

0.1726 g Sbst.: 0.0620 g Pt. — 0.1657 g Sbst.: 0.0592 g Pt. — 0.1726 g Sbst.: 0.2987 g BaSO<sub>4</sub>.

Nach Werner würde sich unter der Annahme, dass sämmtliche 6 Coordinationsstellen des Platins besetzt sind, die Constitutionsformel  $(Pt \leq_{en_2} SCN_2)(SCN)_2$  ergeben.

\* Ber. Pt 35.59, S 23.43.

Gef. » 35.82, » 23.72.

Kaliumplatinrhodanür, welches durch Umsetzung von Kaliumplatinchlorür mit Rhodankalium in grossen, rothen, vierseitigen Säulen krystallisiert erhalten wurde, ergab bei der analogen Behandlung mit Aethylendiamin sofort eine fast quantitative Fällung eines orangegelben, krystallinischen Niederschlags, welcher beim Trocknen an der Luft citronengelb wurde. Er ist in Wasser und verdünnten Säuren ebenfalls unlöslich; nur Königswasser löst leicht mit hellgelber Farbe. Schmp. 177°.

0.4045 g Sbst.: 0.1821 g Pt. — 0.2973 g Sbst.: 0.1334 g Pt. — 0.4045 g Sbst.: 0.4460 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2973 g Sbst.: 0.3215 g BaSO<sub>4</sub>.

Mithin ist die Formel der Verbindung (Pt-2en)(SCN)<sub>2</sub>, wenn man 4 als die Coordinationszahl des zweiwerthigen Platins annimmt.

(Pt en<sub>2</sub>)(SCN)<sub>2</sub>. Ber. Pt 45.24, S 14.84.

Gef. » 14.95, » 15.22.

Die gleiche Verbindung wurde auch durch Zusatz von 1 Mol.-Gew. Aethylendiamin zu Kaliumplatinrhodanür erhalten, als diese Lösung erhitzt wurde. Andere Additionsverbindungen, welche sich von den Rhodaniden des Platins ableiten, darzustellen, gelang bisher nicht.

Berlin N, Chemisches Institut, Chausseestr. 2e.

#### 294. B. Mulert: Ueber $\beta$ -Aethyl-cinchoninsäure und $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -äthyl-cinchoninsäure.

(Eingegangen am 5. Mai 1906.)

Wie H. Hübner in seiner Veröffentlichung über  $\beta$ -Phenylcinchoninsäure<sup>1)</sup> erwähnt, habe ich im technologischen Institut der Universität Berlin die Darstellung und das Verhalten von  $\beta$ -Aethyl-cinchoninsäure und  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -äthyl-cinchoninsäure näher untersucht und möchte kurz die Ergebnisse der Arbeit angeben.

Ornstein<sup>2)</sup> hatte bei den Estern und Amiden der  $\beta$ -Methyl- und  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methyl-Cinchoninsäure eine grosse Beständigkeit verseifenden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 982 [1906].

<sup>2)</sup> Inaugural-Dissertation, Berlin 1904.

Mitteln gegenüber gefunden, die sich in gleicher Weise bei den entsprechenden, unten näher zu beschreibenden Aethyl-Verbindungen wiederfand. Diese Behinderung entspricht der V. Meyer'schen Theorie, da die substituierte Carboxylgruppe an ein Ringkohlenstoffatom gebunden ist, dessen orthoständige Nachbarn Substituenten tragen (den Benzolkern des Chinolinringes einerseits, das Alkyl andererseits). Da aber die Säuren dieser Reihe auch basischen, die den Oxsäuren zu Grunde liegenden homologen Oxychinoline andererseits phenolartigen Charakter zeigen, so war die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass die Verseifung auch durch die specifischen Eigenthümlichkeiten des Cinchoninsäure- und  $\alpha$ -Oxycinchoninsäure-Complexes im Sinne der E. Fischer'schen<sup>1)</sup> Anschauungen beeinflusst würde. Deshalb wurden die entsprechenden Derivate dieser Säuren auf ihr Verhalten beim Kochen mit 12-prozentiger Kalilauge und 20-prozentiger Salzsäure untersucht. Es wurde aber festgestellt, dass diese Verbindungen durch die erwähnten Reagentien glatt verseift werden, sodass eine Einwirkung des Cinchoninsäure- und  $\alpha$ -Oxycinchoninsäure-Complexes auf die Verseifung nicht besteht, die Letztere also lediglich im Sinne der V. Meyer'schen Regel durch sterische Behinderung erschwert wird<sup>2)</sup>. Die für diese Untersuchungen neu hergesellten Verbindungen sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

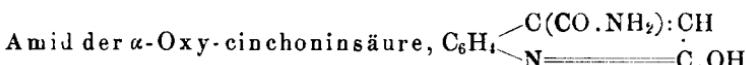
Methylester der  $\alpha$ -Oxy-cinchoninsäure,



Die methylalkoholische Lösung von  $\alpha$ -Oxycinchoninsäure wird unter Eiskühlung mit Salzsäure gesättigt. Beim Verdünnen der Lösung scheidet sich der Ester ab. Von freier Säure wird er mit Sodalösung getrennt. Umkristallisiert wird aus verdünntem Alkohol. Schmp. 245°.

0.1755 g Sbst.: 10.60 ccm N (24°, 750 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$ . Ber. N 6.91. Gef. N 6.94.



Der Ester setzt sich mit wässrigem Ammoniak schon in der Kälte zum Amid um, das nach der Reinigung mit Alkohol und Sodalösung aus Eisessig unter Zusatz von Wasser umkristallisiert wird. Schmp. 357—358°. Ausbeute 55—60 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2366 [1898].

<sup>2)</sup> Näheres siehe B. Mulert, Inaugural-Dissertation, Berlin 1906.

0.1209 g Sbst.: 15.6 ccm N (27°, 762 mm.)

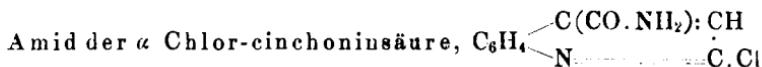
$C_{10}H_5N_2O_2$ . Ber. N 14.92. Gef. 14.72.



1 Theil  $\alpha$ -Oxycinchoninsäure wird mit 3 Theilen Thionylchlorid im Rohr 5 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids an der Luftpumpe wird im Soxhlet mit Ligroin extrahiert und das Lösungsmittel im Vacuum vorsichtig verdampft. Das Chlorid hinterbleibt analyseinrein. Schmp. 89—90°. Ausbeute 80 pCt. Das Chlorid ist sehr beständig gegen kaltes Wasser.

0.1904 g Sbst.: 0.2416 g AgCl nach Carius.

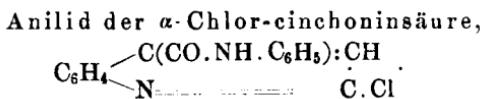
$C_{10}H_5NOCl_2$ . Ber. Cl 31.38. Gef. Cl 31.38.



In die Ligroinlösung des Chlorids wird trocknes Ammoniak eingeleitet, mit Wasser der entstandene Salmiak entfernt und mit verdünntem Alkohol umkristallisiert. Prismenförmige Nadeln vom Schmp. 234—235°. Bei weiterem Erhitzen wird die Substanz wieder fest und schmilzt zum zweiten Mal bei 276—278°. Unlöslich in Benzol und Wasser, schwer löslich in Chloroform, leicht löslich in Alkohol.

0.1822 g Sbst.: 20.8 ccm N (20°, 751 mm). — 0.1759 g Sbst.: 20.2 ccm N (21°, 752 mm). — 0.2081 g Sbst.: 0.1500 g AgCl nach Carius.

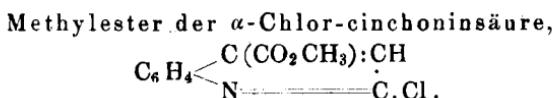
$C_{10}H_7N_2OCl$ . Ber. N 13.60, Cl 17.16.  
Gef. » 13.14, 13.20, » 17.82.



Das Anilid scheidet sich auf Zusatz von etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Anilin zu 1 Mol.-Gew. Chlorid in Ligroinlösung ab. Nach dem Reinigen mit verdünnter Salzsäure wird es aus heissem Alkohol umkristallisiert. Stäbchenförmige Nadeln vom Schmp. 202°.

0.1991 g Sbst.: 16.8 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{16}H_{12}N_2C_2$ . Ber. N 9.93. Gef. N 9.77.



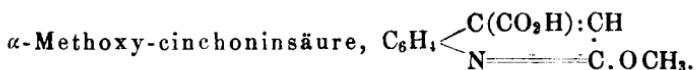
Das Chlorid wird vorsichtig in stark mit Eis gekühlten Methylalkohol eingetragen, aus dem sich der Ester nach kurzer Zeit in Nadeln abscheidet. Das alkoholische Filtrat liefert beim Verdampfen im Va-

euum bei 35° neue Mengen Ester. Umkristallisiert wird aus Aceton unter Zusatz von Wasser. Schmp. 89—90°.

0.3008 g Sbst.: 0.1948 g AgCl nach Carius.

$C_{11}H_9NO_3$ . Ber. Cl 16.00. Gef. Cl 16.01.

Wird bei höherer Temperatur gearbeitet, so entsteht leicht der Methylester der  $\alpha$ -Oxycinchoninsäure, der, dank seiner Unlöslichkeit in Ligroin, von dem Ester der  $\alpha$ -Chlorcinchoninsäure leicht getrennt werden kann.



1 g  $\alpha$ -Chlorcinchoninsäure wird  $1/2$  Stunde mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol gekocht, dann der Alkohol verjagt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Säure durch Neutralisation abgeschieden. Aus wenig heissem Benzol kristallisiert sie in Form weisser Nadeln vom Schmp. 178—179°. Bei weiterem Erhitzen wird die Substanz wieder fest und schmilzt von neuem bei 245—255°, da eine Umlagerung in den Methylester der  $\alpha$ -Oxycinchoninsäure eingetreten ist, in gleicher Weise, wie es bei der  $\alpha$ -Aethoxy-cinchoninsäure<sup>1)</sup> beobachtet worden ist.

0.1845 g Sbst.: 0.4405 g CO<sub>2</sub>, 0.0714 g H<sub>2</sub>O.

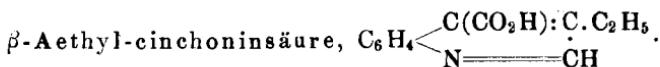
$C_{11}H_9NO_3$ . Ber. C 64.99, H 4.46.

Gef. » 65.11, » 4.34.

**Methylester.** Der Ester entsteht beim Behandeln der methylalkoholischen Säurelösung mit Salzsäuregas. Aus Alkohol kristallisiert er bei Zusatz von Wasser in Form von Nadeln mit dem Schmp. 71° aus.

0.2893 g Sbst.: 16.4 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{12}H_{11}NO_3$ . Ber. N 6.47. Gef. N 6.52.



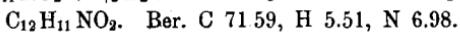
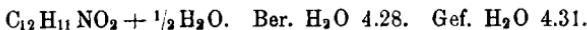
Die Säure liess sich durch Condensation von Isatin und Butyraldoxim nach dem Verfahren von W. Pfitzinger<sup>2)</sup> erhalten, und zwar wurden 10 g Isatin in 80 g einer 40—50-proc. Kalilauge gelöst und mit 3.7 g Butyraldoxim 1—2 Tage erwärmt. Tritt keine Ausscheidung ein, so wird festes Kaliumhydroxyd zugegeben. Das abgesaugte Kaliumsalz wird in wenig Wasser gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure die freie Säure abgeschieden. Sie wird aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkristallisiert. Schmp. 222°. Sie ist in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Wasser,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2154 [1885].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 66, 263.

Chloroform und Aceton schwer löslich, in Ligroin unlöslich. Aus Wasser krystallisiert sie mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser.

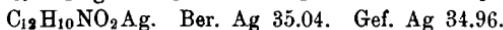
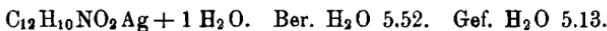
0.4638 g Sbst. verlor 0.0200 g H<sub>2</sub>O bei 110°. — 0.1970 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.5158 g CO<sub>2</sub>, 0.0953 g H<sub>2</sub>O. — 0.1931 g Sbst. (bei 110° getr.): 11.3 ccm N (19°, 771 mm).



Natriumsalz. Die Säure wird in überschüssiger Sodalösung gelöst und zur Trockne gedampft. Mit absolutem Alkohol wird das Natriumsalz extrahirt.

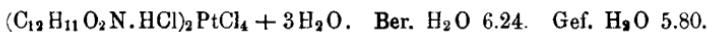
Silbersalz. Aus wässriger Lösung der Alkalosalze fällt salpetersaures Silber das Silbersalz, das aus viel Wasser in Form kleiner, weißer Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisiert. In Säuren und Ammoniak ist es leicht löslich.

0.3939 g Sbst. verlor 0.0202 g H<sub>2</sub>O bei 110°. — 0.2260 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.0790 g AgCl beim Glühen.

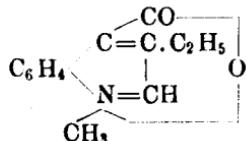


Platindoppelsalz. Die Säure wird in 1 Theil rauchender Schwefelsäure und 1 Theil Wasser gelöst und Platinchlorid zugesetzt. Umkrystallisiert wird aus Salzsäure.

0.3051 g Sbst. verlor 0.0177 g H<sub>2</sub>O bei 110°. — 0.2868 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.0694 g Pt beim Glühen.



### Methylbetaïn der $\beta$ -Aethyl-cinchoninsäure,



Das Silbersalz wird in Methylalkohol suspendiert und mit der berechneten Menge Jodmethyl 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Eindampfen der Lösung werden die harzigen Anteile mit Aceton entfernt und das Betaïn aus Alkohol unter Zusatz von etwas Aether oder Aceton umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 261°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Zeigt den eigentümlich bitteren Geschmack der Betaïne. Die wässrige Lösung färbt sich beim Erwärmen mit Eisenchlorid roth.

0.2442 g Sbst.: 0.6509 g CO<sub>2</sub>, 0.1282 g H<sub>2</sub>O. — 0.2026 g Sbst.: 11.6 ccm N (24°, 765 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 72.52, H 6.09, N 6.53.  
Gef. » 72.69, » 5.87, » 6.62.

**Chlorid der  $\beta$ -Aethyl-cinchoninsäure,**



Thionylchlorid wirkt auf  $\beta$  Aethylcinchoninsäure schon in der Kälte ein. Es tritt sofort Lösung ein. Die gelben Krystalle, die nach dem Entfernen des Thionylchlorids hinterbleiben, werden in Chloroform gelöst. Auf Zusatz von Ligroin fällt zuerst ein gelbes Oel aus, dann scheidet sich das salzaure Chlorid in Form von feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 174—175° ab. Das freie Chlorid konnte nicht erhalten werden.

0.1993 g Sbst.: 0.2226 g AgCl nach Carius.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>NOCl.HCl. Ber. Cl 27.71. Gef. Cl 27.62.

**Amid.** Das Amid wird durch Einleiten von trocknem Ammoniak in die Chloroformlösung des salzauren Chlorids und Entfernen des Salmiaks durch wenig Wasser erhalten. Sowohl der wässrige Auszug, wie die Chloroformlösung enthalten noch bedeutende Mengen Amid. Es krystallisiert aus Wasser in Form von breiten Nadeln vom Schmp. 220—221°. Leicht löslich in heissem Wasser, heissem Benzol, Aceton und Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, Chloroform und kaltem Benzol, unlöslich in Ligroin.

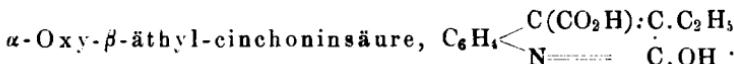
0.1334 g Sbst.: 15.8 ccm N (18°, 758 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. N 14.03. Gef. N 13.86.

**Methylester.** Salzaures Säurechlorid wird mit Methylalkohol 2 Stunden gekocht. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird alkalisch gemacht und ausgeäthert. Das aus dem Aether gewonnene braune Oel scheidet im Exsiccator sechsseitige Prismen ab. Durch Aufstreichen auf Tbon, Lösen in Aether, Filtriren und Abdunsten wird gereinigt. Schmp. 37—38°. In allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich<sup>1)</sup>.

0.2437 g Sbst.: 0.6470 g CO<sub>2</sub>, 0.1294 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 72.52, H 6.09.  
Gef. » 72.41, » 5.94.



Es gelang nicht, diese Säure durch Schmelzen der  $\beta$ -Aethylcinchoninsäure mit Kali herzustellen. Deshalb wurde sie nach der Me-

<sup>1)</sup> Die näheren Angaben über die Verseifungsversuche von Ester und Amid siehe Inauguraldissertation 1906.

thode von Camps<sup>1)</sup>) aus Isatin und Buttersäureanhydrid gewonnen. Von dem aus diesen beiden Körpern erhaltenen Butyrylisatin werden 4.8 g mit einer Lösung von 2.5 g Aetznatron in 150 ccm Wasser eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten und Ansäuern wird aus dem gewonnenen Product das Isatin mit wenig Aceton entfernt. Umkrystallisiert wird aus Wasser. Feine weisse Nadeln vom Schmp. 285°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leichter in Aceton und Alkohol, unlöslich in Ligroin, Benzol und Chloroform.

0.2405 g Sbst.: 0.5838 g CO<sub>2</sub>, 0.1083 g H<sub>2</sub>O. — 0.2579 g Sbst.: 14.6 ccm N (26°, 758 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 66.36, H 5.11, N 6.47.

Gef. » 66.20, • 5.04, » 6.45.

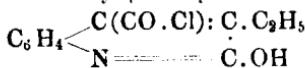
Das Natriumsalz wird gewonnen durch Eindampfen der Säure in überschüssiger Sodalösung und Extrahiren mit absolutem Alkohol. Weisse Nadeln.

Das Silbersalz, erhalten durch Fällen einer Lösung des Alkalosalzes mit Silbernitrat, krystallisiert aus viel Wasser in Form rhombischer Prismen. Leicht löslich in Ammoniak und Säuren.

0.2731 g Sbst.: 0.0899 g Ag beim Glühen.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>3</sub>Ag. Ber. Ag 33.31. Gef. Ag 32.92.

### Chlorid der $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -äthyl-cinchoninsäure,



Die Säure wird mit der dreifachen Menge Thionychlorid 15 Minuten lang gekocht. Der Abdampfrückstand wird zuerst mit wenig Aceton zur Entfernung der Verunreinigungen kalt behandelt und dann mit Chloroform extrahiert. Beim Concentriren der Chloroformlösung im Vacuum erhält man das Chlorid analysenrein in Form von breiten, weissen Tafeln vom Schmp. 194—195°.

0.1862 g Sbst.: 0.1144 g AgCl nach Carius.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>3</sub>Cl. Ber. Cl 15.05. Gef. Cl 15.19.

**Methylester.** Das Säurechlorid wird mit Methylalkohol 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Verdünnen scheidet sich der Ester ab, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Schmp. 160°. Er löst sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroin.

0.2194 g Sbst.: 0.5429 g CO<sub>2</sub>, 0.1129 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 67.50, H 5.67.

Gef. » 67.49, » 5.76.

Derselbe Ester entsteht bei dem Behandeln des Silbersalzes der  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -äthylcinchoninsäure mit Jodmethyl. Gleichzeitig wird stets

<sup>1)</sup> Archiv d. Pharm. 237, 688.

hierbei eine grössere Menge der freien Säure zurückgebildet, welche von dem Ester durch Sodalösung getrennt wurde.

**Amid.** Gut gereinigtes Säurechlorid wird in Chloroformlösung mit Ammoniakgas behandelt. Durch sorgfältiges Auswaschen mit Wasser erhält man das Amid oft schon analysenrein. Aus stark verdünnter alkoholischer Lösung lässt es sich umkristallisiren. Schmp. 30 $^{\circ}$  – 305 $^{\circ}$ . In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich.

0.1958 g Sbst.: 22.0 ccm N (27 $^{\circ}$ , 761 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 13.00. Gef. N 12.80.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

---

**295. Arthur Michael:**  
**Zur Constitution des Tribenzoylenbenzols.**

(Eingegangen am 11. Mai 1906.)

Die Constitution dieses zuerst von Gabriel und mir<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Phtalylessigsäure gewonnenen, neutralen Ketoderivats wurde damals dadurch festgestellt, dass es in der Kalischmelze in die dreibasische »Phenyltribenzoësäure« übergeführt wurde, aus der durch Abspaltung der Carboxylgruppen Triphenylbenzol erhalten wurde.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf 1-Ketohydrinden erhielt Hausmann<sup>2)</sup> das analog constituirte Tribenzylbenzol und wies auf die Aehnlichkeit dieses Kohlenwasserstoffs mit dem vorher von Liebermann und Bergami<sup>3)</sup> durch Reduction des Truxons dargestellten Truxens hin. Im folgenden Jahre<sup>4)</sup> bestätigten die genannten Forscher diesen Schluss, sowie auch die Vermuthung Hausmann's, dass die Oxydation des Truxens zur Bildung des Tribenzoylenbenzols führt, und erklärten den Uebergang der dimolekularen  $\alpha$ -Truxillsäure in Truxen, d. h. in ein Benzolderivat, durch Aenderung des Polymerisationsexponenten bei der Operation von 2:3. Truxen wurde dann von Kipping<sup>5)</sup> durch Dehydratiou der Phenylpropionsäure erhalten. Später sind eine Reihe von Untersuchungen im Laboratorium von Liebermann ausgeführt worden, wodurch die frühere Ansicht von Liebermann und Bergami, es handle sich um Vierring- und nicht um Sechsring-Derivate, scheinbar eine experimentelle Unterlage gefunden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1557 [1877]; 11, 1007 [1878].

<sup>2)</sup> Ibid. 22, 2022 [1889].      <sup>3)</sup> Ibid. 22, 786 [1889].

<sup>4)</sup> Ibid. 23, 317 [1890].      <sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. 65, 269 [1894].