

Zu erwähnen ist noch, dass die Farbe des Silberplumbits desto dunkler ist, je grösser die Krystalle sind. Die kleineren Kryställchen sind gelbbraun und ohne Metallglanz, die grösseren dagegen braun und metallisch glänzend. Beim Zerreiben in der Reibschale erhält man ein olivfarbiges Pulver, das bei stärkerem Aufdrücken einen schwarzen Strich giebt.

## 217. Robert Pschorr: Neue Synthese von $\alpha$ -Aminochinolinen.

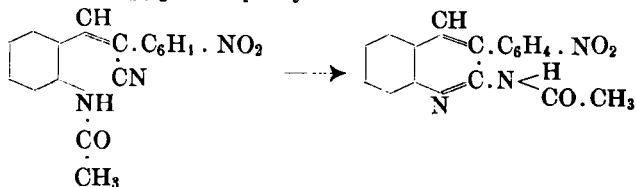
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 9. Mai vom Verfasser.)

V. Meyer<sup>1)</sup> stellte das  $\alpha$ -Phenylzimmtsäurenitril dar, indem er bei Gegenwart von Natriumäthylat Benzaldehyd mit Benzylcyanid condensirte. Von Frost<sup>2)</sup> und Remse<sup>3)</sup> wurde diese Reaction auch auf die Halogen-, Nitro- und Methoxy-Derivate der beiden Componenten ausgedehnt.

In gleicher Weise suchte ich *o*-Aminobenzaldehyd mit *p*-Nitrobenzylcyanid zu condensiren, in der Absicht, das zu erwartende ( $\alpha$ )-*p*-Nitrophenyl-*o*-Aminozimmtsäurenitril durch Diazotirung und darauf folgende Abspaltung von Stickstoff und Wasser analog meiner Phenanthrensynthese<sup>4)</sup> in Nitrophenanthrencarbonsäurenitril überzuführen. Der Versuch verlief jedoch resultatlos, da der *o*-Aminobenzaldehyd in Folge seines basischen Charakters sich zur Condensation nicht befähigt zeigte. Diese vollzog sich erst in glatter Weise, als durch Einführung der Acetylgruppe die Basicität abgeschwächt war.

Zur Abspaltung der Acetylgruppe aus dem ( $\alpha$ )-*p*-Nitrophenyl-*o*-Acetaminozimmtsäurenitril erwies sich die Einwirkung verdünnter, wie concentrirter Salzsäure als wirkungslos; auch bei Anwendung von Alkalien trat nicht die gewünschte Abspaltung ein, vielmehr wurde dadurch eine merkwürdige Umlagerung bewirkt, welche zur Bildung von ( $\alpha$ )-Acetamino-( $\beta$ )-*p*-Nitrophenylchinolin führte:



Dieselbe Umsetzung erfahren auch das phenylirte und das in der Seitenkette nicht substituirte ( $\alpha$ )-Acetaminozimmtsäurenitril, sowie das

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 250, 124.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 250, 160.

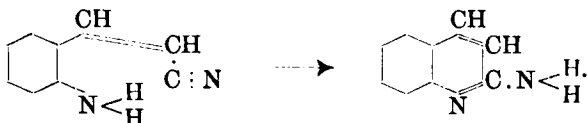
<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 3134.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 496.

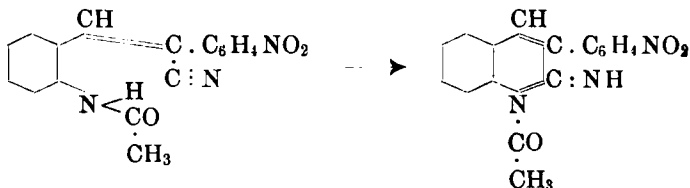
nicht acetylierte Derivat des letzteren. Es deutet nur in diesen Fällen die langsamere Vollendung der Reaction und die Nothwendigkeit einer Wärmezufuhr darauf hin, dass bei Abnahme des sauren Charakters der Seitenkette sich die Neigung zur Chinolinbildung verringert.

Dass in der That *o*-Aminozimmtsäurenitrile durch Einwirkung von Alkalien in ( $\alpha$ )-Aminochinolin oder Derivate desselben übergeführt werden, geht vor allem aus der Identität des durch Umlagerung erhaltenen ( $\alpha$ )-Aminochinolins mit dem nach Ephraim's Angabe<sup>1)</sup> dargestellten hervor, für welches letzteres sich die Constitution in Folge seiner Bildung aus ( $\alpha$ )-Phenylhydrazochinolin mit Bestimmtheit ergibt. Ferner gelang es auch, durch Einwirkung salpetriger Säure die entsprechenden Carbostyrile zu gewinnen. Von diesen erwies sich das ( $\beta$ )-Phenylcarbostyryl als identisch mit dem aus *o*-Aminobenzaldehyd und phenyllessigsaurem Natrium erhaltenen Product.

Diese oben angenommene Umlagerung wird in der Weise vor sich gehen, dass bei der freien Aminoverbindung die beiden Wasserstoffatome, bei dem Acetylderivat Wasserstoff und Acetylgruppe vom Stickstoff des Aminrestes an den Stickstoff der Cyangruppe wandern, während unter gleichzeitiger Ringbildung sich die freiwerdenden Valenzen des Stickstoffs und Kohlenstoffs durch gegenseitige Bindung absättigen. Für den einfachsten Fall, für die Umlagerung von *o*-Aminozimmtsäurenitril in ( $\alpha$ )-Aminochinolin würde der Vorgang in folgender Weise zu formuliren sein:



Denkbar wäre jedoch auch, dass bei der acetylierten Verbindung nur das Wasserstoffatom, oder nur die Acetylgruppe den Platz tauschen und somit ein acetyliertes Iminodihydrochinolin resultirte, z. B.:



Dagegen spricht jedoch die Identität des direct durch Umlagerung gewonnenen ( $\alpha$ )-Acetamino-( $\beta$ )-*p*-Nitrophenylchinolins mit dem durch Acetylierung des freien ( $\alpha$ )-Amino-( $\beta$ )-*p*-Nitrophenylchinolins erhaltenen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2819.

Eine ähnliche Beweglichkeit der Acetylgruppe wurde auch schon früher beobachtet, so von Widman<sup>1)</sup>, der beim *o*-Aminobenzylacetanilid die Wanderung der Acetylgruppe von Stickstoff zu Stickstoff nachwies.

### Experimenteller Theil.

#### ( $\alpha$ )-*p*-Nitrophenyl-*o*-Acetaminozimmtsäurenitril.

Eine Lösung von 16 Theilen *o*-Acetaminobenzaldehyd in 80 Theilen Alkohol wird zur warmen Lösung von 16 Theilen *p*-Nitrobenzylcyanid in 320 Theilen Alkohol hinzugefügt. Um das Auskrystallisiren des Nitrobenzylcyanides zu verhindern, wird das Gemisch nur auf 50—45° abgekühlt und sodann vorsichtig mit 10-procentiger Natriumalkoholat-lösung versetzt, bis die bald eintretende Blaufärbung an Intensität nicht mehr zunimmt. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei strahlenförmig gruppierter, gelber Nadelchen, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 214—215° (corr.) besitzen.

0.1422 g Sbst.: 0.3478 g CO<sub>2</sub>, 0.0556 g H<sub>2</sub>O.

0.1304 g Sbst.: 14.7 ccm N (14° und 769 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 66.4, H 4.2, N 13.6.

Gef. » 66.7, » 4.3, » 13.4.

Dieses Nitril ist in heissem Alkohol löslich, ungefähr im Verhältniss 1 : 320, ist leicht löslich in heissem Aceton, Essigester, Eisessig, schwer löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Aether, unlöslich in Wasser oder Ligroin.

Durch Suspension in concentrirter Salzsäure wird ein farbloses, in Nadeln krystallisirendes, salzsaures Salz erhalten, welches sich aus concentrirter Salzsäure umkrystallisiren lässt, jedoch bei Berührung mit Wasser oder beim Trocknen in der Wärme rasch dissociirt.

Alkalien führen das Nitril über in

#### ( $\alpha$ )-Acetamino-( $\beta$ )-*p*-Nitrophenyl-Chinolin.

Zur Gewinnung dieses Chinolinderivates verfährt man am besten in der Weise, dass man zur Suspension von 1 Theil ( $\alpha$ )-*p*-Nitrophenyl-*o*-acetaminozimmtsäurenitril in 30 Theilen Alkohol 1.5 Theile 11-procentiger Natronlauge hinzufügt. Unter Rothfärbung tritt allmählich Lösung ein. Nach Zusatz von 3 Theilen Wasser und verdünnter Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaction krystallisirt das ( $\alpha$ )-Acetamino-( $\beta$ )-*p*-nitrophenylchinolin in farblosen, glänzenden Blättchen aus. Dieselben erscheinen unter dem Mikroskop als Aggregate meist sechsseitig begrenzter, dünner Platten, welche, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bei 219—220° (corr.) schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in verdünnter Salzsäure, in heissem

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 47, 343; diese Berichte 26, Ref. 374.

Eisessig, löslich in heissem Alkohol ungefähr im Verhältniss 1:50, schwer löslich in heissem Wasser, Essigester, Aceton, Benzol, Toluol, Chloroform, Aether, unlöslich in Ligroin.

0.1876 g Subst.: 0.4567 g CO<sub>2</sub>, 0.0735 g H<sub>2</sub>O.

0.2210 g Subst.: 25.8 ccm<sup>1</sup> N (17°, 774 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 66.4, H 4.2, N 13.6.

Gef. » 66.4, » 4.3, » 13.8.

( $\alpha$ )-Amino-( $\beta$ )-*p*-Nitrophenyl-Chinolin.

Arbeitet man in concentrirteren oder stärker alkalischen Lösungen, so erhält man meist neben dem oben besprochenen Acetylderivat noch das freie ( $\alpha$ )-Amino-( $\beta$ )-*p*-Nitrophenylchinolin. Die Trennung dieser Körper gelingt leicht durch Ausziehen mit verdünnter kalter Salzsäure, wobei nur das leicht lösliche salzsaure Salz der acetylrten Verbindung in Lösung geht.

Die Abspaltung der Acetylgruppe ist eine vollständige und man erhält ausschliesslich ( $\alpha$ )-Amino-( $\beta$ )-*p*-Nitrophenylchinolin, wenn ( $\alpha$ )-*p*-Nitrophenyl-*o*-Acetaminozimmtsäurenitril in alkoholischer Lösung in der Wärme mit 11-procentiger Natronlauge behandelt wird. Die Abspaltung der Acetylgruppe erfolgt auch durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure auf 100°.

Aus Alkohol krystallisirt das ( $\alpha$ )-Amino-( $\beta$ )-*p*-Nitrophenylchinolin in kleinen, derben, gelben Kryställchen, die meist die Form doppelseitig zugespitzter, flacher Stäbchen besitzen und deren Schmelzpunkt bei 258° (corr.) liegt.

0.1551 g Subst.: 0.3888 g CO, 0.0610 g H<sub>2</sub>O.

0.1378 g Subst.: 16.6 ccm<sup>1</sup> N (17°, 772 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.92, H 4.15, N 15.8.

Gef. » 68.30, » 4.36, » 15.9.

Die Löslichkeit der Substanz in heissem Alkohol ist annähernd 1:200, fast unlöslich ist sie in heissem Wasser oder Ligroin, ziemlich leicht löslich in der Wärme in den gebräuchlichen organischen Solventien.

Das in Wasser schwer lösliche Chloroplatinat krystallisirt in flachen, dünnen Nadeln, das Pikrat in haarfeinen Nadelchen, die bei ca. 270° sich zersetzen.

Hydrochlorat, Nitrat und Sulfat sind farblos und auch in der Wärme in verdünnten Säuren schwer löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt in biegsamen Nadeln, das salpetersaure in Blättchen, während das Sulfat beim Erkalten als Gallerte oder in amorphen Flocken ausfällt.

0.2076 g Subst.: 0.0997 g AgCl.

0.2424 g Subst.: 29.2 ccm<sup>1</sup> N (17°, 775 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> · HCl. Ber. Cl 11.7, N 13.9.

Gef. » 11.8, » 14.2.

Zur genaueren Charakterisirung wurde das Aminochinolin übergeführt in das ihm entsprechende

( $\beta$ )-*p*-Nitrophenyl-( $\alpha$ )-Carbostyryl.

Am besten gelingt dies in essigsaurer Lösung. 1 Theil ( $\alpha$ )-Amino-*p*-Nitrophenylchinolin, in 6 Theilen verdünnter Essigsäure gelöst, wird mit überschüssigem Natriumnitrit versetzt und auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Gasentwicklung erwärmt. Schon in der Hitze beginnt die Ausscheidung feiner, schwach gelb gefärbter Nadeln.

Dieselben schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol (Löslichkeit ungefähr 1 : 1000) bei 326° (corr.). Das ( $\beta$ )-*p*-Nitrophenyl-( $\alpha$ )-Carbostyryl ist in Ligroin unlöslich, in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln auch in der Wärme nur sehr schwer löslich.

0.1374 g Sbst.: 0.3400 g CO<sub>2</sub>, 0.0499 g H<sub>2</sub>O.

0.1296 g Sbst.: 11.6 ccm (19°, 775 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 67.67, H 3.76, N 10.52.

Gef. » 67.48, » 4.03, » 10.50.

Die Ausbeuten betragen bei sämmtlichen beschriebenen Reactionen über 60 pCt. der Theorie.

( $\alpha$ )-Amino-( $\beta$ )-Phenylchinolin.

Während in dem oben beschriebenen Falle die Bildung des Aminochinolins in 3 Phasen verläuft, konnten bei der gleichen Synthese des ( $\alpha$ )-Amino-( $\beta$ )-Phenylchinolins aus *o*-Acetylaminobenzaldehyd und Benzylcyanid trotz vielfach veränderter Versuchsbedingungen keine Zwischenproducte erhalten werden. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Condensation zum Zimmtsäurederivat nur in concentrirter und stärker alkalischer Lösung, als beim nitrirten Product stattfindet und deshalb offenbar durch Secundär-Wirkungen des Alkalies die Zwischenproducte wieder weiter verwandelt werden.

Die Lösung von 1.6 Theilen *o*-Acetaminobenzaldehyd und 1.1 Theilen Benzylcyanid in 25 Theilen Alkohol wird mit 8 ccm 10-procentiger Natriumalkoholatlösung versetzt und kurze Zeit zum Kochen erwärmt. Beim Erkalten und auf Zusatz von Wasser fällt beim Reiben mit dem Glasstab das ( $\alpha$ )-Amino-( $\beta$ )-Phenylchinolin in farblosen Nadelchen aus. In der Kälte geht die gleiche Reaction von statten, jedoch langsamer und unvollständiger.

Die Substanz besitzt einen an Isonitril erinnernden Geruch, krystallisirt aus Alkohol in flachen, spiessförmigen, bei 155—156° (corr.) schmelzenden Krystallen und siedet nahezu unzersetzt bei gewöhnlichem Druck oberhalb 360°. Sie ist leicht löslich in warmem

Alkohol, kaltem Aceton, Essigester, Benzol, Toluol, Chloroform, Eisessig, Aether, schwer löslich in Ligroin oder heissem Wasser.

0.1181 g Sbst.: 0.3551 g CO<sub>2</sub>, 0.0573 g H<sub>2</sub>O.

0.1172 g Sbst.: 12.7 ccm N (15°, 752 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.81, H 5.45, N 12.72.

Gef. » 82.00, » 5.39, » 12.55.

Das Chloroplatinat krystallisirt aus verdünnter salzsaurer Lösung in flachen verzweigten Nadeln, das Pikrat aus viel Alkohol in feinen Nadeln, die bei 234° schmelzen. Das salpetersaure und schwefelsaure Salz krystallisiren in dünnen biegsamen Nadeln, das Hydrochlorat ist sehr leicht löslich.

Die Ueberführung in

#### (p)-Phenyl-(α)-Carbostyryl

gelingt auch hier am besten in essigsaurer Lösung.

0.8 Theile Phenylaminochinolin werden in 20 Theilen Wasser gelöst und nach Zugabe von 12 Theilen 6-procentiger Natriumnitritlösung bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten krystallisiren farblose Nadelchen aus, welche bei 235° (corr.) schmelzen. In Alkohol sind dieselben ungefähr im Verhältniss 1:60 löslich, leicht löslich in warmem Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform, schwer löslich in Benzol, Toluol, Ligroin, Aether, und nahezu unlöslich in Wasser.

0.1243 g Sbst.: 0.3692 g CO<sub>2</sub>, 0.0574 g H<sub>2</sub>O.

0.1819 g Sbst.: 9.8 ccm N (15°, 763 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO. Ber. C 81.4, H 5.0, N 6.33.

Gef. » 81.0, » 5.1, » 6.34.

Die gleiche Substanz wurde auch noch auf anderem Wege erhalten. Erhitzt man berechnete Mengen von o-Aminobenzaldehyd mit bei 130° getrocknetem phenylessigsaurem Natrium ca. 5 Stunden auf dem Wasserbade mit Essigsäureanhydrid unter Zugabe von etwas Chlorzink, so erhält man, nachdem das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Wasser zerstört ist, eine in Nadeln krystallisirende, bei 235° (corr.) schmelzende Substanz. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Phenylcarbostyrils, mit welchem es sich auch bei genauerer Untersuchung identisch zeigte.

0.1400 g Sbst.: 0.4163 g CO<sub>2</sub>, 0.0682 g H<sub>2</sub>O.

0.1318 g Sbst.: 7.2 ccm N (17°, 763 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO. Ber. C 81.4, H 5.0, N 6.33.

Gef. » 81.1, » 5.4, » 6.36.

Das zur Umlagerung in α-Aminochinolin geeignete o-Acetaminosimmsäurenitril konnte nicht durch Condensation von o-Acetaminobenzaldehyd mit Acetonitril erhalten werden. Dagegen liess es sich durch Reduction des aus o-Nitrosimmsäure dargestellten o-Nitrosimmsäurenitrils gewinnen.

*o*-Nitrozimmtsäureamid.

50 g *o*-Nitrozimmtsäure werden nach der Vorschrift von E. Fischer und Kurzel<sup>1)</sup> in kleinen Portionen abwechselnd mit Phosphorpentachlorid in 50 ccm Phosphoroxychlorid in der Weise eingetragen, dass erst nach erfolgter Lösung der Zusatz der betreffenden Substanz wieder erneuert wird. Die Masse erwärmt sich dabei schwach und es resultirt eine rothbraun gefärbte Lösung. Nach Abdestilliren des Phosphoroxychlorids im Vacuum hinterbleibt ein bald krystallinisch erstarrendes, rothes Oel, welches mit 300 ccm trockenem Benzol aufgenommen wird. Leitet man in diese Lösung einen lebhaften Strom trocknen Ammoniakgases, so fällt neben Chlorammonium das bisher unbekannte *o*-Nitrozimmtsäureamid in fast farblosen Krystallen nieder. Die auf dem Filter gesammelte Masse wird in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Amid in farblosen, flachen Nadeln aus, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser (Löslichkeit annähernd 1:100) gereinigt, bei 185° (corr.) schmelzen.

Aus 50 g Säure wurden 38 g Amid erhalten. Dasselbe ist leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer löslich in Toluol, Benzol, Essigester, Chloroform, Aether, unlöslich in Ligroin.

0.1372 g Sbst.: 0.2801 g CO<sub>2</sub>, 0.0538 g H<sub>2</sub>O.

0.1785 g Sbst.: 22.7 ccm N, (18°, 769 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 56.24, H 4.16, N 14.58.

Gef. » 55.67, » 4.35, » 14.79.

*o*-Nitrozimmtsäurenitril.

Aus dem Amid lässt sich das Nitril nach der Methode von Michaelis und Siebert<sup>2)</sup> sowohl durch Erwärmen mit Thionylchlorid wie durch Destillation mit Phosphorpentoxyd gewinnen. Letztere Darstellungsweise ist jedoch des reineren Endproductes wegen vorzuziehen.

I. Darstellung mittels Thionylchlorid.

5 g *o*-Nitrozimmtsäureamid werden in 250 ccm trockenem Toluol suspendirt und nach Zugabe von 3 ccm Thionylchlorid am Rückflusskühler mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr zum Sieden erwärmt, bis die Gasentwicklung beendet und alles Amid in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird von dem gebildeten Harz abfiltrirt, und das Benzol im Vacuum verdampft. Es hinterbleibt ein gelbliches, bald krystallisirendes Oel, das sich jedoch nur schwer durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder Wasser reinigen lässt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 34.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 274, 312.

## II. Darstellung durch Destillation mit Phosphorpentoxyd.

Gleiche Mengen *o*-Nitrozimmtsäureamid und Phosphorpentoxyd werden in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage innig gemischt und unter Evacuiren im Oelbade langsam auf 210° erhitzt. Bei ca. 130° beginnt die Masse zu reagiren, indem sie sich bräunt und schliesslich zu einer kohligen Masse zusammensintert. Bei 7—8 mm Druck geht die Hauptmenge des gebildeten Nitrils bei 194—196° als rasch in der Vorlage erstarrendes, fast farbloses Oel über. Sobald das Thermometer im Innern des Gefässes unter 190° sinkt, ist die Destillation fast vollkommen beendet und es können nur noch geringe Mengen durch Erhitzen über freier Flamme gewonnen werden.

Die Ausbeute beträgt 65—70 pCt. der Theorie. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser (Löslichkeit ungefähr 1:460) erhält man die Substanz völlig rein. Dieselbe schmilzt bei 92° (corr.) und krystallisirt in farblosen, feinen Nadeln, die schon beim Trocknen an der Luft ihren Glanz verlieren.

Das Nitril ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer löslich nur in kaltem Ligroin.

0.1584 g Sbst.: 0.3594 g CO<sub>2</sub>, 0.0516 g H<sub>2</sub>O.

0.2663 g Sbst.: 35.6 ccm N (14°, 776 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 62.06, H 3.4, N 16.09.

Gef. » 61.88, » 3.6, » 16.06.

### *o*-Aminozimmtsäurenitril.

8.5 g *o*-Nitrozimmtsäurenitril werden in 120 ccm Alkohol gelöst und unter gelindem Erwärmen durch Zugabe von 11 g Zinn und 50 ccm concentrirter Salzsäure reducirt. Nachdem im Vacuum der Alkohol verdampft ist, krystallisirt das Zinndoppelsalz aus, welches auf Zusatz von Wasser in Lösung geht. Die event. von noch unverändertem Ausgangsproduct abfiltrirte Lösung wird mit starker Natronlauge übersättigt, bis das ausgefallene Zinn wieder in Lösung geht, was äusserlich leicht an dem Farbumschlag von Citronengelb in Eigelb erkannt werden kann.

Die durch Umkrystallisiren aus Wasser (Löslichkeit ungefähr 1:125) gereinigte Substanz schmilzt bei 134—135° (corr.) und besteht aus dünnen, schwach gelb gefärbten Blättchen, welche in der Wärme langsam sublimiren und ebenso wie die alkoholische und ätherische Lösung eine gelbgrüne Fluorescenz besitzen.

0.1340 g Sbst.: 0.3677 g CO<sub>2</sub>, 0.0708 g H<sub>2</sub>O.

0.1563 g Sbst.: 25.5 ccm N (16°, 772 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 75.00, H 5.50, N 19.44.

Gef. » 74.83, » 5.87, » 19.33.

In Aceton, Essigester, Chloroform, Aether, heissem Alkohol, Benzol, Toluol ist das Amid leicht löslich, schwer löslich in Ligroin.



Das in Alkohol schwer lösliche, in rhombischen Tafelchen krystallisirende Pikrat schmilzt bei 192—193° (corr.). Das Chloroplatinat besteht aus charakteristischen, federartig verfilzten Nadelchen. Das Hydrochlorat und Nitrat krystallisiren in langen Spiessen, das Sulfat in länglichen Tafeln. Von diesen Salzen ist das Sulfat am leichtesten, das Nitrat am schwersten in verdünnten Säuren löslich.

Durch salpetrige Säure wird ein dunkelrothes, stark nach Zimmt riechendes, in verdünnter Natronlauge lösliches Oel erhalten. Aus der alkalischen Lösung scheidet Kohlensäure röthliche Flocken ab.

#### *o*-Acetaminozimmtsäurenitril.

*o*-Aminozimmtsäure wird mit der 4—5-fachen Menge Essigsäureanhydrid übergossen und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Zuerst tritt Lösung ein, und beim Abkühlen erfolgt die Ausscheidung feiner, farbloser Nadeln. Der Ueberschuss an Essigsäureanhydrid wird entweder durch wiederholtes Auswaschen mit Benzol und Ligroin, oder durch Versetzen mit Wasser und Neutralisiren mit Soda entfernt und die Acetylverbindung durch Umkrystallisiren aus Toluol (Löslichkeit ca. 1 : 40) gereinigt.

0.1575 g Sbst.: 0.4096 g CO<sub>2</sub>, 0.0788 g H<sub>2</sub>O.

0.1593 g Sbst.: 21.4 ccm N (16°, 737 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.96, H 5.36, N 15.05.

Gef. » 70.92, » 5.56, » 15.17.

Die Ausbeute beträgt 95 pCt. der Theorie. Die Substanz schmilzt bei 172—174° (corr.) und sublimirt in dünnen, farblosen Nadeln. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aceton, Essigäther, Eisessig, Chloroform, Aether, schwer löslich in Benzol, Toluol, fast unlöslich in Ligroin.

#### ( $\alpha$ )-Aminochinolin.

Sowohl aus dem nicht acetylierten, wie aus dem acetylierten Zimmtsäurenitril lässt sich durch Einwirkung von Alkalien ( $\alpha$ )-Aminochinolin gewinnen. Die Ringschliessung erfolgt in glatter Weise, wenn man eines dieser beiden Producte mit ca. 50-facher Menge 10-procentigen Natriumalkoholats 3 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Nach Zusatz von Wasser wird der Alkohol verjagt, und aus der wässrigen Lösung scheidet sich beim Abkühlen das ( $\alpha$ )-Aminochinolin anfangs als milchige Trübung, sodann aber in prächtigen, glänzenden Schuppen aus. Die Ausbeute beträgt 85 pCt. der Theorie.

0.1281 g Sbst.: 0.3475 g CO<sub>2</sub>, 0.0670 H<sub>2</sub>O.

0.1436 g Sbst.: 24.5 ccm N (17°, 749 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 75.00, H 5.5, N 19.44.

Gef. » 74.76, » 5.81, » 19.50.

Im Gegensatz zu den Angaben Ephraim's<sup>1)</sup> stellt das ( $\alpha$ )-Aminochinolin eine aus Wasser sehr gut krystallisirende Substanz dar, es ist sublimirbar und schmilzt bei 129° (corr.). Ephraim giebt den Schmelzpunkt 114° an. Es scheint jedoch, dass Ephraim ein unreines Product und auch dieses nur in geringer Menge in Händen hatte; denn in seiner Abhandlung finden sich als einzige analytischen Angaben nur eine Stickstoffbestimmung des Pikrates, sowie eine Platinbestimmung des Chloroplatinats. Durch eine Wiederholung der Ephraim'schen Versuche fand ich meine Beobachtung über das Verhalten und den Schmelzpunkt des ( $\alpha$ )-Aminochinolins bestätigt. Dasselbe ist in Wasser löslich im Verhältniss 1:50 und kann aus den wässrigen Mutterlaugen, welche noch ca. 1 pCt. Aminochinolin enthalten, durch concentrirte Natronlauge krystallinisch gefällt werden. In Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Essigester und Chloroform ist es leicht löslich, schwer löslich in kaltem Benzol, Toluol und Ligroin. Das Hydrochlorat ist in Wasser sehr leicht löslich; das Nitrat krystallisirt bei längerem Stehen der schwach salpetersauren Lösung in Nadeln, das in kalter verdünnter Schwefelsäure schwer lösliche Sulfat in flachen Spiessen. Das Chloroplatinat stellt vielfach verzweigte Nadelchen dar, das Pikrat, schwer löslich in Alkohol, flache Stäbchen, welche bei 250–253° (corr.) sich zersetzen.

---

## 218. A. Klages und Paul Allendorff: Doppelverbindungen aromatischer Ketone mit Orthophosphorsäure.

(Eingegangen am 14. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Gelegentlich von Versuchen, aus dem Methylphenylcarbinol Wasser abzuspalten, machten wir die Beobachtung, dass ein solcher, vermeintlich reiner Alkohol mit syrupöser Phosphorsäure Krystalle lieferte. Dieselben wurden analysirt und zeigten einen Phosphorgehalt, der annähernd auf die Formel eines sauren Phosphorsäureesters stimmte. Die erhaltene Substanzmenge war jedoch nur sehr klein und gestattete zunächst keine weitere Untersuchung. Wir stellten daher eine grössere Menge Carbinol aus Acetophenon her und behandelten dasselbe mit Phosphorsäure. Wir erhielten keine Spur der Krystalle, dagegen trat schon in der Kälte Abspaltung von Wasser und Bildung von Styrol ein, das sich leicht durch seinen Siedepunkt erkennen liess. Ein Theil des Styrols wurde bei dieser Reaction sofort zu Metastyrol polymerisirt.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte **24**, 2819.