welche dieser Forscher zum Tetrachlordiketoadipinsäureäther gelangt ist.

Was die Bildung der gechlorten Acetone aus der Chloranilsäure betrifft, so läßt sich dieselbe nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen noch nicht in genügender Weise erklären. Wir sind damit beschäftigt, durch neue Versuche den Verlauf der Reaction klarzulegen.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Halle.

1) Ueber α -Alkylcinchoninsäuren und α -Alkylchinoline;

von *Oscar Döbner*.

Zweite Abhandlung.

In einer vor Jahresfrist mitgetheilten Abhandlung*) habe ich eine Methode der Darstellung von α -Alkylcinchoninsäuren beschrieben, welche auf der Wechselwirkung der Brenztraubensäure mit Aldehyden und primären aromatischen Aminen in erwärmter alkoholischer Lösung beruht, und welche in der folgenden Gleichung ihren allgemeinen Ausdruck findet :

*) Diese Annalen **242**, 265.

Weitere Versuche haben gezeigt, daß diese Reaction in großem Umfange anwendbar ist, da sowohl die Aldehyde als auch die primären aromatischen Amine beliebig variirt werden können. Nur ist es bisher noch nicht gelungen, mit Hülfe dieser Reaction die Cinchoninsäure selbst synthetisch zu gewinnen, da Formaldehyd resp. Methylal bei der Einwirkung auf eine Mischung von Brenztraubensäure und Anilin nicht an der Reaction sich theilnimmt, vielmehr nur Aniluvitoninsäure erhalten wird.

Da das Verfahren der Darstellung der α -Alkylcinchoninsäuren im Wesentlichen stets das gleiche, bereits in der ersten Abhandlung eingehend beschriebene ist und auch die Säuren selbst in ihrem chemischen Verhalten die größte Analogie zeigen, so ist im Nachfolgenden nur eine kurze Charakteristik einer Reihe neuer, nach diesem Verfahren gewonnener Säuren gegeben. Dieselben sind sämtlich Abkömmlinge der α -Phenylcinchoninsäure.

1) Salicylaldehyd, Brenztraubensäure und Anilin.

o-Oxy- α -phenylcinchoninsäure,

Wenn Salicylaldehyd, Brenztraubensäure und Anilin im Verhältniß ihrer Moleculargewichte in alkoholischer Lösung zusammentreffen, so bildet sich die *o*-Oxy- α -phenylcinchoninsäure :

Zur Erzielung eines günstigen Resultates ist es erforderlich, die drei Agentien unter guter Abkühlung allmählich

zu mischen und erst später auf dem Wasserbade einige Stunden zu erwärmen, da außerdem eine starke Harzbildung eintritt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols krystallisirt man die zurückbleibende Säure aus Eisessig und reinigt die in dunkelbraunen Nadeln zunächst sich ausscheidende Substanz durch wiederholtes Auskochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle. Die Ausbeute ist eine ziemlich ungünstige.

Die *o*-Oxy- α -phenylcinchoninsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Eisessig in braungelben Nadeln vom Schmelzpunkt 238°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform, weniger leicht in Ligroin und Aether, in Wasser ist sie fast unlöslich.

I. 0,2167 g gaben 0,5721 CO₂ und 0,0833 H₂O.

II. 0,1718 „ „ 8,1 cbcm feuchten Stickstoff bei 749,2 mm Bar. und 18,3° C, entsprechend 0,009203 N.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₁ NO ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	72,45	72,01	—
H	4,15	4,27	—
N	5,29	—	5,35.

Das *Silbersalz*, C₁₆H₁₀NO₃Ag, wird aus der neutralen Lösung des Ammonsalzes durch Silbernitrat als hellgelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag abgeschieden.

I. 0,0810 g gaben 0,0236 Silber.

II. 0,2000 „ „ 0,0589 Ag.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ag	29,03	29,13	29,45.

Das *Platindoppelsalz*, (C₁₆H₁₁NO₃, HCl)₂PtCl₄, scheidet sich in goldgelben Nadeln ab, wenn die alkoholische concentrirte Lösung der Säure mit etwas Salzsäure und alkoholischem Platinchlorid versetzt wird.

0,2410 g gaben 0,0491 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	20,70	20,37.

o-Oxy- α -phenylchinolin,

Erhitzt man die Säure für sich über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie sich in Kohlensäure und *o*-Oxy- α -phenylchinolin, welches über 360° als hellgelbes Oel überdestillirt und beim Erkalten erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt die Base in schönen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 115° . Die Analyse bestätigt die Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$.

- I. 0,2333 g gaben 0,6932 CO_2 und 0,1041 H_2O .
 II. 0,2054 „ „ 11,6 cbcm feuchten Stickstoff bei 757,5 mm Bar. und 14° C, entsprechend 0,012344 N.

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$	Gefunden	
		I.	II.
C	81,45	81,03	—
H	4,98	4,96	—
N	6,33	—	6,01.

Das *Platinsalz*, $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, wird aus der salzsauren Lösung der Base in hellgelben Nadeln durch Platinchlorid gefällt.

0,1745 g gaben 0,0394 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	22,84	22,56.

Das *Pikrat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}, \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, scheidet sich beim Vermischen der ätherischen Lösungen der Base und der Pikrinsäure in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 184° aus.

0,0894 g lieferten 9,6 cbcm feuchten Stickstoff bei 749 mm Bar. und $13,5^\circ$ C, entsprechend 0,011149 N.

	Berechnet	Gefunden
N	12,44	12,47.

Das *o*-Oxy- α -phenylchinolin hat gleichzeitig den Charakter einer Base und eines Phenols, es löst sich sowohl in Säuren wie in Alkalien auf.

2) Cuminol, Brenztraubensäure und Anilin.

p-Isopropyl- α -Phenylcinchoninsäure,

In ätherischer Lösung wirken Cuminol, Brenztraubensäure und Anilin (gleiche Molecule) in der Kälte unter Bildung eines indifferenten Körpers von der Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ auf einander ein, der sich folgender Gleichung entsprechend bildet :

Derselbe scheidet sich aus der ätherischen Lösung sofort rein in Krystallnadeln aus und krystallisirt aus Alkohol, leichter aus Eisessig in schneeweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 216° .

I. 0,2114 g gaben 0,6290 CO_2 und 0,1237 H_2O .

II. 0,1710 „ „ 12 chem Stickstoff bei 761,5 mm Bar. und $17,5^\circ$ C, entsprechend 0,01391 N.

	Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
C	81,52	81,15	—
H	6,52	6,50	—
N	7,61	—	8,13.

Zur Darstellung der *p*-Isopropyl- α -Phenylcinchoninsäure werden hingegen Cuminol, Brenztraubensäure und Anilin (je 1 Mol.) in alkoholischer Lösung erwärmt, nach dem Abdestilliren des Alkohols das unveränderte Cuminol und Anilin durch Wasserdampf entfernt.

Die Säure krystallisirt aus Alkohol sowie aus Eisessig in hellgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 201° . In Wasser ist sie schwer löslich.

I. 0,2047 g gaben 0,5856 CO_2 und 0,1081 H_2O .

II. 0,2215 „ „ 9,6 chem Stickstoff bei 763 mm Bar. und $15,5^\circ$ C, entsprechend 0,011257 g N.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	78,35	78,02	—
H	5,84	5,86	—
N	4,81	—	5,08.

Das *Silbersalz*, $C_{19}H_{16}NO_2Ag$, ist ein weißes, in Wasser schwer lösliches Pulver.

0,4102 g gaben 0,1112 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	27,13	27,11.

p-Isopropyl- α -phenylchinolin,

Die Spaltung der Säure in Kohlensäure und *p*-Isopropyl- α -phenylchinolin erfolgt durch Erhitzen derselben mit Natronkalk. Letzteres krystallisiert aus verdünntem Alkohol in großen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 60° .

I. 0,2105 g gaben 0,6738 CO_2 und 0,1289 H_2O .

II. 0,2083 „ „ 10,7 cbcm Stickstoff bei 748 mm Bar., $14,5^\circ C$, entsprechend 0,012353 N.

	Berechnet für $C_{18}H_{17}N$	Gefunden	
		I.	II.
C	87,45	87,29	—
H	6,88	6,80	—
N	5,67	—	5,93.

Die Base löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Aus heißer Salzsäure krystallisiert ihr Chlorhydrat in Nadeln.

Das *Platinsalz*, $(C_{18}H_{17}N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet hellgelbe kleine Nadeln und enthält 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 100° entweichen.

0,2254 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0083 H_2O .

	Berechnet für 2 H_2O	Gefunden
	3,83	3,68.

0,2171 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,047 Pt.

	Berechnet für (C ₁₆ H ₁₇ N, HCl) ₂ PtCl ₄	Gefunden
Pt	21,52	21,64.

Das *Dichromat*, (C₁₈H₁₇N)₂Cr₂O₇H₂, fällt zuerst ölig aus, erstarrt indeß bald und krystallisirt aus viel heißem Wasser in orange gelben langen Nadeln.

0,1727 g gaben 0,0372 Cr₂O₃.

	Berechnet	Gefunden
Cr ₂ O ₃	21,45	21,54.

Das *Pikrat* der Base krystallisirt aus Alkohol in kleinen gelben Tafeln vom Schmelzpunkt 195°.

3) p-Anisidin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd.

Die interessanten Beziehungen der durch Oxydation des Chinins entstehenden Chininsäure zur Cinchoninsäure geben Veranlassung, auch die Einwirkung des p-Anisidins und o-Anisidins auf Brenztraubensäure und Aldehyde in den Kreis der Versuche zu ziehen.

Die Chininsäure ist nach den Untersuchungen von Skraup*) bekanntlich p-Methoxylcinchoninsäure

und es war daher mit Bestimmtheit zu erwarten, daß man vom p-Anisidin p-(CH₃O)C₆H₄NH₂ ausgehend, mittelst der neuen Reaction zu α -Alkylchininsäuren

*) Skraup, Wiener Monatshefte 4, 699.

gelangen werde. Dies ist in der That der Fall. Es wurde zunächst die Einwirkung des Benzaldehyds auf p-Anisidin und Brenztraubensäure untersucht und auf diesem Wege die α -Phenyl-chininsäure gewonnen. Das zu den Versuchen erforderliche p-Anisidin wurde mir gütigst von der *Badischen Anilin- und Soda-Fabrik* zur Verfügung gestellt, wofür ich derselben zu bestem Danke verpflichtet bin.

Die Bildung der α -Phenylchininsäure erfolgt durch mehrstündiges Erwärmen der Lösung äquimolekularer Gewichtsmengen von p-Anisidin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure in absolutem Alkohol, entsprechend der Gleichung :

Beim Erkalten der Lösung scheidet sich der größere Theil der neuen Säure in Krystallen aus, eine weitere Quantität wird aus der Mutterlauge durch Eindampfen gewonnen. Die Säure wird durch Lösen in Ammoniak oder Natronlauge von einer geringen indifferenten Beimengung befreit, aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure wieder gefällt und mehrfach aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt.

Die α -Phenylchininsäure krystallisirt theils in gelben Krystallen, theils in farblosen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 237° . In Wasser ist sie unlöslich, in heißem Alkohol leicht löslich. Die alkoholische Lösung zeigt wie diejenige der Chininsäure eine prachtvolle blaue Fluorescenz, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet und durch Alkalien wieder hergestellt wird. Aus 50 g p-Anisidin wurden etwa 18 g der Säure gewonnen.

Die Verbrennung der Säure, wegen der Schwerverbrennlichkeit derselben im Sauerstoffstrom ausgeführt, ergab Werthe, die der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ entsprechen.

I. 0,2198 g gaben 0,5865 CO_2 und 0,0917 H_2O .

- II. 0,2191 g gaben 10 cbcm Stickstoff bei 750,5 mm Bar. und 17° C, entsprechend 0,011451 N = 5,22 pC.

	Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	73,12	72,77	—
H	4,66	4,64	—
N	5,02	—	5,22.

Das *Platindoppelsalz*, $(C_{17}H_{13}NO_3, HCl)_2PtCl_4$, wird aus der salzsauren alkoholischen Lösung der Säure durch Zusatz einer alkoholischen Platinchloridlösung in orangeröthen Krystallen abgeschieden.

0,2447 g gaben 0,0490 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	20,10	20,02.

Das *Silbersalz*, $C_{17}H_{13}NO_3Ag$, wird als weißer schwer löslicher Niederschlag gefällt.

- I. 0,1575 g gaben 0,0431 Ag.
II. 0,2362 " " 0,0644 Ag.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ag	27,98	27,36	27,26.

α -Phenyl-p-methoxylchinolin,

Die Säure wird durch Erhitzen für sich gespalten in Kohlensäure und α -Phenyl-p-methoxylchinolin. Letzteres destillirt erst bei sehr hoher Temperatur, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen, welche bei 133° schmelzen.

- I. 0,1985 g gaben 0,5902 CO₂ und 0,0975 H₂O.
II. 0,1807 " " 9,3 cbcm Stickstoff bei 756 mm Bar., 12° C, entsprechend 0,010975 N₂ = 6,07 pC.

	Berechnet für $C_{18}H_{13}NO$	Gefunden	
		I.	II.
C	81,70	81,09	—
H	5,53	5,45	—
N	5,96	—	6,07.

Das *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{13}NO$, HCl , der Base krystallisirt aus heißem Wasser in farblosen langen Nadeln, in kaltem Wasser ist es schwer löslich.

0,1456 g gaben 0,0737 Chlorsilber, entsprechend 0,018232 Cl = 12,53 pC.

	Berechnet	Gefunden
Cl	13,07	12,53.

Das *Platinsalz*, $(C_{16}H_{13}NO, HCl)_2PtCl_4$, bildet sehr kleine hellgelbe Nadeln.

0,4202 g gaben 0,0940 Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	22,11	22,37.

Das *Pikrat* der Base krystallisirt in langen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 205° .

Die Base giebt ferner ein in orangegelben Nadeln krystallisirendes Chromat.

4) o-Anisidin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd.

α -Phenyl-o-methoxyl-cinchoninsäure,

Eine der soeben beschriebenen Säure isomere α -Phenyl-o-methoxylcinchoninsäure wird nach dem gleichen Verfahren aus o-Anisidin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade gewonnen. Aus der erkalteten Flüssigkeit setzt sich die Säure größtentheils in warzenförmigen Krystallen ab. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in citronengelben Nadeln, aus Eisessig in derben citronengelben Krystallen, welche bei 216° schmelzen und in Wasser und Aether unlöslich sind.

Die alkoholische Lösung der Säure zeigt eine schwache grüne Fluoreszenz. Mineralsäuren lösen die Säure mit intensiv gelber Farbe, die nach Zusatz eines Alkalis verschwindet.

Die Ausbeute belief sich auf etwa 17 g reiner Säure aus 37 g o-Anisidin.

- I. 0,2057 g gaben 0,5479 CO_2 und 0,0867 H_2O .
 II. 0,2352 g „ 10,6 ccm Stickstoff bei 748,5 mm Bar., 17°,
 entsprechend 0,012104 N = 5,14 pC.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	73,12	72,64	—
H	4,66	4,68	—
N	5,02	—	5,14.

Das *Silbersalz*, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{Ag}$, der Säure ist ein weißes Pulver.

0,2581 g gaben 0,0713 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	27,97	27,62.

Das *Bleisalz*, $(\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NO}_3)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$, ist ein weißer schwer löslicher Niederschlag.

0,1568 g verloren bei 100° 0,0044 H_2O = 2,80 pC. H_2O .

Berechnet für 1 H_2O : 2,31 pC.

0,1524 g gaben 0,0448 PbO = 27,23 pC. Pb .

Berechnet für das wasserfreie Salz : 27,07 pC. Pb .

Das *Platindoppelsalz*, $(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_3, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, wird aus alkoholischer Lösung in gelben Nadeln abgeschieden.

Erhitzt man die Säure über ihren Schmelzpunkt, so wird sie zerlegt in Kohlensäure und α -Phenyl-o-methoxylchinolin

Letzteres destillirt als dickflüssiges Oel über, welches nicht erstarrt. Die Zusammensetzung der Base wurde durch die Analyse des *Platinsalzes* festgestellt, welches aus heißem Wasser in orangegelben Nadeln krystallisirt und der Analyse zufolge die Zusammensetzung $(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ besitzt. Das Krystallwasser giebt es bei 100° ab.

I. 0,5044 g verloren bei 100° 0,0192 H_2O = 3,80 pC.

Berechnet für 2 H_2O : 3,93 pC.

II. 0,4852 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1062 Pt
= 21,88 pC.

Berechnet für das wasserfreie Salz : 22,11 pC. Pt.

Das *Chromat* der Base krystallisirt in orangerothern Nadeln.

2) Ueber α -Phenyl-Naphtocinchoninsäuren;

von O. Döbner und P. Kuntze.

Die allgemeine Methode der Synthese von α -Alkylcinchoninsäuren durch Combination von Aldehyden und Brenztraubensäure mit primären aromatischen Aminen läßt sich mit sehr gutem Erfolg auf das α -Naphtylamin und β -Naphtylamin zur Anwendung bringen. Durch Wechselwirkung der beiden Naphtylamine mit einer Mischung von Benzaldehyd und Brenztraubensäure entstehen in guter Ausbeute die entsprechenden α -Phenyl-Naphtocinchoninsäuren :

Die Reaction geht hier ausnahmsweise nicht nur in erwärmter alkoholischer Lösung, sondern auch in abgekühlter ätherischer Lösung in dieser Richtung vor sich.

Neutrale Körper, wie sie bei der Wechselwirkung der Aldehyde mit Brenztraubensäure und Anilin in ätherischer Lösung sich bilden, wurden hier nicht beobachtet. Dagegen entstehen auch hier in relativ geringer Menge harzartige Nebenproducte, zum Theil augenscheinlich Hydroderivate, welche der reducirenden Wirkung des bei der Reaction entwickelten Wasserstoffs ihre Bildung verdanken.

Die α -Phenyl-Naphtocinchoninsäuren sind sehr beständige Körper, deren Salze meist sehr schön krystallisiren. Durch