

Alle Alkyljodide des Chinolins und seiner Derivate sind gelb gefärbt, dieselbe Farbe haben die von uns neu dargestellten Jodalkylate der Chinaalkaloide, während die bisher bekannten farblos sind. Deshalb müssen die neuen Jodalkylate das Joäthyl an dem Chinolinring besitzen, die alten an der zweiten stickstoffhaltigen Gruppe, und ebenso ergibt sich, dass in den sogen. Neutralsalzen die Säure von dem zweiten stickstoffhaltigen Kern gebunden, der Chinolinring aber noch aufnahmefähig ist.

Die neuen isomeren Jodäthylate sind z. B. durch Alkalien und Oxydationsmittel leicht zersetzlich.

Ihre Zersetzungs- und Spaltungsproducte dürften für die Constitution der Chinaalkaloide von Interesse sein, da die Möglichkeit geboten ist, unter Zerstörung des Chinolinringes und Intactlassung der »zweiten Hälfte« Derivate zu erhalten. Unter diesem Gesichtspunkte ist ihre Darstellung versucht worden und dürfen wir deshalb wohl die Bitte stellen, die weitere Untersuchung vorläufig uns zu überlassen.

377. Walter Dollfus: Berichtigung über Hydrozimmtaladoxim.

(Eingegangen am 28. Juli.)

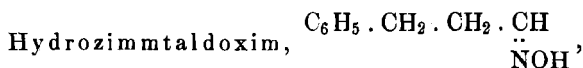
Gelegentlich meiner Veröffentlichung über die Aldoxime¹⁾ beschrieb ich auch das Hydrozimmtaladoxim. Ich hatte den angeblichen Hydrozimmtaldehyd nach den Angaben von Etard²⁾ durch Behandlung von Propylbenzol mit Chromylchlorid erhalten und durch fractionirte Destillation gereinigt. Dabei habe ich aber leider, wie ich mich auf eine Zuschrift des Hrn. Prof. W. v. Miller hin habe überzeugen müssen, seine Veröffentlichung: »Zur Kenntniss der Etard'schen Reaction«³⁾ übersehen. In derselben weist Hr. v. Miller überzeugend nach, dass bei der Behandlung von Propylbenzol mit Chromylchlorid nicht Hydrozimmtaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$, sondern das isomere Benzylmethylketon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, gebildet wird, so dass das von mir beschriebene und als Hydrozimmtaladoxim angesprochene Oxim vielmehr das isomere Benzylmethylketoxim darstellen muss.

Meine Versuche über das wirkliche Hydrozimmtaladoxim wurden ermöglicht durch die Freundlichkeit des Hrn. v. Miller, welcher mir den echten, von ihm durch trockene Destillation eines Gemisches von hydrozimmtsaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk erhaltenen Hydrozimmtaldehyd zur Verfügung gestellt hatte.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1908.

²⁾ Ann. de chim. et de phys. [5], 22, 254.

³⁾ Diese Berichte 23, 1070.



bildet sich leicht beim Digeriren von Hydrozimmtaldehyd mit alkalischer Hydroxylaminlösung und krystallisirt aus Alkohol und Aether in langen Prismen vom Schmp. 93—94.5°. Stickstoffbestimmung:

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$.

Procente: N 10.65.

Gef. » » 10.82.

Bei der versuchten Umlagerung des Oxims durch Salzsäuregas in absolut ätherischer Lösung wurde aus dem weissen Chlorhydrat nicht ein Isomeres, sondern das ursprüngliche Oxim vom Schmp. 93—94.5° zurückgewonnen. Ein Acetat vermag das Hydrozimmtaldoxim im Gegensatz zum Zimmtaldoxim — bei dem die Acetylverbindung sich übrigens auch schon als recht unbeständig erwies¹⁾ — nicht zu bilden. Vielmehr geht es bei der Behandlung mit Essiganhydrid oder Acetylchlorid, auch unter Beobachtung der sonst erfolgreich angewandten Cautelen, wie Verdünnung mit Aether oder Ligroin, sofort in

Hydrozimmtsäurenitril, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$,
über, dessen Anwesenheit die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$.

Procente: N 9.36.

Gef. » » 9.45.

In meiner bereits erwähnten Abhandlung habe ich ferner angegeben, dass das vermeintliche Hydrozimmtaldoxim, d. i. das Benzylmethylketoxim, in Hydrozimmtsäurenitril übergeht. Zu dieser nunmehr zweifellos unhaltbaren Angabe bin ich folgendermaassen geführt worden. Das ölige Product aus dem vermeintlichen Hydrozimmtaldoxim und Essiganhydrid bzw. Acetylchlorid zeigte annähernd den Stickstoffgehalt des Hydrozimmtsäurenitrils und erinnerte auch durch seinen eigenthümlich würzigen Geruch sehr an die aromatischen Nitrile. Allein schon früher hatte ich anfänglich verschiedene, stark von einander abweichende Stickstoffbestimmungen erhalten, die ich damals auf Unreinheit des Körpers zurückführen zu müssen glaubte. Bei Wiederholung dieser Versuche musste ich mich davon überzeugen, dass hier überhaupt gar kein reiner Körper vorlag, denn die Stickstoffbestimmungen ergaben: 12.6, 11.5, 13.46 und 9.95 pCt. N, von denen wieder die letztere dem Stickstoffgehalt des Hydrozimmtsäurenitrils nahe kommt. Die damals als Hydrozimmtsäurenitril angesehene ölige Substanz ist also kein einheitliches Product gewesen.

Wenn ich hiermit, freilich wegen meines inzwischen erfolgten Ueberganges in die Praxis, leider erst spät, diesen Irrthum berichtige,

¹⁾ Diese Berichte 25, 1919.

so muss ich doch Hrn. v. Miller gleichzeitig aufrichtig für die Liebenswürdigkeit danken, mit der er mich privatim auf mein Versehen aufmerksam gemacht und mir die Richtigstellung des Sachverhaltes sogar durch Ueberlassung werthvollen Materiales erleichtert hat.

378. Karl Bülow: Ueber die Einwirkung von Säureamiden auf Benzaldehyd.

[Mittheilung aus dem Institut für Pharmakologie und physiologische Chemie zu Rostock.]

(Eingegangen am 3. August.)

Den Anstoss zu der nachstehenden Arbeit hat nicht die reine Chemie gegeben, sondern die Toxikologie. Hr. Prof. O. Nasse wollte die Entgiftung des Thierkörpers von bereits in den Geweben abgelagertem Phosphor versuchen durch Substanzen, welche bei ihrer Umwandlung zu dem Freiwerden von Sauerstoffatomen Veranlassung geben. Als eine solche Substanz war der Benzaldehyd erkannt worden¹⁾. Von den Erfolgen dieser Bemühungen sei hier nur erwähnt, dass das Einführen von Benzaldehyd sich als nicht unbedenklich für das lebende Thier erwies. Dasselbe gilt vom Hydrobenzamid. So wurde denn nach anderen, mehr geeigneten Benzaldehydderivaten gesucht. Zunächst bemühte ich mich, das Benzylidendiformamid darzustellen.

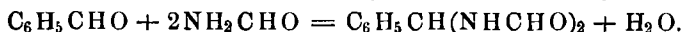
50 g Benzaldehyd wurden mit 50 g Formamid 24 Stunden lang am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Die erhaltene bernsteingelbe Flüssigkeit wurde dann wiederholt mit Aether durchgeschüttelt. Beim vierten Male erstarrte das unter dem Aether befindliche Oel zu einer weissen, flockigen Krystallmasse, von der der Aether und etwas unverändertes Formamid abgesogen wurde. Der so erhaltene Körper bildete, zunächst aus Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisirt, weisse seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 149—150°.

Analyse: Ber. für $C_7H_6(NHCHO)_2$.

Procente: C 60.63, H 5.62, N 15.77.

Gef. » » 60.20, » 5.76, » 15.78.

Die Reaction ist also verlaufen gemäss der Gleichung:



Das Benzylidendiformamid ist löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Es reducirt alkalische Silberlösung.

Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, zerfällt es in seine Componenten. Salzsäure (0.1 pCt.) spaltet bereits bei

¹⁾ Sitzungsber. der naturforsch. Ges. zu Rostock 1891, pag. 16.