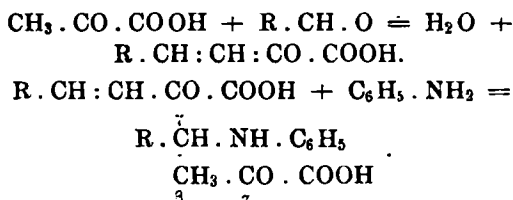


Bei der Synthese der α -Alkylchinolin- γ -carbonsäuren nach Doebner wirkt Anilin bzw. ein Homologes allmählich auf das Gemisch der Brenztraubensäure mit dem Aldehyd ein. Da auch Aldehyde der Fettreihe zur Reaction benützt werden können, so ist es nicht wahrscheinlich, dass sich hierbei zuerst eine Verbindung 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 Garzarolli-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 concentrirt diese, so erhält man neue Mengen des Reactionsproductes.

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 wahrschein-

lich mit einer geringen Menge salzsauren Anilins verunreinigt, das auch als einziges Zersetzungsproduct zurückbleibt¹⁾, wenn man ihn in heisses Wasser einträgt und die Lösung zur Trockne eindampft. Hierbei kann man auch anfangs die Abscheidung von Oeltröpfchen beobachten, die sich jedoch mit den Wasserdämpfen verflüchtigen und diesen den Geruch des Benzaldehyds mittheilen.

Da die Versuche, das Reactionsproduct durch Umkrystallisation zu reinigen, bis jetzt erfolglos waren, so wurde versucht, aus den Zersetzungsproducten desselben seine Natur zu ergründen. Zu diesem Behufe wurde die Substanz in überschüssigem Alkohol gelöst und diese Lösung unter Anwendung eines Rückflusskühlers 2—3 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten.

Die Lösung, welche anfangs fast farblos war, nahm dabei eine röthliche Färbung an.

Beim Concentriren derselben schieden sich weisse Blättchen ab, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und durch wiederholte Krystallisation aus Wasser gereinigt wurden.

Die aus der wässrigen Lösung erhaltenen Krystalle bildeten sehr dünne, glasglänzende Täfelchen, schmolzen bei 112° und liessen sich unzersetzt verflüchtigen. Sie lösten sich auch in Alkohol und Aether.

0.1576 g Sbst.: 14.7 ccm N (20.9°, 744.6 mm).

$C_6H_5 \cdot NH \cdot COCH_3$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.44.

Die untersuchte Verbindung war somit Acetanilid, was auch durch ihr Verhalten gegen die gebräuchlichen Reagentien bestätigt wurde.

Die Mutterlauge, welche neben Acetanilid noch die anderen Zersetzungsproducte des gelben Körpers enthielt, wurde mit viel Wasser versetzt, wodurch sie sich trübte.

In einem kleinen Theile dieser Lösung wurde die Gegenwart von HCl nachgewiesen. Der Rest wurde mit einer Auflösung von Phenylhydrazin in Essigsäure und mit Natriumacetat versetzt, und der entstandene Niederschlag nach dem Absaugen und Auswaschen aus Weingeist umkrystallisirt. Man erhielt lange, farblose Nadeln, welche bei 153° schmelzen. Beim Verreiben derselben mit kalter, concentrirter Schwefelsäure lösten sie sich und die Flüssigkeit roch stark nach Benzaldehyd. In der Mutterlauge war demnach neben Chlorwasserstoffsäure auch Benzaldehyd enthalten, und diese beiden Körper sowie Acetanilid bilden die Spaltungsproducte der untersuchten Substanz.

In ganz ähnlicher Weise wie das Acetylchlorid wirkt auch Benzoylchlorid auf Benzylidenanilin ein, nur ist der anfänglich

¹⁾ Neben einer ganz geringen Menge eines in Wasser unlöslichen braunen Harzes.

gebildete, ebenfalls gelb gefärbte Körper viel zersetzlicher, als die vorher beschriebene Verbindung; auf eine Reindarstellung desselben musste daher vorläufig ebenfalls verzichtet werden.

Erwärmt man das Additionsproduct von Benzoylchlorid und Benzylidenanilin kurze Zeit mit wenig Alkohol, so scheiden sich weisse Blättchen ab, während die Flüssigkeit eine schmutziggblauviolette Färbung annimmt. In der von den Krystallen befreiten Mutterlauge liessen sich Salzsäure und Benzaldehyd, letzterer in Form von Benzalphenylhydrazon, dessen Schmelzpunkt bei 153° lag, nachweisen.

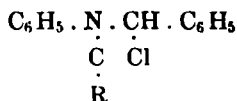
Die Krystalle müssen mehrfach umkrystallisirt werden, da sie eine kleine Menge eines rothen Farbstoffes hartnäckig zurückhalten. Im reinen Zustande stellen sie kleine, seidenglänzende Blättchen dar, die bei 161° schmelzen, in heissem Alkohol sehr leicht, in Aether schwerer und in Wasser unlöslich sind.

0.2393 g Subst.: 15.55 ccm N (22.9° , 747.3 mm).

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO C_6H_5$. Ber. N 7.11. Gef. N 7.20.

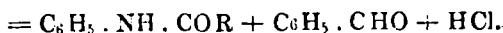
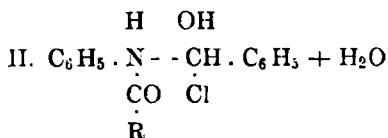
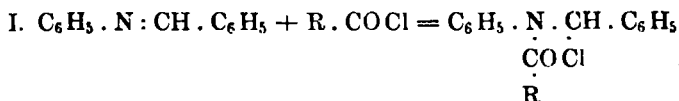
Wie aus den angegebenen Eigenschaften und dieser Analyse hervorgeht, ist die erhaltene Substanz Phenylbenzamid.

Da sich die durch Einwirkung von Säurechloriden auf Benzylidenanilin gewonnenen Additionsproducte durch Kochen mit Alkohol (96-proc.) in Säureanilide, Benzaldehyd und Chlorwasserstoffsäure zerlegen lassen, so muss diesen Additionsproducten die Formel



zukommen.

Bildung und Spaltung dieser Verbindungen können durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Prag, im Juli 1899.