

ablagert (und beim Glühen im Luftstrom zu Kohlensäure verbrennt), teils ein Carbid bildet, das bei Einwirkung von Wasser (besonders leicht bei geringem Erwärmern) durch andere Kohlenwasserstoffe verunreinigtes Methan gibt.

Diese Arbeit wurde von mir im Jahre 1906 im Laboratorium des Prof. A. Zidow in Charkow ausgeführt.

**388. Wilhelm Koenigs: Über die Oxime des *N*-Methyl-cinchotoxins und *N*-Methyl-cinchotintoxins und deren Umlagerung durch die Beckmannsche Reaktion.**

[II. Mitteilung von K. Bernhart und J. Ibéle.]

[Aus dem Chem. Laboratorium d. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. Juni 1907.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> haben wir mitgeteilt, daß bei der Beckmannschen Umlagerung der oben genannten Basen als Spaltungsprodukte Cinchoninsäure und  $\gamma$ -Amidochinolin auftreten. Es ist nun auch gelungen, die aus der zweiten Hälfte der Toxine stammenden, am Piperidinkern *N*-methylierten, der Cinchoninsäure entsprechenden Amidoverbindungen<sup>2)</sup> — *N*-Methyl- $\beta$ -vinyl-(bezw. -äthyl)- $\gamma$ -aminoäthylpiperidin — als farblose, mit Wasserdampf flüchtige Öle in einer Menge von durchschnittlich 29 % der Theorie zu gewinnen und zugleich die Ausbeute an Cinchoninsäure auf beinahe 30 % der theoretischen Menge zu erhöhen; endlich konnten wir die noch fehlenden, dem  $\gamma$ -Amidochinolin entsprechenden, ein Carboxyl enthaltenden *N*-methylierten Piperidinderivate, die wir *N*-Methyl-homomerochinen und *N*-Methyl-homocincholoipon nennen wollen, zwar nicht in freiem Zustand isolieren, aber doch durch die Darstellung der Goldsalze des Äthyl- resp. Methylesters, sowie des *N*-Methylhomocincholoipons wohl mit genügender Sicherheit nachweisen.

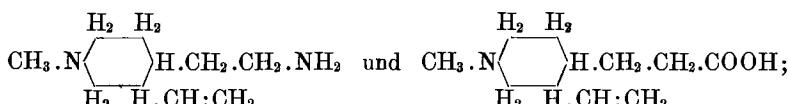
Zur Ausdehnung dieser Untersuchung auf das Oxim des *N*-Methyl-cinchotintoxins wurden wir zuerst veranlaßt durch die Befürchtung, es könnte die Vinylgruppe des Cinchotoxins bei der Einwirkung von Hydroxylamin störend wirken und zu ähnlichen Komplikationen führen, wie sie Harries<sup>3)</sup> bei ungesättigten Ketonen mehrfach beobachtete. Indessen verläuft die Beckmannsche Reaktion bei beiden untersuchten Basen, wie es scheint, wenigstens zum großen Teil in normaler

<sup>1)</sup> W. Koenigs, diese Berichte 40, 648 [1907].

<sup>2)</sup> Auf die schematische Übersicht der vorauszusehenden Spaltungsprodukte verweisen wir ebenda.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 80, 230 [1897].

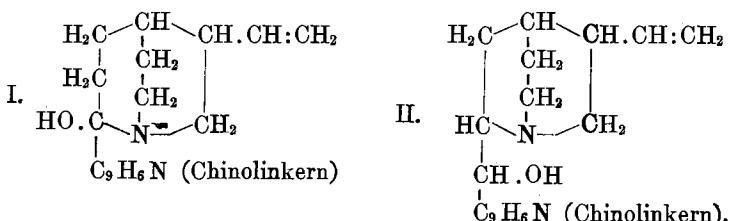
Weise<sup>1)</sup> und führt, wie schon neulich angedeutet, zu identischen, den Chinolinkern enthaltenden Spaltungsstücken, während die dem zweiten Alkaloidrest zugehörigen Produkte ganz analoges Verhalten zeigen und offenbar nur durch die verschiedenen Seitenketten Vinyl und Äethyl in gleicher Art wie die ursprünglich verwendeten Toxine aus Cinchonin und Cinchotin sich von einander unterscheiden. Demnach dürften die zwei neuen, durch Umlagerung und Spaltung aus dem Oxim des *N*-Methylcinchotoxins erhaltenen Basen die Konstitution besitzen:



in den beiden vom Cinchotintoxin stammenden wäre dann die Gruppe  $\text{CH} \cdot \text{CH}_2$  durch  $\text{C}_2\text{H}_5$  ersetzt. Obwohl wir den direkten Beweis für die Richtigkeit der vorstehenden Formeln in der kurzen, uns zu Gebote stehenden Zeit nicht erbringen konnten, so ist mit Rücksicht auf Bildungsweise, Zusammensetzung und Eigenschaften der fraglichen Substanzen kaum daran zu zweifeln, besonders wenn man in Betracht zieht, daß nach den Untersuchungen Rabes und seiner Mitarbeiter<sup>2)</sup> in Übereinstimmung mit der Bildung von Merophinen bei der Oxy-

dation durch Chromsäure<sup>3)</sup> der Merophinenrest  $\text{HN} \begin{array}{c} \text{H}_2 & \text{H}_2 \\ \diagdown & \diagup \\ \text{C} & \text{C} \\ \diagup & \diagdown \\ \text{H}_2 & \text{H} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} :$

sicher als ein Bestandteil der ungesättigten Toxine angesehen werden muß. Damit darf dann die von Rabe aufgestellte Cinchotoxinformel als ausreichend begründet, sowie weiter die Stellung des Hydroxyls an dem dem Chinolinkern benachbarten C in den Chinaalkaloiden für entschieden gelten. Hingegen halten wir die früher<sup>4)</sup> von Rabe aufgestellte Cinchoninformel I noch keineswegs hinreichend gestützt, da



<sup>1)</sup> Vergl. auch P. Rabe, diese Berichte **40**, 2013 [1907].

<sup>2)</sup> Rabe, Ann. d. Chem. **250**, 188; Rabe und Ritter, diese Berichte **38**, 2770 [1905].

<sup>3)</sup> Koenigs, Ann. d. Chem. **347**, 199.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **350**, 188.

die Formel II nach unserer Meinung den bisher bekannten Erfahrungen nicht widerspricht. Rabe<sup>1)</sup> selbst hat in seiner letzten Publikation die Möglichkeit des Vorhandenseins einer sekundären Alkoholgruppe ins Auge gefaßt. Da eine eingehende Erörterung aller in Frage kommenden Umstände hier nicht angeht, wollen wir uns darauf beschränken, in Erinnerung zu bringen, daß W. Koenigs<sup>2)</sup> schon vor längerer Zeit die Formel II in Erwägung zog bei Besprechung der Resultate, welche die Einwirkung von Formaldehyd auf Cinchonin und Desoxycinchonin ergaben. Nur nebenbei möge Erwähnung finden, daß Versuche, die noch auf direkte Veranlassung von Hrn. Prof. Koenigs ausgeführt wurden, das Cinchotoxin durch innere Kondensation wieder in eine Brückenbase mit dem Kohlenstoffskellett der ursprünglichen Chinabasen zurückzuführen, bis jetzt erfolglos blieben, was bei Annahme von Formel II für Cinchonin sehr erklärlisch wäre. Jedoch werden erst weitere Untersuchungen die letzten Zweifel über die Konstitution der Chinabasen beseitigen können.

#### Experimenteller Teil.

##### Spaltungsprodukte aus dem Oxim des *N*-Methyl-cinchotoxins.

Über die Darstellung und Umlagerung des Oxims verweisen wir auf unsere I. Mitteilung<sup>3)</sup>. Behufs Spaltung der umgelagerten Base wurde anfangs, wie bereits<sup>3)</sup> beschrieben, mit verdünnter Salzsäure (1:2) oder wäßrig-methylalkolischem Natron auf dem Wasserbade erwärmt. Es stellte sich aber bald heraus, daß hierbei die Zerlegung der Umlagerungsprodukte keine vollständige ist; die Ausbeute an Cinchoninsäure war eine recht geringe, und bei der Destillation der in Äther löslichen, harzigen Base mit überhitztem Wasserdampf blieb viel Harz im Destillationskolben zurück, das bei andauerndem Erhitzen mit Salzsäure (1:1) oder verdünnter Schwefelsäure ebenfalls weiter gespalten wurde in Cinchoninsäure und die eingangs erwähnte, noch näher zu besprechende *N*-methylierte Amidobase. Das verwendete *N*-Methylcinchotoxin-oxim dürfte also ein Gemisch zweier stereoisomerer Oxime sein, die bei der Beckmannschen Reaktion sich in verschiedener Weise umlagern zu Zwischenprodukten von ungleicher Widerstandsfähigkeit gegen verdünnte Säuren und Alkalien. Die schwerer zersetzbare, mit überhitztem Wasserdampf nicht flüchtige, dunkelgefärbte Base läßt sich durch das in Alkohol und Wasser

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 2013 [1907].

<sup>2)</sup> W. Koenigs, diese Berichte 32, 3599 [1899]; vergl. auch Max Höppner, Inauguraldissertation, München 1898, S. 18—25.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 40, 648 [1907].

schwer lösliche Pikrat reinigen. Dasselbe wurde meist erst nach längerem Stehen krystallinisch und schmolz nach öfterem Umkristallisieren bei ca. 195°. Die aus dem Pikrat wieder abgeschiedene Base blieb harzig; auch andere Salze konnten nicht zum Krystallisieren gebracht werden, aber die Spaltung mit Salzsäure 1:1 in die oben genannten Komponenten ging ganz glatt vor sich. Da die Reinigung des Zwischenproduktes durch das Pikrat etwas umständlich und mit großen Verlusten verbunden ist, haben wir bei den späteren Versuchen gleich die rohe Base der Spaltung unterworfen. Übrigens ist es nicht nötig, die Zerlegung des umgelagerten Oxims zur Trennung von Cinchoninsäure,  $\gamma$ -Amidochinolin und *N*-Methyl- $\beta$ -vinyl- $\gamma$ -aminoäthylpiperidin in zwei Phasen vorzunehmen. Folgendes Verfahren erwies sich als zweckentsprechend:

Etwa 4.5 g aus alkalischer Flüssigkeit ausgeählter Zwischenprodukt wurden mit 25 ccm verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 und 1 Vol. Wasser) 12—15 Stunden unter Rückfluß gekocht, hierauf die gelb gefärbte Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit verdünnter kalter Salzsäure zu einem Brei angerührt. Das in überschüssiger verdünnter Salzsäure schwer lösliche salzsaure  $\gamma$ -Amido-chinolin bleibt dabei zum größten Teil ungelöst und kann durch Absaugen, Waschen mit nicht zu viel verdünnter Salzsäure und Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten werden. Das Filtrat vom salzsauren  $\gamma$ -Amidochinolin wurde dann mit Natronlauge übersättigt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das farblose, klare, alkalisch reagierende Destillat gab mit wäßriger Pikrinsäure keinerlei Ausscheidung; mit Salzsäure eben übersättigt und eingedampft, blieb etwa 1 g farbloses, harziges Salz (28 % der Theorie) zurück.  $\gamma$ -Amidochinolin geht unter diesen Versuchsbedingungen nur spurenweise über. Das in Alkohol und Wasser leicht lösliche salzsaure Salz konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden, auch das saure Tartrat und Oxalat blieben harzig, hingegen krystallisierte das neutrale Oxalat und eignete sich zur Reinigung der Base. Zur Darstellung dieses Salzes wurde zunächst das salzsaure Salz wieder durch Alkali zersetzt, die Base in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und mit etwas weniger als der berechneten Menge alkoholischer Oxalsäure das Oxalat gefällt. Zur Reinigung löst man den Niederschlag in Wasser und gibt absoluten Alkohol zu. Das oxalsäure Salz fällt als farbloses Öl aus, das bald zu feinen, winzigen Nadelchen oder Wärzchen erstarrt; es schmilzt, rasch erhitzt, unscharf unter Aufschäumen bei ca. 190°, ist sehr leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, sehr schwer in Alkohol, kaum in Aceton, Essigäther und Chloroform. Zur Analyse wurde es kurze Zeit im Dampftrockenschrank getrocknet; der Schmelzpunkt blieb konstant.

0.1809 g Sbst.: 0.3486 g CO<sub>2</sub>, 0.1492 g H<sub>2</sub>O.

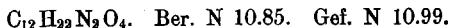
C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 52.17, H 8.70.

Gef. » 52.56, » 9.06.

0.2364 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 110° 0.0156 g.

Ber. H<sub>2</sub>O 6.52. Gef. H<sub>2</sub>O 6.60.

0.1990 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 20.5 ccm N (17° 704 mm).



Das wasserfreie oxalsäure Salz zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an; bei andauerndem Erhitzen auf ca. 130° zersetzt es sich allmählich.

Das Goldsalz wurde aus der durch das neutrale Oxalat gereinigten Base dargestellt. Bei fraktionierter Fällung der ziemlich konzentrierten salzsäuren Lösung mit Goldchlorid fiel anfangs etwas Harz aus; davon abfiltriert, schied sich auf weiteren Zusatz von Goldchlorid das Salz ölig ab, erstarrte aber bald krystallinisch. Es war in Alkohol leicht löslich und ließ sich nicht gut umkrystallisieren; es schmolz bei ungefähr 102° sehr unscharf und verlor, im Vakuum getrocknet, nicht an Gewicht.

0.1623 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.0730 g Au.



0.1623 g Sbst. (im Vakuum getrocknet) verloren bei 100° 0.0040 g an Gewicht.

Ber. 1 Mol. H<sub>2</sub>O 2.08. Gef. 1 Mol. H<sub>2</sub>O 2.46.

Das ebenfalls krystallinische Platin salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, sehr schwer in Alkohol; es zersetzt sich bei 240°.

Das Pikrat krystallisiert erst nach längerem Stehen aus konzentrierter Lösung in konzentrisch angeordneten Nadelchen oder rhombischen Täfelchen.

Das neutrale Tartrat wurde als farbloses, in Alkohol sehr schwer lösliches Krystallpulver erhalten.

Die freie Base stellt ein farbloses, schwach basisch riechendes, in Wasser ziemlich leicht lösliches Öl dar; den Siedepunkt (nach Siwoloboff) fanden wir bei ca. 234° (725 mm). Aus der ätherischen Lösung der Base fällt feuchtes Kohlendioxyd harziges Carbonat; eine verdünnte schwefelsäure, eiskalte Lösung entfärbt sogleich Permanganat. Die Einwirkung von salpetriger Säure wurde nicht eingehender verfolgt, doch schien ein krystallinisches Reaktionsprodukt nicht leicht erhältlich zu sein.

Nachdem in der beschriebenen Weise das *N*-Methyl-β-vinyl-γ-aminoäthylpiperidin, sowie die Hauptmenge des γ-Amidochinolins gewonnen waren, wurde der wäßrig-alkalische Rückstand von der Wasserdampfdestillation zur vollständigen Entfernung des noch vorhandenen γ-Amidochinolins ausgeäthert, dann mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne eingedampft, der Salzrückstand wiederholt mit Weingeist, bzw. Methylalkohol ausgekocht, nach Verjagung des Alkohols die Auszüge in Wasser gelöst, mit etwas Natriumacetat versetzt und mit Kupferacetat das cinchoninsäure Kupfer gefällt. Die Ausbeute entspricht der erhaltenen *N*-methylierten Amidobase. Aus dem Kupfersalz wurde die Cinchoninsäure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die getrocknete Säure schmolz bei 251—252°.

0.1908 g Sbst. (bei 120—130° getrocknet): 0.4874 g CO<sub>2</sub>, 0.0728 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 69.36, H 4.05

Gef. » 69.67, » 4.24.

Im wäßrigen Filtrat von cinchoninsaurem Kupfer mußte das vierte Spaltungsstück — das *N*-Methyl-homomerochinin — enthalten sein.

Zunächst wurde das überschüssige Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat mit Salzsäure vollständig zur Trockne verdampft, der von Cinchoninsäure befreite Salzrückstand mit absolutem Alkohol extrahiert und die alkoholische Lösung durch Sättigen und Erwärmung mit trockner Salzsäure esterifiziert. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb ein braunes Harz zurück, das mit Natronlauge unter sorgfältiger Eiskühlung versetzt und rasch ausgeäthert wurde. Die ätherische, mit entwässertem Glaubersalz getrocknete Lösung hinterließ einen dicken, mit Kräställchen durchsetzten Sirup in nicht unbedeutender Menge; offenbar war der größte Teil des Harzes esterifiziert worden. Durch Behandlung mit Ligroin ließen sich die Krystalle vom Sirup trennen; aus Benzol umkrystallisiert, erhält man farblose, chlorhaltige Nadelchen vom Schmp. ca. 110°; etwas höher erhitzt, erstarrt die Schmelze wieder und verflüssigt sich dann gegen 170°. Zur Analyse war jedoch die Menge dieser Substanz viel zu gering. Aus dem harzigen Hauptprodukte konnte kein krystallinischer Körper gewonnen werden, weder vor noch nach dem Verseifen mit verdünnter Salzsäure. — Da sich eine chlorhaltige Substanz<sup>1)</sup> gebildet hatte, waren wir in der Folge darauf bedacht, längeres Erwärmen mit Säuren, insbesondere Salzsäure, möglichst zu vermeiden.

Eine größere Menge Zwischenprodukt, durch Umlagerung aus *N*-Methyl-cinchotoxinoxim gewonnen, wurde deshalb mit wäßrig-methylalkoholischem Natron, wie früher<sup>2)</sup> beschrieben, gespalten, zur Entfernung des  $\gamma$ -Amido-chinolins und unveränderten Umlagerungsproduktes wiederholt mit Äther, zuletzt noch mit Chloroform ausgeschüttelt, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, eingedampft, mit Weingeist extrahiert, etwas Cinchoninsäure durch Kupferacetat gefällt, überschüssiges Kupfer durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, wieder zur Trockne verdampft und ein Teil (ca. 0.5 g) des Salzes mit ca. 6 ccm reinem Methylalkohol und ca. 1 g reiner Schwefelsäure mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt. Bei sorgfältiger Eiskühlung wurde dann mit krystallisierter Soda unter Zusatz von Eis der gebildete Ester abgeschieden, in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Die Ätherlösung hinterließ ein gelbliches Öl; das salzaure Salz aus methylalkoholischer Lösung krystallisierte nicht; jedoch konnte das Goldsalz krystallinisch und zur Analyse genügend rein erhalten werden. Das salzaure Salz wurde unter Eiskühlung in wenig Wasser und etwas verdünnter Salzsäure gelöst und sogleich mit Goldchlorid das Goldsalz fraktioniert gefällt. Anfangs schied sich braunes Harz aus, davon abfiltriert auf weiteren Zusatz von Goldchlorid ein gelbes Öl, das allmählich erstarrte.

<sup>1)</sup> Man vergl. Koenigs, diese Berichte **30**, 1334 [1897] und Koenigs, Ann. d. Chem. **347**, 227.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 648 [1907].

Noch etwas harzig, wurde es in wenig absolutem Alkohol kalt gelöst; auf Zusatz von sehr verdünnter Salzsäure fiel das Salz alsdann krystallinisch aus und wurde rasch abgesaugt und auf Ton unter Lichtabschluß im Vakuum getrocknet; es schmilzt unscharf bei etwa 122° und zersetzt sich schon beim Trocknen im Dampftrockenschrank.

0.1298 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.0468 g Au.

$C_{12}H_{22}NO_2AuCl_4$ . Ber. Au 35.75. Gef. Au 36.06.

#### *N*-Methyl-cinchotintoxin.

Das zur Darstellung dieses Toxins nötige Jodmethyлат des Cinchotins<sup>1)</sup> stellt man zweckmäßig nach folgendem Verfahren dar: 5 g Cinchotin werden in 80 ccm eines Gemisches von zwei Volumen Chloroform und einem Volumen absoluten Alkohol gelöst, 2.6 g Jodmethyl zugegeben und 2 Tage im Dunkeln stehen gelassen. Dann wird der größte Teil des Alkohol-Chloroform-Gemisches abdestilliert und die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Anwendung von Blutkohle erhält man vollkommen farblose Krystalle vom Schmp. 270°<sup>1)</sup> unter Zersetzung. Bei der Jodbestimmung nach Carius gaben:

0.1778 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0944 g AgJ.

$C_{20}H_{27}N_2OJ$ . Ber. J 29.00. Gef. J 28.70.

Das Cinchotinjodmethyлат (6 g) wurde hierauf zur Überführung in das Methylcinchotintoxin nach der Vorschrift Rabes<sup>2)</sup> für *N*-Methylcinchotoxin mit 7.2 g Eisessig, 1.2 g Natronlauge (1:3) und 65 ccm Wasser 72 Stunden gekocht, die kaum gefärbte Flüssigkeit dann mit Natronlauge übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Es ging bis auf wenige Flocken alles in Lösung. Aus der konzentrierten, mit Ätzkali getrockneten, ätherischen Lösung schieden sich 3.5 g *N*-Methylcinchotintoxin ab, das, aus Äther umkrystallisiert, bei 74—76° schmolz. In eiskalter schwefelsaurer Lösung ist es gegen Permanganat beständig.

Das Oxim des *N*-Methylcinchotintoxins wurde wieder genau wie das Oxim des *N*-Methylcinchotoxins gewonnen und zur Stickstoffbestimmung in derselben Weise gereinigt. Es schmolz sehr unscharf von ca. 65—80°.

0.1610 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 19.5 ccm N (18°, 717 mm).

$C_{20}H_{27}N_3O$ . Ber. N 12.92. Gef. N 13.18.

<sup>1)</sup> s. von Arlt, Monatsh. f. Chem. **20**, 433. Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß wir auch das Cinchoninjodmethyлат in analoger Weise und mit demselben Erfolge darstellten.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **350**, 189.

Für die Beckmannsche Umlagerung gelten im allgemeinen ebenfalls die beim *N*-Methylcinchotoxin gemachten Angaben.

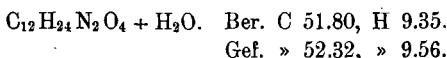
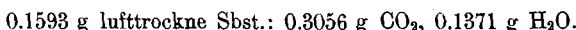
Das Umlagerungsprodukt fiel aus der sauren wäßrigen Lösung auf Zusatz von krystallisierter Soda als farbloses Harz aus. Es wurde in Äther aufgenommen und der schwach gefärbte, harzige Ätherrückstand aus 2.8 g Oxim mit 15 ccm Salzsäure (1:1) 15 Stunden gekocht und dann weiter behandelt, wie wir bei der gleichen Spaltung des *N*-Methylcinchotoxinoxims mitgeteilt haben. Es wurden 0.9 g salzaures  $\gamma$ -Amidochinolin erhalten, was einer Ausbeute von 52 % der Theorie entspricht. Die freie Base schmolz, aus Äther umkrystallisiert, bei 154—155°, ebenso eine Mischprobe mit synthetischem  $\gamma$ -Amidochinolin; auch die übrigen Eigenschaften der Base wie ihrer charakteristischen Salze stimmten mit denen des  $\gamma$ -Amidochinolins anderer Herkunft überein.

Das mit Wasserdampf leicht flüchtige *N*-Methyl- $\beta$ -äthyl- $\gamma$ -aminoäthylpiperidin zeigt ganz ähnliche Eigenschaften, wie die entsprechende ungesättigte Base aus *N*-Methylcinchotoxin, aber im Gegensatz zu letzterer ist sie in eiskalter, schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat beständig. Die Ausbeute betrug 0.6 g rohes, harziges, salzaures Salz = 28 %. Zur Analyse eigneten sich ebenfalls das neutrale Oxalat und das Goldsalz, die beide in derselben Weise wie die genannten Salze der ungesättigten Base dargestellt wurden.

Das neutrale Oxalat, aus der wäßrigen Lösung durch Alkohol abgeschieden, schmolz unscharf bei 180—192° unter Zersetzung. Dabei sei bemerkt, daß die konzentrierte wäßrige Lösung des Oxalats auf Zugabe von Alkohol meist zu einer durchsichtigen Gelatine erstarrt, die beim Stehen sich erst allmählich in feine Nadelchen oder Prismen verwandelt. 0.1527 g lufttrocknes Salz verloren bei 110° 0.0101 g an Gewicht.



Beim Stehen an der Luft nimmt das getrocknete Salz das ursprüngliche Gewicht an.



Das Goldsalz fiel aus salzsaurer Lösung rasch krystallinisch aus; aus heißer, verdünnter Salzsäure erhält man schöne lange Nadelchen vom Schmp. 133—135° (nach vorheriger Sinterung).

0.1304 g lufttrocknes Salz verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben 0.0591 g Au.

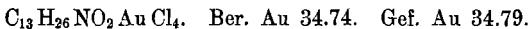


Das Platinsalz krystallisiert aus heißer, verdünnter Salzsäure in zu Büscheln vereinigten, gelbroten Nadelchen vom Schmp. 250° unter Zersetzung.

Aus der vom  $\gamma$ -Amidochinolin und *N*-Methyl- $\beta$ -äthyl- $\gamma$ -amino-äthylpiperidin befreiten alkalisch-wäßrigen Lösung wurde dann auch die gebildete Cinchoninsäure mit Hilfe des Kupfersalzes in der bekannten, mehrfach geschilderten Weise isoliert. Ausbeute 0.65 g cinchoninsaures Kupfer = 36 %. Eine Probe der aus Wasser umkrystallisierten, bei 120° getrockneten Säure schmolz bei 252°, ebenso eine Mischprobe mit reiner Cinchoninsäure.

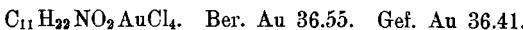
Das Filtrat vom cinchoninsauren Kupfer wurde nach Beseitigung des überschüssigen Kupfers durch Schwefelwasserstoff mit Salzsäure zur Trockne verdampft und der Salzrückstand mit absolutem Alkohol extrahiert. Der Alkohol hinterließ etwa 1 g braunes Harz, das nun noch das *N*-Methyl-homocincholoipon enthielt. Das Harz wurde mit absolutem Alkohol und Salzsäure verestert, dann der salzaure Äthylester in der Weise zu gewinnen und zu reinigen versucht, wie es schon gelegentlich der Beschreibung der ersten Veresterungsversuche des vermeintlichen *N*-Methylhomochinolins angegeben ist. Der salzaure Äthylester wie der freie Ester blieben harzig. Das Goldsalz konnte aber in diesem Falle leicht krystallinisch erhalten werden; es fiel aus der eiskalten, verdünnten, salzauren Lösung auf Zugabe von Goldchlorid ölig aus und erstarrte nach kurzer Zeit krystallinisch. Das gelbe Krystallpulver wurde auf Ton, dann im Vakuum getrocknet; es schmolz sehr unscharf (80—100°).

0.1746 g Sbst. (im Vakuum getrocknet) verloren bei 100° nichts vom Gewicht und gaben 0.0606 g Au.

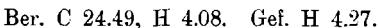


Der Rest des salzauren Salzes vom *N*-Methylhomocincholoipon-ester wurde mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure 4—5 Stdn. im Wasserbade erhitzt und mehrmals mit verdünnter Salzsäure zur Trockne verdampft. Es blieb ein farbloses Harz zurück, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Wir stellten daher wieder das Goldsalz dar durch fraktioniertes Fällen der salzauren Lösung mit Goldchlorid. Das reinere Goldsalz der zweiten Fraktion wurde rasch krystallinisch. Auf Ton getrocknet verlor es bei 110° kaum an Gewicht und schmolz unscharf bei 120°.

0.2126 g bei 110° getrocknete Sbst.: 0.0774 g Au.



0.1816 g im Vakuum getrocknete Sbst.: — CO<sub>2</sub>, 0.0698 g H<sub>2</sub>O.



Eine Goldbestimmung des Goldsalzes der I. Fraktion ergab zu wenig Gold.

0.1879 g Sbst., bei 100° ohne Gewichtsverlust getrocknet, gaben 0.0644 g Au = 34.27 %. Gegen die Annahme, es könnte hier noch unverseifter Ester

vorliegen, spricht der zwar sehr unscharfe, aber doch zu hohe Schmp. 120—180°.

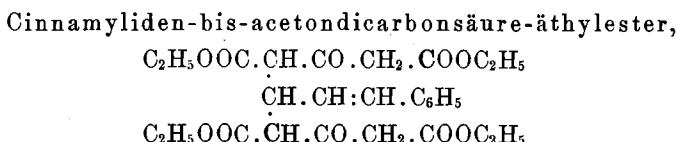
Vorstehende Arbeit haben wir schon im letzten Wintersemester zum Abschluß gebracht; wir beabsichtigen übrigens nicht, diese Untersuchung weiter zu verfolgen.

**389. P. Petrenko - Kritschenko und M. Lewin:  
Über die Kondensation der Aceton-dicarbonsäureester mit  
Aldehyden vermittels Ammoniak und Aminen.**

[2. Mitteilung.]

(Eingegangen am 6. Juni 1907.)

In der 1. Mitteilung über diese Frage hat der eine von uns in Gemeinschaft mit N. Zoneff<sup>1)</sup>) darauf hingewiesen, daß bei der Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit 2 Mol. Benzaldehyd vermittels Ammoniaks substituierte  $\gamma$ -Piperidonverbindungen resultieren. Bei der Untersuchung anderer Aldehyde in dieser Richtung, z. B. des Zimtsäurealdehyds und des Furfurols, ergab sich, daß der Charakter des Aldehydmoleküls von erheblichem Einfluß auf den Reaktionsgang ist. Diese Aldehyde geben unter demselben Verhältnis mit Acetondicarbonsäure — auf 1 Mol. Ester 2 Mol. Aldehyd — bei der Kondensation vermittels Ammoniak nicht Piperidonverbindungen, sondern die Knoevenagelschen 1.5-Diketone<sup>2)</sup>.



In eine stark abgekühlte Mischung von 2 Mol. Zimtaldehyd und 1 Mol. Acetondicarbonsäureester wird ein langsamer und dauernder Strom trocknen Ammoniaks eingeleitet. Unter diesen Bedingungen erstarrt das Kondensationsprodukt zu einer dichten gelben Masse. Die Reaktion vollzieht sich viel glatter, wenn man das Gemenge des Esters und Aldehyds zunächst in Benzol löst und in diese abgekühlte Benzollösung das Ammoniak einleitet. Die erhaltene dichte Masse wird unter Erwärmen in einer kleinen Menge Alkohol gelöst.

<sup>1)</sup> P. Petrenko - Kritschenko und N. Zoneff, diese Berichte **39**, 1358 [1906].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **288**, 347.