

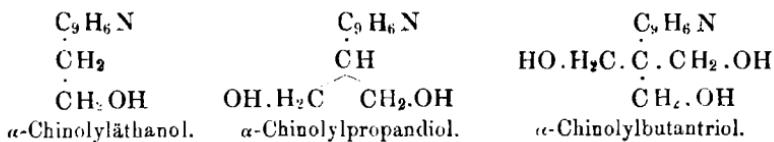
29. **Wilhelm Koenigs:** Ueber Condensationsproducte
des Formaldehyds mit Chinaldin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie
der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. Januar.)

Vor Kurzem¹⁾ berichtete ich über zwei Verbindungen, welche durch längeres Erwärmen von Lepidin mit Formaldehyd-Lösung neben einander entstehen, indem ein und zwei Moleküle des Aldehyds mit einem Molekül der Base zusammentreten zu γ -Chinolyläthanol (Lepidinalkin), $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, und γ -Chinolylpropandiol, $C_9H_6N \cdot C_3H_5(OH)_2$. Aus dem α -Methylchinolin oder Chinaldin hat Methner²⁾ 1894 in Ladenburg's Laboratorium durch Erwärmen mit Formaldehyd-Lösung das Chinaldinalkin gewonnen. Ausser dieser Verbindung konnte ich aber nun auch mit Leichtigkeit ein Condensationsproduct des Chinaldins mit zwei und sogar eins mit drei Molekülen Formaldehyd erhalten, das α -Chinolylpropandiol und das α -Chinolylbutantriol, $C_9H_6N \cdot C_3H_5(OH)_3$. Diese beiden neuen Basen enthalten ebenso wie die Verbindungen des Formaldehyds mit Lepidin nur eine einzige Seitenkette, wie die Oxydation derselben zu Chinaldinsäure beweist. Die Kohlenstoffkette ist wahrscheinlich keine normale, sondern eine verzweigte. Denn die sauerstofffreie Base $C_9H_6N \cdot C_3H_7$, welche durch Reduction des α -Chinolylpropandiols mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht, ist identisch mit dem von Doeber³⁾ aus der α -Isopropylcinchoninsäure dargestellten α -Isopropylchinolin.

Man hat also folgende Stufenfolge von Condensationsproducten des Formaldehyds mit Chinaldin, welche höchst wahrscheinlich die durch diese Formeln ausgedrückte Constitution besitzen:



In der Methylgruppe des Chinaldins liesse sich demnach ein Wasserstoffatom nach dem andern durch »Methylol« ($CH_2 \cdot OH$) ersetzen. Die leichte Vertretbarkeit der Wasserstoffatome in reactionsfähigen Methylgruppen durch Methylol ist bekanntlich von Tollens⁴⁾ bei Einwirkung von Formaldehyd auf Acetaldehyd und Aceton, und

¹⁾ Diese Berichte 31, 2364.

²⁾ ibid. 27, 2689.

³⁾ Ann. d. Chem. 242, 279.

⁴⁾ Tollens und Wigand, Ann. d. Chem. 265, 317 und Apel und Tollens, ibid. 289, 46.

von L. Henry¹⁾ beim Nitromethan beobachtet worden. In all diesen Fällen wurden aber sofort die sämmtlichen drei Wasserstoffatome des Methyls durch Methylol ersetzt. Zwischenstufen, welche den Verbindungen von ein und zwei Molekülen Formaldehyd mit Chinaldin entsprechen, sind weder beim Nitromethan noch beim Acetaldehyd oder Aceton bekannt.

Das Lepidinalkin konnte ich durch Erwärmen mit Formaldehyd-Lösung in das schon neulich von mir beschriebene γ -Chinolylpropandiol überführen. Dagegen wollte es merkwürdiger Weise nicht gelingen, diese letztere Base mit einem weiteren Molekül Formaldehyd zu dem gesuchten γ -Chinolylbutantriol zu condensiren. Wahrscheinlich leitet sich auch das γ -Chinolylpropandiol von dem Isopropyl- und nicht vom Normalpropyl-Chinolin ab.

Die Condensationsprodukte des Chinaldins und Lepidins mit Formaldehyd werden, wie das Beispiel des α - und γ -Chinolylpropandiols zeigt, durch Jodwasserstoff und Phosphor sehr glatt zu den entsprechenden sauerstofffreien Basen reducirt. Auf diesem Wege werden sich namentlich das γ -Aethyl- und γ -Isopropyl-Chinolin am leichtesten gewinnen lassen, während für die α -Isomeren die Doebner'sche Synthese wohl die bequemere ist.

Das α -Chinolyläthanol, $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, ist bereits unter dem Namen Chinaldinalkin von Methner (I. c.) beschrieben worden, dessen Angaben ich im Wesentlichen bestätigen kann. Nur fand ich den Schmelzpunkt um etwa 10° höher und ferner muss ich bemerken, dass auch, wenn man genau nach Methner's Vorschrift arbeitet, doch immer neben dem Chinaldinalkin, welches das Hauptprodukt bildet, gleichzeitig die Diformaldehyd-Verbindung des Chinaldins auftritt. Die erstere Base lässt sich von der letzteren aünähernd trennen durch die grössere Löslichkeit in feuchtem Aether. Zur völligen Reinigung bedarf es aber wiederholten Umkristallisirens aus Essigester. Sehr rein gewinnt man das Chinaldinalkin auch aus seinem Platindoppelsalz, welches bedeutend schwerer löslich ist, als das des gleichzeitig gebildeten α -Chinolylpropandiols.

Zur Darstellung des α -Chinolyläthans verfährt man am besten folgendermaassen. Man erwärmt 20 g reines Chinaldin, 18 g 40-prozentige Formaldehyd-Lösung und 20 ccm 50-prozentigen Alkohol 14 Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbade, setzt darauf Wasser und verdünnte Salzsäure hinzu, schüttelt die saure Lösung 3—4 Mal mit Aether aus, übersättigt dann mit Soda und extrahirt wiederum mit Aether. Der Aetherrückstand wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen zur Entfernung des unveränderten Chinaldins, die

¹⁾ Compt. rend. 121, 210—213.

mit Wasserdampf nicht flüchtige Base wird in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, auf welchem sich vorwiegend das beigemengte und in trockenem Aether sehr schwer lösliche Chinolylpropandiol abscheidet. Nach Abdestilliren des Aethers wird die zurückbleibende Base aus Essigester umkristallisiert, bis sie den Schmelzpunkt 104—105° zeigt; sie krystallisiert in farblosen, sechsseitigen Täfelchen.

Das Pikrat krystallisiert aus Wasser in gelben Nadelchen, welche bei 165° unter Zersetzung schmelzen. Das Hydrochloraurat, glänzende, gelbe Schuppen, schmolz nicht scharf bei 132—135°. Das aus heißer, verdünnter Salzsäure umkristallisierte Platindoppelsalz, gelbrothe, schwer lösliche Täfelchen, scheint kein Krystallwasser zu enthalten; es schmilzt bei 210° unter Zersetzung.

Dasselbe wurde zur Analyse bei 100—110° getrocknet.

0.2819 g Sbst.: 0.0721 g Pt.

$(C_{11}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.73. Gef. Pt 25.57.

Die aus dem Platinsalz abgeschiedene und aus Benzol umkristallisierte Base schmolz bei 104—105°. Sie wurde bei 80—90° getrocknet und gab folgende Zahlen:

0.2205 g Sbst.: 0.6179 g CO_2 , 0.1317 g H_2O .

$C_{11}H_{11}NO$. Ber. C 76.30, H 6.36.

Gef. » 76.42, » 6.64.

α -Chinolylpropandiol, $C_9H_8N \cdot C_3H_5(OH)_2$.

10 g reines Chinoldin werden mit 10 g 40-procentiger Formaldehyd-Lösung im Einschmelzrohr 40 Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Der Rohrinhalt wird nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure zunächst wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, dann mit Soda übersättigt und wiederum 3—4 Mal mit Aether geschüttelt. Der grössere Theil des gebildeten Condensationsproductes bleibt dabei ungelöst und wird allmählich fest. Nach wiederholtem Umkristallisiren aus Essigester bleibt der Schmelzpunkt der Base constant bei 116—117°. Farblose, schöne Prismen ohne Krystallwasser. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0.1940 g Sbst.: 0.5083 g CO_2 , 0.1156 g H_2O .

$C_{12}H_{13}NO_2$. Ber. C 70.93, H 6.40.

Gef. » 71.45, » 6.62.

Der zu hohe Kohlenstoffgehalt lässt darauf schliessen, dass der Base noch immer eine geringe Menge des Chinolyläthanols beigemengt war.

Das α -Chinolylpropandiol krystallisiert aus heißem Wasser in langen Prismen. Auch aus sehr concentrirter, alkoholischer Lösung krystallisiert dasselbe sehr schön, durch Aether wird es aus derselben

ausgefällt. Leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Methylal, Aceton, Chloroform, wird es ziemlich schwer aufgenommen von kaltem Essigester und Benzol, sehr schwer von Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Die meisten Salze sind leicht löslich in Wasser. Das salzaure Salz fällt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether kry stallinisch aus und zerfliesst an der Luft. Das Nitrat krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadelchen. Die aus demselben abgeschiedene und aus Essigester umkrystallisierte Base schmolz wiederum bei 116–117°. Das Pikrat krystallisiert aus Wasser in gelben Nadelchen vom Schmp. 146–147°, welchen auch das aus Sprit umkrystallisierte Salz zeigt. Die aus dem umkrystallisierten Pikrat in Freiheit gesetzte und aus Essigester umkrystallisierte Base schmolz wieder bei ca. 117°. Das saure weinsaure und oxalsare Salz sind in Wasser und in Alkohol leicht löslich; ersteres krystallisiert aus Alkohol in weissen Warzen.

Das Hydrochloraurat fällt zuerst ölig aus, verwandelt sich aber bald in längliche Täfelchen. Das Platinsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert in gelbrothen Nadeln mit 2 Molekülen Wasser.

0.2070 g Sbst. verloren bei 130–135°; 0.0097 g an Gewicht.

0.2221 g Sbst. verloren bei 130–135°; 0.0101 g an Gewicht.

0.1973 g Sbst. bei 130–135° getrocknet, hinterliess: 0.0474 g Pt.

0.2120 g Sbst. bei 130–135° getrocknet, hinterliess: 0.0510 g Pt.

$(C_{12}H_{13}NO_2)_2H_2PtCl_6 + 2 H_2O$. Ber. H_2O 4.23. Gef. H_2O 4.68, 4.55.

$(C_{12}H_{13}NO_2)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.84. Gef. Pt 24.02, 24.06.

Das lufttrockne Platinsalz schmilzt im Trockenschrank bei ca. 90°, nach dem Trocknen bei 130° aber erst bei 155–160° unter Zersetzung. Das zu Analyse II angewandte Präparat rührte von einer andern Darstellung her und war durch nochmaliges Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure gereinigt worden.

Das α -Chinolylpropandiol wird von verdünnter, schwefelsaurer Chromsäure-Lösung im kochenden Wasserbad rasch angegriffen, und nach dem Erkalten krystallisiren gelbe Wärzchen aus, wahrscheinlich das Chinaldinsäure-Chromat. Durch mehrstündigem Erwärmen mit reiner, concentrirter Salpetersäure im Wasserbad wurde die Base zu Chinaldinsäure oxydiert, welche durch ihren Schmelzpunkt und das Verhalten ihrer Salze identifizirt wurde.

Zur Ueberführung in α -Propylchinolin wurden je 0.8 g α -Chinolylpropandiol mit 0.5 g amorpchem Phosphor und 12 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) 8–9 Stunden im Einschmelzrohr auf 150–160° erhitzt. Die erkalteten Röhren öffneten sich beim Aufblasen unter starkem Druck. In der braungefärbten Lösung war Perjodid ausgeschieden. Der mit Wasser verdünnte Rohrinhalt wurde

mit Bisulfit versetzt und darauf mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess nach dem Abdestilliren ein nach Chinaldin riechendes Oel, welches der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurde. Die übergehende ölige Base erwies sich als jodfrei; sie gab in schwefelsaurer Lösung weder mit Eisencblorid noch mit Bichromat Dunkelfärbung, enthielt demnach keine Tetrahydroverbindung. Dem Destillat wurde die Base durch Aether entzogen, durch Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure wurde sie in das Pikrat übergeführt, welches aus Sprit in gelben, flachen, breiten Nadeln krystallisierte. Nach zweimaligem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt des Pikratis constant bei 155—157°. Die Ausbeute an einmal umkrystallisiertem Pikrat betrug etwa 2 g aus 1.6 g Chinolylpropandiol. Durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure und wiederholtes Extrahiren der Pikrinsäure mit Aether wurde das gereinigte Pikrat in das salzaure Salz verwandelt. Dasselbe wird aus absolut-alkoholischer Lösung durch Aether zunächst harzig gefällt, wird aber bald fest und krystallinisch; es zerfliesst an der Luft.

Das Goldsalz scheidet sich zuerst harzig aus, wird aber nach kurzer Zeit krystallinisch und schmilzt lufttrocken bei 124—126°. Die Platindoppelverbindung krystallisiert aus heißer, verdünnter Salzsäure in orangerothen, langen Nadeln mit zwei Molekülen Kry stallwasser (gefunden 4.80 pCt. Gewichtsverlust statt 4.57 pCt.). Nach dem Trocknen bei 130—140° schmolz dasselbe bei ca. 194° unter Zersetzung.

0.2249 g lufttrocknes Salz verlor bei 130—140° 0.0108 g an Gewicht. 0.2141 g Subst. bei 130—140° getrocknet, hinterliess 0.0557 g Pt.

$(C_{12}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.87. Gef. Pt 26.01.

Zum Vergleich wurde das α -Isopropylchinolin¹⁾ aus α -Isopropylcinchoninsäure dargestellt. Der Schmelzpunkt dieser Säure, welche sowohl aus Sprit wie aus Wasser umkrystallisiert wurde, blieb constant bei 155° (uncorrig.), wurde also um etwa 9° höher gefunden, als ihn Doebner angibt. Die Säure wurde nun mit der vierfachen Menge Kalk gemischt erhitzt und die so gewonnene Base durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und in das Pikrat übergeführt.

Das dreimal aus Sprit umkrystallisierte Pikrat stimmte in Aussehen, Löslichkeit und Schmelzpunkt (154—155°) nahezu vollständig überein mit dem entsprechenen Salz der aus α -Chinolylpropandiol gewonnenen Base. Dieselbe Uebereinstimmung zeigten auch die anderen Salze. Aus dem zerfliesslichen salzauren Salz wurde das Hydrochloraurat dargestellt, welches zunächst harzig ausfiel, bald krystallinisch wurde und aus heißer, verdünnter Salzsäure in Nadeln

¹⁾ Doebner, Ann. d. Chem. 242, 274.

(Schmp. ca. 123°) krystallisierte. Das Platinsalz des α -Isopropylchinolins wurde in orangerothen Nadelchen erhalten, die nach dem Trocknen gleichzeitig mit dem Salz anderer Provenienz bei 195° unter Zersetzung schmolzen. Dieselben enthielten zwei Moleküle Krystallwasser (4.67 pCt. Gewichtsverlust bei 120–130° statt 4.57 pCt.). Zum Ueberfluss wurde dasselbe noch analysirt, nachdem es bei 120–130° getrocknet war.

0.2245 g Sbst.: 0.0581 g Pt.

$(C_{12}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.87. Gef. Pt 25.88.

Die Identität der durch Reduction von α -Chinolylpropandiol gewonnenen Base mit α -Isopropylchinolin kann demnach als erwiesen gelten.

α -Chinolylbutantriol, $C_9H_6N \cdot C_4H_6(OH)_3$.

4 g α -Chinolylpropandiol wurden mit 8 ccm 4%-prozentiger Formaldehyd-Lösung im Einschmelzrohr 40 Stunden im Wasserbad erhitzt. Den Rohrinhalt verdampft man in einer Schale auf dem Wasserbad zur Trockne, löst den Rückstand in heißem Wasser, filtrirt die heiße Lösung von etwas dunklem Harz und krystallisiert die beim Erkalten auskrystallisierte Base aus Essigester um. Zur Analyse wurde dieselbe zweimal aus Essigester und einmal aus Benzol umkrystallisiert und bei 100° getrocknet. Sie schmolz bei 143°.

0.2066 g Sbst.: 0.5090 g CO_2 , 0.1230 g H_2O .

$C_{13}H_{15}NO_3$. Ber. C 66.95, H 6.44.

Gef. > 67.19, - 6.61.

Die Ausbeute betrug etwa 2.5 g aus 4 g Chinolylpropandiol. Das α -Chinolylbutantriol ist leicht löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol und Chloroform, etwas schwerer in Essigester, schwer löslich in Benzol und in Aether.

Das salzaure Salz fällt aus absolut alkoholischer Lösung durch Aether zunächst harzig, wird aber bald krystallinisch und schmilzt bei 143–146°.

0.2066 g Salz bei 100–110° getrocknet: 0.1181 g $AgCl$.

$C_{13}H_{15}NO_3 \cdot HCl$. Ber. Cl 13.17. Gef. Cl 13.02.

Das Platinsalz ist leicht löslich. Das Goldsalz fällt zuerst harzig aus, wird aber bald schön krystallinisch. Nochmals aus heißer, verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Goldchlorid umkrystallisiert, scheidet es sich beim Erkalten in glänzenden, gelben Blättchen aus, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten (gefunden 3.87 pCt. Gewichtsverlust bei 120–130° statt 3.14 pCt.). Lufttrocken schmilzt dasselbe bei 86°, nach dem Trocknen bei 110° aber bei 122–123°.

0.2195 g Sbst. bei 120–130° getrocknet: 0.0756 g Au.

$C_{13}H_{15}NO_3 \cdot H_2AuCl_4$. Ber. Au 34.37. Gef. Au 34.44.

Zur Oxydation wurden 0.2 g α -Chinolylbutantriol mit 3 ccm reiner Salpetersäure im Wasserbad 8—9 Stunden erhitzt, bis eine Probe mit überschüssigem, verdünntem Ammoniak keine Trübung mehr gab. Dann wurde zur Trockne verdampft, der krystallinische, schwach gelbliche Rückstand in heissem Wasser gelöst, von wenig Harz filtrirt, mit Ammoniak übersättigt und nach Verjagen des überschüssigen Ammoniaks mit Bleiacetat versetzt. Der austallende Niederschlag wurde gut ausgewaschen und unter heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelblei schied nach dem Einengen und Erkalten in reichlicher Menge Nadeln von Chinaldinsäure aus. Dieselbe schmolz, auf dem Wasserbad getrocknet, bei 156°. Bei stärkerem Erhitzen spaltete sich dieselbe in Kohlensäure und Chinolin, welches durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und durch Ueberführung in das Pikrat (Schmp. 202°) identificirt wurde.

Auffallender Weise giebt das α -Chinolylbutantriol bei sechsstündigem Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Einschmelzrohr auf 150—160° nicht das erwartete Tertiärbutylechinolin, sondern dasselbe α -Isopropylechinolin, welches auch aus dem α -Chinolylpropandiol entstanden war. Die durch Reduction gewonnene Base wurde durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren ihres Pikrats (Schmp. 155—157°) gereinigt. Auch das Platinsalz stimmte in Schmelzpunkt, Eigenschaften und Krystallwassergehalt überein mit dem des α -Isopropylechinolins. 0.1764 g lufttrocknes Platinsalz verlor 0.0085 g bei 110°, also 4.82 pCt. an Gewicht (berechnet für 2 Mol. Wasser 4.57 pCt.).

0.1679 g Salz bei 110° getrocknet: 0.0435 g Pt.

$(C_{12}H_{13}N_3)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.87. Gef. Pt 25.90.

Ausser dem Isopropylechinolin war noch eine jodhaltige Base entstanden, welche, aus Methylalkohol krystallisiert, bei 132—134° schmolz und ein in Alkohol schwer lösliches, gelbes Jodhydrat lieferte. Erhitzt man α -Chinolylbutantriol mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Einschmelzrohr auf ca. 135°, so entstehen wieder andere jodhaltige Producte, welche noch nicht genauer untersucht sind. Nach siebenstündigem Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.5) und amorphem Phosphor konnte das α -Chinolylbutantriol zum grössten Theil unverändert wiedergewonnen werden; es hatte sich dabei nur eine geringe Menge eines Jodhydrins gebildet.

Der so leicht erfolgende Uebergang von α -Chinolylbutantriol in α -Isopropylechinolin erweckt den Verdacht, dass die erstere Base am Ende weiter nichts sei als α -Chinolylpropandiol, welches ein Molekül Formaldehyd in krystallwasserähnlicher Bindung¹⁾ enthält. Wenn

¹⁾ Vergl. Manasse, diese Berichte 27, 2411.

man α -Chinolylbutantriol im Reagirrohr erhitzt, so tritt allerdings Formaldehyd-Geruch auf, aber dasselbe ist auch der Fall bei dem neulich von mir beschriebenen γ -Chinolylpropandiol, in welchem sich die Gegenwart zweier Hydroxyle durch die Darstellung der beiden Jodhydrine nachweisen liess. Uebrigens ist es auch wenig wahrscheinlich, dass dieses die Stelle von Krystallwasser vertretende Molekül Formaldehyd auch in die Zusammensetzung des krystallirten salzsäuren und Gold-Salzes eingehen sollte.

Ferner sprechen folgende Beobachtungen gegen die Annahme eines krystallwasserähnlich gebundenen Moleküls Formaldehyd im α -Chinolylbutantriol. Eine Lösung der Base in verdünnter Essigsäure reagirt bei kurzem Erwärmen im Wasserbad nicht mit essigsaurem Phenylhydrazin, mit welchem Reagens selbst stark verdünnte Formaldehydlösungen sehr rasch eine bedeutende Fällung geben. Erst nach einstündigem Erwärmen gab das Chinaldinderivat eine Trübung und schied allmäglich etwas dunkles Harz ab. Beim Kochen des α -Chinolylbutantriois mit mässig concentrirter Salzsäure und etwas Phloroglucin — dem von Tollen¹⁾ empfohlenen empfindlichen Reagens auf Formaldehyd — tritt Gelbfärbung ein, aber die Lösung scheidet nichts aus. Nach längerem Erwärmen mit verdünnter Natronlauge oder mit starkem Ammoniak konnte das α -Chinolylbutantriol unverändert wieder gewonnen werden. Leider wollte die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltene Acetylverbindung nicht krystallisiren und gab auch keine krystallirten Salze. Von der ursprünglichen Base unterscheidet sie sich durch ihre grosse Löslichkeit in Aether. Durch Verseifen der harzigen Acetylverbindung mittels verdünnter Schwefelsäure wurde das krystallisierte α -Chinolylbutantriol (Schmp. 143°) regenerirt. Die Versuche zum Nachweis dreier Hydroxyle in dieser Base werden fortgesetzt. Derselbe ist um so mehr erwünscht, weil das Lepidin kein Triformaldehyd-Condensationsproduct bildet.

Das γ -Chinolylpropandiol konnte nach 40-stündigem Erwärmen mit der doppelten Menge 40-prozentiger Formaldehydlösung im Einschmelzrohr bei 100° sowie auch bei 10-stündigem Erhitzen auf 140° unverändert wieder gewonnen werden. Im letzteren Falle hatte sich etwas Harz gebildet, welches sich in salzsaurer Lösung intensiv grün färbte. Die Bildung einer dem α -Chinolylbutantriol entsprechenden Triformaldehydverbindung des Lepidins liess sich also bisher nicht verwirklichen, während die Condensation mit ein und zwei Molekülen Formaldehyd beim Lepidin ebenso leicht erfolgt wie beim Chinaldin. Vielleicht sind es räumliche Hindernisse, welche der Bildung des γ -Chinolylbutantriois entgegenstehen. Von diesem Gesichtspunkt aus,

¹⁾ Ann. d. Chem. 299, 317.

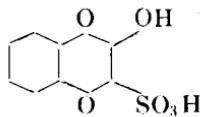
würde es von Interesse sein, zu prüfen, ob nicht das γ -Picolin befähigt ist, sich mit drei Molekülen Formaldehyd zu condensiren. Ferner soll versucht werden, gemischte Condensationsproducte darzustellen, in welchen ein Wasserstoffatom der Methylgruppe des Chinaldins oder Lepidins durch Methylol, ein zweites durch ein anderes Radical ersetzt ist.

Hr. Carl Bernhart hat mich bei den vorstehend beschriebenen Versuchen wiederum in energischster und dankenswerthestter Weise unterstützt.

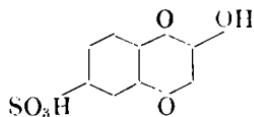
30. Franz Gaess: Ueber Darstellung und Eigenschaften einer Oxynaphthochinonsulfosäure aus Naphtolgelb S und die dabei entstehenden Zwischenprodukte.

(Eingegangen am 23. Januar.)

Bis vor Kurzem war die von Graebe dargestellte die einzige bekannte Oxynaphthochinonsulfosäure¹); man nimmt für sie die Constitution



an²). Einer Ende 1897 von der Actiengesellschaft für Anilin-Fabrication durch Sulfuriren von β -Oxy- α -naphthochinon dargestellten β -Oxy- α -naphthochinonsulfosäure wird dieselbe Constitutionsformel zuerkannt³). Die Darstellung einer anderen β -Oxy- α -naphthochinonsulfosäure, welcher die Constitution



zugeschrieben wird, bildet den Gegenstand einer Patentanmeldung derselben Firma⁴).

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung einer neuen Oxynaphthochinonsulfosäure diente mir das leicht zugängliche Naphtolgelb S, dessen Ueberführbarkeit in Diaminonaphthol- bzw. Aminonaphthochinon-imid-Sulfosäure schon von Lanterbach⁵) gezeigt wurde.

¹) Beilstein, Handb., 3. Aufl., Bd. 3, S. 388.

²) Reverdin und Fulda, Naphtalinderivate, I. Theil, Taf. 30.

³) D. R.-P. No. 99759, Chem. Industrie 21, 533.

⁴) Patentanmeldung A No. 5483/12.

⁵) Diese Berichte 14, 2029.