor:



Aus 2 g Phenylhydrazo- α -chinolin wurde $1/2$ g Base erhalten.

Die beschriebene Reaction scheint eine allgemeine zu sein. Aus α -Chlor- γ -methylchinolin (α -Chlorlepidin) konnte in guter Ausbeute gleichfalls ein Hydrazoderivat (Schmp. 197°) erhalten werden.

Es sollen nunmehr weitere Amine des Chinolins dargestellt und einer eingehenden Untersuchung unterworfen werden.

457. Julius Ephraim: Ueber einige Abkömmlinge des Desoxybenzoëns¹).

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCXXXVI.]

(Eingegangen am 15. August.)

Im Anschlusse an die von S. Gabriel und A. Michael begonnenen Untersuchungen über die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf phenylirte Essigsäuren sind bisher statt der Phenylsäure selbst immer nur solche Derivate derselben geprüft worden, welche nur eine, am Methylen haftende Carboxylgruppe enthielten. Im Folgenden

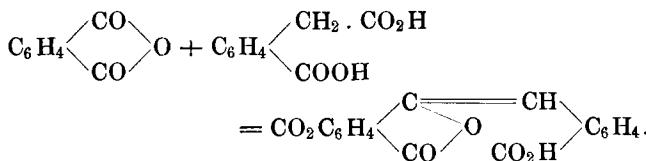
¹) Auszug aus der Inauguraldissertation des Verfassers. Berlin 1890.

wurde auf Veranlassung des Hrn. Prof. S. Gabriel die Einwirkung des genannten Anhydrids auf die in Orthostellung carboxylierte Phenyl-essigsäure (Homophtalsäure, Isuvitinsäure) studirt.

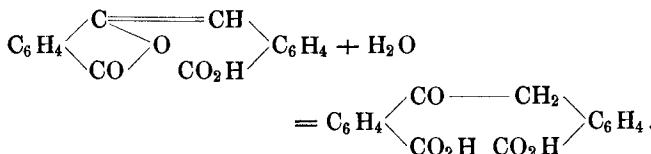
10 Theile bei 100° getrockneter Phenylessigsäure-*o*-carbonsäure werden mit der gleichen Menge von trockenem Phtalsäureanhydrid und 1 Theil wasserfreiem essigsaurer Natrium in einem Kölbchen auf $180-190^{\circ}$ im Oelbade erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung behandelt man die erkaltete, dunkel gefärbte Schmelze mit heissem Wasser, wodurch eine hellbraune, krümelige Masse entsteht. Dieselbe wird mit kalter Natronlauge, in der sie nicht völlig löslich ist, verrieben und filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag durch Behandeln mit kaltem Alkohol gereinigt. Nach dem Umkristallisiren aus Eisessig erhält man die neue Säure in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt $238-239^{\circ}$. Die Analysen ergeben:

Ber. für $C_{16}H_{12}O_5$		Gefunden		
C	67.60	67.81	67.20	67.40 pCt.
H	4.22	4.60	4.70	4.44 »
O	28.18	—	—	— »

Das Silbersalz der Säure, durch Zusatz von Silbernitrat zur neutralen Lösung der Säure in Ammoniak in weissen, federartigen Nadeln erhalten, enthält 43.46 pCt. Silber (ber. für $Ag_2H_{10}C_{16}O_5 = 43.37$ pCt.). Es liegt also eine zweibasische Säure vor. Sie ist nach ihrer Bruttotformel durch Condensation aus 1 Mol. Phenylessigsäure-*o*-carbonsäure und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid entstanden; ihre Bildung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Aus letzterer Verbindung entsteht durch Wasseraufnahme:

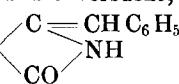
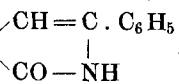


Die Säure ist also als Desoxybenzoïn-*o*-dicarbonsäure aufzufassen. — Dass diese Anschauung zutrifft, zeigt ihre Ueberführung in Dibenzyl-*o*-dicarbonsäure $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 COOH$.

Man erhitzt 2 g Desoxybenzoïn-*o*-dicarbonsäure mit 5 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure und 1 g rothem Phosphor im Ein-

schlussrohr 2—3 Stunden auf 160°. Aus dem gelben Reactionsproduct wird die gebildete Säure mit Natriumcarbonat extrahirt und aus der erhaltenen Lösung mit Salzsäure gefällt. Nach dem Umkristallisiren aus Eisessig stellt die Säure feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 225° dar. (Schmelzpunkt der Dibenzyl-*o*-dicarbonsäure nach Dobreff 227°). Die Analyse ergab:

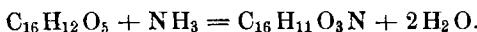
Ber. für C ₆ H ₁₄ O ₄		Gefunden	
C	71.11	70.41	70.60 pCt.
H	5.25	5.58	5.31 »
O	23.64	—	—

Es wurde nun die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Desoxybenzoïn-*o*-dicarbonsäure versucht, in der Erwartung, eine dem Benzalphtalimidin, C₆H₄  , oder dem Isobenzalphtalimidin, C₆H₄  , analoge Verbindung zu erhalten, je nachdem die vorliegende Säure nach Art der α -Desoxybenzoïn-carbonsäure, C₆H₄  , oder nach Art der β -Säure, C₆H₄  (bezw. des Lactons derselben) reagirte.

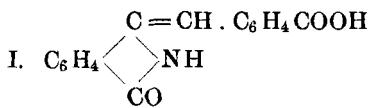
Je 1 g Desoxybenzoïn-*o*-dicarbonsäure wurde mit 10 ccm concentrirtem alkoholischem Ammoniak im eingeschlossenen Rohr 12 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Rohr enthält nach Beendigung der Reaction eine weisse, in Wasser lösliche Masse, die ein Ammoniak-salz darstellt. Man löst dasselbe in Wasser und versetzt die Lösung mit Salzsäure, wodurch eine weisse, stickstoffhaltige Säure ausfällt. Durch Umkristallisiren aus Alkohol, in dem die Säure leicht löslich ist, kann man sie in weissen Rhomboëdern erhalten. Die Analysen ergaben:

Ber. für C ₁₆ H ₁₁ O ₃ N		Gefunden	
C	72.45	72.31	— pCt.
H	4.15	4.46	— »
N	5.26	—	5.44 »
O	18.14	—	— »

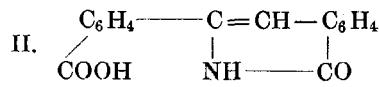
Der Körper ist aus der Desoxybenzoïn-*o*-dicarbonsäure nach folgender Gleichung entstanden:



Es sind für eine derartige Verbindung zwei Constitutionsformeln denkbar:



Benzalphthalimidin-*o*-carbonsäure



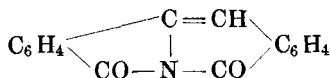
Isobenzalphthalimidin-*o*-carbonsäure.

Eine Entscheidung zwischen beiden Formeln konnte nicht getroffen werden. Der Körper soll vorläufig als »Desoxybenzoins-*o*-dicarbonimidosäure« bezeichnet werden.

In der Erwartung, aus dieser Verbindung, ähnlich wie aus dem Isobenzalphthalimidin, ein chlorhaltiges Isochinolinderivat zu erhalten, wurde sie auf dem Wasserbade mit der doppelten Gewichtsmenge Phosphoroxychlorid erwärmt, das Reactionsproduct mit Wasser versetzt und der Niederschlag mit verdünntem Ammoniak behandelt. Man erhielt einen intensiv gelb gefärbten, indifferenten Körper, der jedoch chlorfrei war. Nach dem Umkristallisiren aus Essigsäure ergab er bei der Analyse:

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$		Gefunden	
C	77.73	77.49	— pCt.
H	3.64	3.92	— »
N	5.64	—	5.65 »

Die vorliegende Verbindung ist demnach aus der Imidosäure durch Wasseraustritt entstanden. Da sie indifferent ist, röhren die Elemente des ausgetretenen Wassers theilweise zweifellos von der Carboxylgruppe her. Macht man nun die Annahme, dass Hydroxyl mit dem Imidwasserstoff als Wasser ausgetreten ist, so wird man der Verbindung, gleichgültig ob der Imidodicarbonsäure Formel I oder Formel II zukommt, nur die Constitution



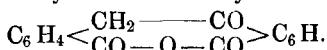
zuschreiben dürfen.

Um den Aethylester der Desoxybenzoins-*o*-dicarbonsäure darzustellen, wurde die Säure in absolutem Alkohol gelöst und so lange unter Kühlung wasserfreie Salzsäure eingeleitet, bis die alkoholische Lösung auch in der Kälte rauchte. Die Lösung wurde dann mit Wasser versetzt, der entstehende gelbe Niederschlag mit Natriumcarbonatlösung behandelt und der hierbei verbleibende Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Die Verbindung bildet feine weisse Nadeln vom Schmp. 260° .

Die Analysen ergaben:

Berechnet			Gefunden		
für $C_{16}H_{10}O_5(C_2H_5)$	für $C_{16}H_8O_3$	für $C_{16}H_{10}O_4$			
C 70.58	77.41	72.17	71.67	71.92	pCt.
H 5.88	3.22	3.75	4.06	4.06	»
O 23.54	19.37	24.08	—	—	»

Es ergibt sich hieraus, dass nicht der erwartete Aethylester der Desoxybenzoïn-*o*-dicarbonsäure gebildet wurde, vielmehr besitzt die erhaltene Verbindung die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_4$. Der Körper ist aus 1 Mol. Desoxybenzoïn-*o*-dicarbonsäure durch Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden. An diesem Wasseraustritt müssen sich beide Carboxylgruppen der Dicarbonsäuren betheiligt haben, da die Verbindung gegen Alkalien in der Kälte indifferent ist. Der Körper ist also das »innere Anhydrid der Desoxybenzoïn-*o*-dicarbonsäure«,



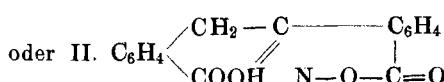
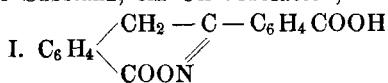
Auch durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz der Desoxybenzoïndicarbonsäure entsteht nicht der gesuchte Aethylester, vielmehr bildet sich auch hierbei das Anhydrid.

Da die Desoxybenzoïn-*o*-dicarbonsäure in der Seitenkette die Carbonylgruppe enthält, so war anzunehmen, dass das Sauerstoffatom dieser Gruppe durch Einwirkung von Hydroxylamin gegen die Oximidogruppe auszutauschen wäre. Hydroxylamin reagirt in der That mit Desoxybenzoïn-*o*-dicarbonsäure ziemlich leicht. Man löst die Säure in Natroulauge auf und lässt die Mischung ungefähr 12 Stunden lang stehen. Auf Zusatz von Salzsäure fällt ein rosa gefärbter Niederschlag, der sich in Alkohol leicht löst. Der neue Körper ist eine Säure, da er sich in Alkalien löst. Nach dem Umkristallisiren aus Alkohol stellt die Verbindung rosa gefärbte feine Nadeln vom Schmelzpunkt 229—230° dar.

Die Analysen ergaben:

Berechnet		Gefunden		
für $C_{16}H_{13}O_5N$	für $C_{16}H_{11}O_4N$	I.	II.	III.
C 64.21	68.30	68.55	69.08	— pCt.
H 4.34	3.92	4.33	4.06	— »
N 4.67	4.98	—	—	5.05 »
O 26.88	22.80	—	—	— »

Hiernach liegt nicht die erwartete Oximidoverbindung $C_{16}H_{13}O_5N$ der Desoxybenzoïndicarbonsäure vor, sondern eine um 1 Mol. Wasser ärmere Substanz, ein Oximidolacton,



Bekanntlich erhält man aus der α - und β -Desoxybenzoïn-*o*-carbon-säure gleichfalls statt der zugehörigen Oximidoverbindungen deren Lactone.

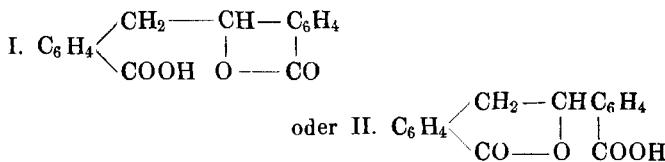
Während durch Jodwasserstoffsäure die Ketongruppe der Desoxybenzoïndicarbonsäure zur Methylengruppe reducirt wird (s. oben), war zu erwarten, dass dieselbe durch Einwirkung von Natriumamalgam in die Ketongruppe $\text{CH} \cdot \text{OH}$ übergehen würde. Die Lösung von Desoxybenzoïn-*o*-dicarbonsäure in Natronlauge wurde mit der fünfzehnmal berechneten Menge Natriumamalgam versetzt und entweder 12 Stunden sich selbst überlassen oder gekocht, wodurch die Reaction in kurzer Zeit beendet war.

Säuren fällten eine gelbe, mehr oder weniger verharzte Masse, die mit heissem Alkohol ausgezogen wurde. Aus dieser Lösung schieden sich wohl ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 201° aus. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$	Gefunden für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$
C	67.13	71.56
H	4.89	4.47

71.33 pCt.
4.55 »

Somit ist die offenbar zunächst entstandene Toluylhydrat-*o*-dicarbonsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, unter Wasserabspaltung in ihr Lacton



übergegangen.

Hr. Dr. Fock hatte die grosse Liebenswürdigkeit, das Lactid einer krystallographischen Untersuchung zu unterwerfen und berichtet über dieselbe folgendermaassen:

Krystalsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.8962 : 1 : 0.7478.$$

$$\beta = 61^\circ 43'.$$

Beobachtete Formen:

$$m = \{110\} \infty P, c = (001) \circ P \text{ und } o = \{\bar{1}11\} + P.$$

Die farblosen glänzenden Krystalle sind kurz prismatisch nach der Verticalaxe und bis 3 mm lang und 1 mm dick. Als Endfläche ist in der Regel nur die Basis vorhanden, die Hemipyramide tritt nur selten und untergeordnet auf. Die Ausbildung der Krystalle ist eine recht unvollkommene und zeichnet sich durch die Eigenthümlichkeit

aus, dass die entsprechenden Prismenflächen meistens einander nicht vollkommen parallel gehen, sondern sich in der Weise anordnen, dass z. B. der vordere Prismenwinkel den angegebenen Werth $76^{\circ} 34'$, der hintere dagegen bis zu $80\frac{1}{2}^{\circ}$ misst. Auch in den übrigen Winkeln macht sich ein Schwanken bis zu $1\frac{1}{2}^{\circ}$ bemerkbar, welches sich indess dadurch erklären lässt, dass die Flächen vielfach gebrochen bezw. gekrümmt erscheinen. Jedoch darf man die Vermuthung nicht von der Hand weisen, dass hier asymmetrische Durchwachszwillinge vorliegen. Die optische Untersuchung konnte leider in dieser Beziehung wegen der Unvollkommenheit des Materials keinen sicheren Anhalt liefern.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 76^{\circ} 34'$	—	—
$m : c = (110) : (001) = 68^{\circ} 10'$	—	—
$o : c = (\bar{1}11) : (001) = 58^{\circ} 30'$	—	—
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) = —$	—	$69^{\circ} 22'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Basis c und nach dem Prisma m.

Dass der vorliegende Körper den aufgestellten Formeln entsprechend eine einbäische Säure ist, zeigt die Analyse des Silbersalzes:

Ber. für $C_{16}H_{11}O_4Ag$	Gefunden			
Ag 28.72	28.87	27.61	—	pCt.
C 51.20	—	—	51.08	»
H 2.92	—	—	3.24	»

Kocht man das Lacton mit Barytwasser, so wird die Lactonbindung gelöst, es entsteht das Barytsalz der Toluylenglykhydrat-*o*-dicarbonsäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$; als man nämlich nach Entfernung des Barytüberschusses mittelst Kohlensäure Silbernitrat zur Lösung hinzusetzte, fiel das Silbersalz der Säure aus:

Ber. für $C_{16}H_{12}O_3Ag_2$	Gefunden	
Ag 43.20	42.98	pCt.

Die Desoxybenzoïn-*o*-dicarbonsäure ist nicht das einzige Product, das bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Phenylessigsäure-*o*-dicarbonsäure entsteht. Es tritt vielmehr stets, wenn auch in geringer Menge noch eine zweite, gegen Natronlauge in der Kälte indifferenten Verbindung auf. Aus 10 g Phenylessigsäure-*o*-dicarbonsäure wurden neben 10 g Desoxybenzoïn-*o*-dicarbonsäure 0.25 bis 0.5 g der indifferenten Verbindung erhalten. Nach dem Umkristallisiren aus

Eisessig bildete letztere weisse Nadeln vom Schmp. 250°. Die Analysen ergaben:

Ber. für C ₁₆ H ₁₀ O ₄		Gefunden		
C	72.17	71.07	71.60	71.58 pCt.
H	3.75	4.14	3.98	4.02 »
O	24.08	—	—	— »

Der Körper ist also aus 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 1 Mol. Phenylessigsäureanhydrid durch gleichzeitigen Austritt von Kohlensäure und Wasser entstanden. Mit dem oben beschriebenen Anhydrid der Desoxybenzoïn-*o*-dicarbonsäure ist die Verbindung aber nicht identisch, wie das Verhalten gegen alkoholische Kalilauge zeigt. Hierbei entsteht eine bräunlich gefärbte Säure vom Schmp. 196°, deren völlige Reinigung bei der geringen Menge verfügbarer Substanz nicht gelang. Die Analysen ergaben:

Ber für C ₁₆ H ₁₂ O ₅		Gefunden	
C	67.60	68.54	68.24 pCt.
H	4.22	4.16	4.22 »
O	28.18	—	— »

Die Säure ist also vielleicht mit der Desoxybenzoïn-*o*-dicarbon-säure isomer.

458. Ed. Lippmann und F. Fleissner: Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinin und Cinchonin. .

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. E. Lippmann in Wien.]

(Eingegangen am 15. August.)

Dieselbe erfolgt auf Chinin analog jener von Brom- und Chlorwasserstoffsäure, wie wir in den Monatsheften¹⁾ bereits berichtet haben, indem sich zuerst das Hydrojodchininjodhydrat, C₂₀H₂₄N₂O₂3HJ, bildet, welches mit Ammon 2 Moleküle Säure abspaltet und in das Hydrojodchinin, C₂₀H₂₄N₂O₂HJ, übergeht.

Diese letztere Verbindung gab mit alkoholischem Kali gekocht Isochinin, dessen Eigenschaften, Darstellung etc. wir ausführlich ebendaselbst beschrieben haben.

Wir haben in der letzten Zeit eine vortheilhaftere Darstellung dieser Base durch Erhitzen des Hydrojodchininjodhydrats mit Wasser

¹⁾ Juliheft 1891.