

Bei Verwendung von 1 Theil Brom auf 1 Theil Hexose erhielt ich bei Darstellung der Gluconsäure¹⁾ aus 100 g Glucose im besten Falle 75 g gluconsaures Calcium und bei Darstellung der Galactonsäure²⁾, wobei ich die Einwirkung des Broms jedoch auf 12 Stunden ausdehnte, aus 100 g Milchzucker 49.5 g galactonsaures Cadmium — Ausbeuten, die mit den von mir nach den früheren Vorschriften erzielten ziemlich übereinstimmen.

358. Karl Garzaroni-Thurniackh:
Zur Bildung der α -Alkylchinolin- γ -carbonsäuren.

(Eingegangen am 7. August.)

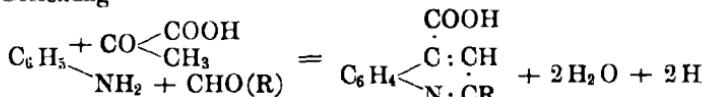
In einer Untersuchung »Ueber die Einwirkung von Benzyliden-anilin auf Brenztraubensäure und ihren Aethylester³⁾ habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung der vorerwähnten Componenten bei gewöhnlicher Temperatur stets die Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O^4)$, daneben aber, bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel, auch die Verbindung $C_{16}H_{13}NO_5^5)$ entstehen kann.

Die Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O$ ist zuerst von Doebner⁴⁾ erhalten worden, als er Anilin, in Aether gelöst, auf eine ätherische Lösung eines Gemisches von Benzaldehyd und Brenztraubensäure bei gewöhnlicher Temperatur einwirken liess.

Wird nach Doebner die Reaction in alkoholischer Lösung und bei 100° vorgenommen, so entsteht hauptsächlich α -Phenylchinolin- γ -carbonsäure, stets aber auch die Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O$.

Der Unterschied im Verlaufe der Reaction dürfte darin zu suchen sein, dass die Brenztraubensäure bzw. die aus ihr zuerst entstehende Säure in der alkoholischen Lösung eine Ionenspaltung erfährt, während dies in der Aether- oder gar in der Benzol-Lösung nicht oder nur zum geringsten Theile der Fall sein dürfte.

Die Bildung der α -Alkylchinolin- γ -carbonsäuren wird meist durch die Gleichung



ausgedrückt, eine Gleichung, welche nur scheinbar einen Einblick in den Mechanismus der Reaction gewährt.

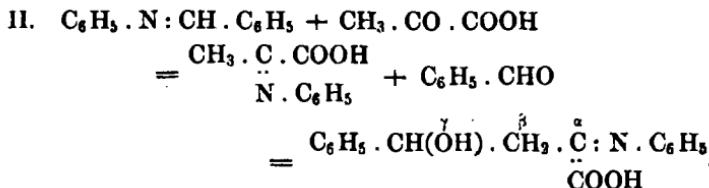
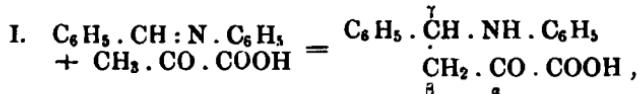
¹⁾ Kiliani, diese Berichte 17, 1296. ²⁾ Kiliani, diese Berichte 18, 1551.

³⁾ Sitzungsberichte der k. k. Akad. d. Wiss. in Wien; mathem.-naturw. Classe, Bd. CVIII, Abth. IIb, H. 214, 1899.

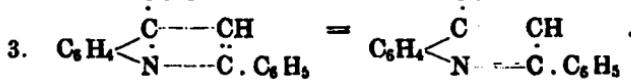
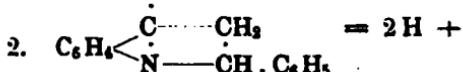
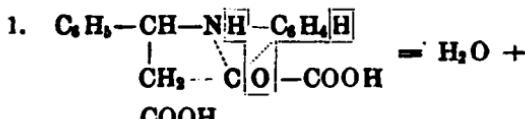
⁴⁾ Doebner, Ann. d. Chem. 242, 290.

⁵⁾ Schiff und Bertini, diese Berichte 30, 601.

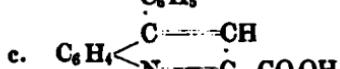
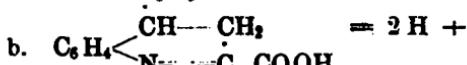
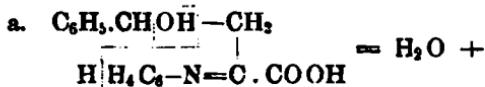
Wie von mir a. a. O. dargethan worden ist, kann man sich die Reaction zwischen Brenztraubensäure und Benzylidenanilin so vorstellen, dass zuerst entweder eine α -Keto- γ -anilidophenylbuttersäure (I) oder eine α -Anilphenyl- γ -oxybuttersäure (II) entsteht, wie es folgende Gleichungen andeuten:



Die nach Gleichung I entstandene Verbindung könnte nun im Sinne des folgenden Schemas Wasser abspalten und in eine α -Phenyldihydrochinolin- γ -carbonsäure übergehen, die unter Abgabe von 2 Atomen Wasserstoff und eventl. Bindungswechsel die α -Phenylchinolin- γ -carbonsäure liefern würde.



In ähnlicher Weise könnte aus der α -Anilphenyl- γ -oxybuttersäure eine Phenylchinolincarbonsäure entstehen, in der sich aber die Carboxylgruppe zum Stickstoff in der α -Stellung befinden müsste.



Um diese Frage zu entscheiden, wurden äquimolekulare Mengen von Brenztraubensäure und Benzylidenanilin in einem vielfachen Gewichte absoluten Alkohols gelöst und in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben durch mehrere Stunden zum gelinden Kochen erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich dunkelrothbraun, und nach einiger Zeit fand eine Ausscheidung von Krystallen statt, deren Menge jedoch mit der Zeit wieder abnahm.

Die schliesslich hinterbliebenen Krystalle wurden von der Flüssigkeit abfiltrirt, mit verdünntem Alkohol gewaschen, mit Natriumcarbonatlösung digerirt und nach dem vollständigen Auswaschen mit Wasser aus kochendem Alkohol umkristallisiert. Sie bildeten seiden-glänzende Nadeln, welche bei 225° schmolzen und auch sonst ganz das Verhalten der von Doebner zuerst beschriebenen Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O$ zeigten. Die bei der Reaction erhaltene Flüssigkeit, aus der sich die oben erwähnten Krystalle ausgeschieden hatten, wurde im Wasserbade eingedampft, wobei sich bräunlich gefärbte Nadeln abschieden, deren Menge während des Erkaltens noch zunahm. Aus der Mutterlauge wurden nur mehr kleine Mengen dieser Substanz gewonnen, dieselbe enthielt hauptsächlich einen dunkelbraun gefärbten, amorphen Körper, der vorläufig nicht weiter untersucht wurde.

Die Krystalle wurden in Sodalösung aufgenommen, von einem geringen Rückstande durch Filtration getrennt, durch Salzsäure gefällt und nach dem Entfärben mit Thierkohle wiederholt aus Alkohol umkristallisiert.

Die auf diese Weise erhaltenen, schwach gelblich gefärbten, nadelförmigen Krystalle schmolzen bei 208°. In kaltem Wasser fast unlöslich, lösten sie sich leicht in heissem Alkohol und in Aether.

0.206 g Sbst.: 0.5819 g CO_3 , 0.0896 g H_2O .

$C_{16}H_{11}NO_2$. Ber. C 77.11, H 4.41.

Gef. » 77.04, » 4.83.

Durch Auflösung der Krystalle in heisser rauchender Salzsäure und Fällen dieser Lösung mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure wurde ein orangerother Niederschlag erhalten, der durch Umkristallisiren aus salzsäurehaltigem Alkohol gereinigt wurde.

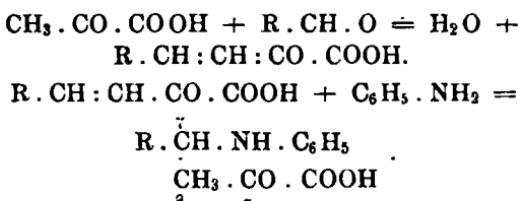
Die so erhaltenen Krystalle bildeten 3—4 mm lange, dünne, orange Nadeln, welche in Wasser fast unlöslich sind und bei 228° unter Zersetzung zu schmelzen beginnen.

0.2673 g Sbst.: 0.0565 g Pt.

$(C_{16}H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.45. Gef. Pt 21.13.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, ist die Säure identisch mit der von Doebner erhaltenen α -Phenylchinolin- γ -carbonsäure und es erfolgt daher ihre Bildung entsprechend den Gleichungen 1, 2, 3 (Seite 2275).

Bei der Synthese der α -Alkylinolin- γ -carbonsäuren nach Doebner wirkt Anilin bezw. ein Homologes allmählich auf das Gemisch der Brenztraubensäure mit dem Aldehyd ein. Da auch Aldehyde der Fettreihe zur Reaction benutzt werden können, so ist es nicht wahrscheinlich, dass sich hierbei zuerst eine Verbindung vom Typus $C_6H_5 \cdot N : CHR$ bildet, vielmehr dürfte durch den Zusatz des Anilins eine Condensation zwischen Aldehyd und Brenztraubensäure bewirkt werden und der entstandene Körper Anilin addiren im Sinne des folgenden Formelbildes:



Dadurch würde also eine α -Keto- γ -anilidoalkylbuttersäure entstehen, welche in der auf Seite 2275 erörterten Weise in eine α -Alkylchinolin- γ -carbonsäure übergehen könnte.

Es ist selbstverständlich, dass auch die Chinaldinsynthesen von Doebner und v. Miller in analoger Weise erklärt werden können.

Prag, im Juli 1899.

359. Karl Garzaroni-Thurnlackh: Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf Benzylidenanilin.

(Eingegangen am 7. August.)

Lässt man Lösungen von Benzylidenanilin und Acetylchlorid in Aether, welche äquimolekulare Mengen der beiden Stoffe enthalten, bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelb gefärbtes, krystallinisches Pulver ab. Die Ausscheidung vermehrt sich noch im Laufe von 24 Stunden.

Saugt man dann die feste Substanz von der Lösung ab und concentriert diese, so erhält man neue Mengen des Reactionsproduktes.

Dieses wurde nach wiederholtem Waschen mit Aether im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und zu einer Chlorbestimmung benutzt.

0.2571 g Sbst.: 0.04143 g Cl = 16.11 pCt. Cl.

0.3777 g Substanz derselben Darstellung, welche aber noch einige Tage über Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure getrocknet worden war, enthielt 0.06248 g Cl = 16.54 pCt.

Da ein Additionsproduct, $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot C_6H_5 + CH_3 \cdot COCl$, 13,68 pCt. Cl enthalten musste, so war der untersuchte Körper wahrscheinlich