JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

281. Band.

Ueber α -Alkylcinchoninsäuren und α -Alkylchinoline;

von O. Döbner.

[Dritte Abhandlung¹⁾.]

I. Ueber Carboxyl- und Hydroxylderivate der
 α -Phenylcinchoninsäure;

von Hans Fettback²⁾.

Um den Einfluss, welchen der Eintritt saurer Atomgruppen in das Molekül des Anilins auf den Verlauf der α -Alkylcinchoninsäuresynthese ausübt, festzustellen, habe ich die Einwirkung von Benzaldehyd und Brenztraubensäure einerseits auf die drei Amidobenzoësäuren, andererseits auf o- und p-Amidophenol untersucht. Es hat sich hierbei ergeben, dass von den Amidobenzoësäuren nur die Orthosäure, die Anthranilsäure, die Cinchoninsäurereaction im Sinne der Gleichung:

¹⁾ Frühere Abhandlungen: diese Annalen **242**, 265; **249**, 98.

²⁾ H. Fettback, Inaug.-Dissert., Halle 1891.

2 Döbner, α -Alkyleinchoninsäuren und α -Alkylchinoline.

eingeht, während die m- und p-Amidobenzoësäure kein Chinolin-derivat liefern.

Hingegen wurde sowohl aus o- wie aus p-Amidophenol die entsprechende bz-Oxy- α -Phenyleinchoninsäure erhalten.

I. Bz-1-Carboxyl-Py- α -Phenyleinchoninsäure (α -Phenylchinolin-bz-1-py-4-dicarbonsäure),

aus Benzaldehyd, Brenztraubensäure und Anthranilsäure.

Die Darstellung der Säure erfolgte nach dem von Döbner³⁾ beschriebenen Verfahren, indem 40 g Benzaldehyd, 25 g Brenztraubensäure in absolutem Alkohol gelöst, dazu eine alkoholische Lösung von 52 g Anthranilsäure gegeben und die Mischung sechs Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt wurde. Die nach dem Erkalten grösstentheils ausgeschiedene Säure wurde mit Alkohol und Aether ausgewaschen; aus der Mutterlauge wurde nach dem Eindampfen noch eine weitere Menge erhalten. Die Ausbeute betrug im Ganzen 13,7 g.

Die auf diese Weise gewonnene Säure ist löslich in Alkalien und fällt aus diesen Lösungen durch Zusatz von Mineralsäuren wieder aus. In Alkohol ist sie schwer löslich und scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten in weissen, mikroskopischen Krystallnadeln ab. In derselben Form krystallisirt die Säure auch aus heissem Eisessig, welcher sie ziemlich schwer auflöst.

In Aether, Chloroform, Petroläther, Benzol, kaltem und heissem Wasser löst sich die Säure nicht auf. Aus Eisessig wiederholt umkrystallisirt, schmilzt sie über 300° unter Zersetzung. Nach der Analyse hat sie die Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_4$.

³⁾ Diese Annalen **242**, 265.

- I. 0,2348 g gaben 0,5977 CO₂, entsprechend 0,1630 C und 0,0843 H₂O, entsprechend 0,0093 H.
 II. 0,2513 g gaben 0,6392 CO₂, entsprechend 0,1743 C und 0,0905 H₂O, entsprechend 0,01005 H.
 III. 0,3078 g gaben 13,5 ccm feuchtes Stickgas bei 20° und 745 mm Druck, entsprechend 0,01568 N.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₁ NO ₄	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	69,62	69,42	69,37	—
H	3,76	3,99	4,01	—
N	4,78	—	—	5,10

Salze der Säure.

Die Salze mit Kalium, Natrium und Ammonium sind in Wasser sehr leicht löslich. Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und Zinksulfat keinen Niederschlag, dagegen mit Kupfersulfat einen hellgrünen, mit Bleinitrat einen weissen Niederschlag.

Das *Silbersalz*, erhalten durch Fällen der neutralen Ammoniumsalzlösung mit Silbernitrat, bildet einen krystallinischen, weissen Niederschlag, welcher im lufttrocknen Zustande Perlmutterglanz besitzt, und selbst beim Kochen beständig ist. Das Salz krystallisirt ohne Krystallwasser.

0,2696 g gaben 0,1068 Ag.

	Berechnet für Ag ₂ (C ₁₇ H ₉ NO ₄)	Gefunden
Ag	40,23	39,98

Das *Magnesiumsalz* wurde dargestellt durch Kochen der Säure mit Magnesiumcarbonat, Filtriren und Eindampfen des Filtrates. Das Salz schied sich in krystallinischen Krusten aus, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten.

0,4099 g verloren bei 120° 0,0617 g.

0,3453 g, wasserfrei, gaben 0,0420 MgO, entsprechend 0,0252 Mg.

	Berechnet für Mg(C ₁₇ H ₉ NO ₄)	Gefunden	
		I.	II.
Mg	7,62	7,29	—
1H ₂ O	14,60	—	15,05

4 Döbner, α -Alkyleinchoninsäuren und α -Alkylchinoline.

Erhitzen der Säure mit Natronkalk.

Durch Erhitzen der Säure mit Natronkalk wird dieselbe unter Abspaltung von Kohlendioxyd zerlegt. Die als gelbliches Oel bei der Destillation mit Natronkalk übergehende Base wurde bald fest und krystallisirte aus wässrigem Alkohol in strohgelben, glänzenden Nadeln, welche den Schmelzpt. 84° zeigten. Die Base ist, wie schon der Schmelzpunkt beweist, identisch mit dem α -Phenylchinolin, welches von Döbner und v. Miller⁴⁾ aus Zimmtaldehyd und Anilin dargestellt worden ist. Die Zersetzung der Säure geht nach der Gleichung

vor sich. Zur Bestimmung der Base wurde noch ihr Platindoppelsalz analysirt.

Platindoppelsalz. Die Base wurde in Salzsäure gelöst und durch Plantinchlorid ein gelbrothes, krystallisirendes Platindoppelsalz gefällt.

0,2078 g hinterliessen 0,0495 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}, \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$	
Pt	23,72	23,82

p-Amidobenzoësäure, Benzaldehyd und Brenztraubensäure.

Die Condensation von *p*-Amidobenzoësäure mit Brenztraubensäure und Benzaldehyd wurde in gleicher Weise angestellt, wie bei der *o*-Amidobenzoësäure. Schon nach kurzem Kochen schied sich ein weisser, krystallinischer Körper ab. Derselbe wurde nach dem Erkalten der Mischung abfiltrirt und mit Alkohol und Aether gewaschen.

Der Körper ist in der Wärme in Ammoniak und in Alkalien löslich. Säuren fällen ihn aus diesen Lösungen in Form eines flockigen Niederschlages wieder aus. Salzsäure

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1664.

löst den Körper nicht auf. In Aether, Benzol, Petroläther, kaltem und heissem Wasser ist die Säure nicht löslich. Schwer löslich ist sie in Alkohol, etwas leichter löslich in Eisessig und Nitrobenzol. Die Säure wurde zweimal aus Eisessig umkrystallisirt; sie scheidet sich in mikroskopischen Nadeln ab und schmilzt über 300° unter Zersetzung. Nach der Elementaranalyse hat sie die Zusammensetzung $C_{24}H_{18}N_2O_5$.

- I. 0,2708 g gaben 0,6853 CO_2 , entsprechend 0,1869 C und 0,1184 H_2O , entsprechend 0,01316 H.
 II. 0,3567 g gaben 20,0 ccm feuchtes Stickgas bei 23° und 759 mm Druck, entsprechend 0,2248 N.

	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_2O_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	69,57	69,01	—
H	4,83	4,86	—
N	6,76	—	6,31

Bei der Destillation dieser Säure mit Natronkalk ging nicht, wie bei der Säure aus Anthranilsäure, α -Phenylchinolin, sondern eine ölige Base über, welche sich durch die Chlorkalkreaction als Anilin erwies. Auch nach dem Zerstören des letzteren durch Kochen mit Chromsäurelösung schied sich aus der filtrirten Flüssigkeit kein Bichromat aus, ein Beweis, dass dem Anilin kein α -Phenylchinolin beigemischt war.

Die Säure ist mithin kein Chinolinderivat, vielmehr ist sie jedenfalls analog den von Döbner⁵⁾ bei der Einwirkung von Aldehyden und Brenztraubensäure auf Anilin in kalter, ätherischer Lösung erhaltenen, indifferenten Körpern zusammengesetzt, entsprechend der Formel

m-Amidobenzoësäure, Benzaldehyd und Brenztraubensäure.

Die Condensation erfolgte genau so, wie mit p-Amidobenzoësäure. Der ausgeschiedene und nach dem Erkalten der

⁵⁾ Diese Annalen **242**, 269.

6 Döbner, α -Alkyleinchoninsäuren und α -Alkylchinoline.

Lösung abfiltrirte Niederschlag, mit Alkohol und Aether gewaschen, bildet ein weisses Pulver, das sich in Alkohol schwer, in Aether, Petroläther, Chloroform und Benzol gar nicht, in Eisessig leicht löst. In Alkalien löst sich der Körper und wird aus solchen Lösungen durch Säuren wieder gefällt.

Die Säure wurde aus Eisessig wiederholt umkrystallisirt. Sie schmilzt über 300° unter Zersetzung. Die Elementaranalyse stimmt auf die Formel $C_{24}H_{18}N_2O_5$.

0,2615 g gaben 0,6698 CO_2 , entsprechend 0,1827 C und 0,1151 H_2O , entsprechend 0,0128 H.

0,3867 g gaben 24,5 ccm feuchtes Stickgas bei 22° und 757 mm Druck, entsprechend 0,0276 N.

	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_2O_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	69,57	69,50	—
H	4,83	4,89	—
N	6,76	—	7,14

Auch diese Säure gab beim Destilliren mit Natronkalk kein α -Phenylchinolin, sondern nur Anilin, und ist jedenfalls der vorübergehenden analog constituirt.

Wie die p-Amidobenzoësäure, gab die m-Amidobenzoësäure, obwohl die Versuche in der verschiedensten Weise modificirt wurden, keine Chinolinderivate.

Es scheint hiernach die Stellung des Carboxyls in den Amidobenzoësäuren einen Einfluss auf den Verlauf der Reaction zu haben.

II. Bz-Oxy-Py- α -Phenyleinchoninsäuren.

Die Methyläther dieser Säuren wurden bereits von Döbner⁶⁾ durch Einwirkung von Benzaldehyd und Brenztraubensäure auf o- und p-Anisidin dargestellt.

Die Reaction zwischen Brenztraubensäure, Benzaldehyd und Amidophenolen geht nach der Gleichung

⁶⁾ Diese Annalen **249**, 91.

vor sich und führt sowohl mit o- als mit p-Amidophenol zu Chinolinderivaten.

o-Amidophenol, Brenztraubensäure und Benzaldehyd.

α-Phenyl-o-oxycinchoninsäure,

Molekulare Mengen von o-Amidophenol, Brenztraubensäure und Benzaldehyd in absolutem Alkohol gelöst wurden fünf Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Weder während des Erhitzens, noch beim Erkalten schied sich ein fester Körper aus. Der Alkohol wurde abdestilliert und die zurückbleibende, braunschwarze, syrupöse Masse mit heissem Eisessig behandelt. Beim Erkalten der eisessigsauen Lösung krystallisierte in braunen Nadeln ein Körper aus, welcher nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig schöne gelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 247° bildete. Aus 100 g Amidophenol wurden 21 g Phenyl-o-Oxycinchoninsäure erhalten.

In Alkohol ist die Säure leicht löslich, ein wenig schwerer in Aether. Heisser Eisessig löst sie mit Leichtigkeit, kalter ziemlich schwer. In Petroläther, Chloroform und Benzol ist sie schwer löslich, fast ganz unlöslich in Wasser.

Alkalien lösen den Körper leicht auf und Säuren fällen ihn aus diesen Lösungen als flockigen Niederschlag.

Die Elementaranalyse führt zu der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_5$.

I. 0,2072 g gaben 0,5462 CO_2 , entsprechend 0,14896 C und 0,0796 H_2O , entsprechend 0,00884 H.

II. 0,2013 g gaben 0,5324 CO_2 , entsprechend 0,1452 C und 0,0762 H_2O , entsprechend 0,00846 H.

8 Döbner, α -Alkylcinchoninsäuren und α -Alkylchinoline.

III. 0,2332 g gaben 9,5 ccm feuchtes Stickgas bei 19° und 752 mm Druck, entsprechend 0,0108 N.

IV. 0,4396 g gaben 22 ccm feuchtes Stickgas bei 23° und 755 mm Druck, entsprechend 0,0246 N.

	Berechnet für $C_{16}H_{11}NO_3$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	72,45	71,94	72,13	—	—
H	4,15	4,27	4,21	—	—
N	5,28	—	—	4,65	5,60

Salze der Säure.

Das *Silbersalz* fällt aus der neutralen Ammonsalzlösung durch Zusatz von Silbernitratlösung als weisser, durch Erhitzen und beim längeren Liegen an der Luft zersetzlicher Niederschlag.

0,4064 g lufttrocken gaben 0,1179 Silber.

	Berechnet für $Ag.C_{16}H_{11}NO_3$	Gefunden
Ag	29,32	29,01

Das *Kupfersalz* schied sich als braunschwarzer Niederschlag pulverförmig ab durch Zusatz von Kupfernitratlösung zur neutralen Ammonsalzlösung.

1,5706 g lufttrocken verloren bei 120° 0,0396 g.

0,8043 g getrocknet gaben 0,1902 CuO, entsprechend 0,1517 Cu.

	Berechnet für $Cu(C_{16}H_{11}NO_3)_2 + CuO$	Gefunden
Cu	18,81	18,86
H ₂ O	2,61	2,52

Das *Calciumsalz* fällt aus der neutralen Ammonsalzlösung auf Zusatz von Chlorcalcium als blassgelber Niederschlag.

1,3626 g verloren bei 120° 0,0467 g.

0,5744 g trocken gaben 0,0544 CaO, entsprechend 0,0388 Ca.

	Berechnet für $Ca(C_{16}H_{11}NO_3)_2$	Gefunden
Ca	7,04	6,78
H ₂ O	3,07	3,50

α -Phenyl-o-oxychinolin.

Die Oxychinolincarbonsäuren spalten, wie auch die anderen Chinolincarbonsäuren, beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt

Kohlendioxyd ab und gehen in die betreffenden Oxychinoline über. Auf diesem Wege sind bereits das α -Phenyl- γ -oxychinolin

von Just⁷⁾, das o-Oxy- α -phenylchinolin⁸⁾

und die Methyläther des α -Phenyl-o-oxychinolins⁹⁾, sowie des α -Phenyl-p-oxychinolins¹⁰⁾

von Döbner dargestellt. Von den hydroxylierten α -Phenylchinolinen kennen wir ausserdem nur noch zwei auf anderem Wege gewonnene, nämlich das p-Oxy- α -phenylchinolin Weidel's

und das m-Oxy- α -phenylchinolin Kinkelin's

welche beide durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die entsprechenden Amidophenylchinoline gewonnen sind.

Das α -Phenyl-o-oxychinolin entsteht durch Destillation der vorher beschriebenen α -Phenyl-o-oxycinchoninsäure nach der Gleichung:

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1464.

⁸⁾ Diese Annalen **249**, 101.

⁹⁾ Diese Annalen **249**, 107.

¹⁰⁾ Diese Annalen **249**, 104.

Die bei der Destillation übergehende Base bildet ein gelb-braunes, sehr bald erstarrendes Oel.

Die erstarrte braune Masse löst sich in ätzenden, nicht aber in kohlensauen Alkalien. Salpetersäure löst dieselbe leicht auf, während Salzsäure mit der Base ein in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliches Chlorhydrat bildet, welches sich beim Erkalten dieser Lösung in feinen, hellgelben, glänzenden Nadeln wieder ausscheidet. Zur Reinigung der Base wurde das ganze Destillat mit verdünnter heisser Salzsäure behandelt.

Beim Behandeln des Chlorhydrates mit einer Lösung von Natriumcarbonat scheidet sich die Base als weisses, in Wasser unlösliches Pulver ab. Beim Erhitzen in Wasser schmilzt sie zu Oeltröpfchen zusammen, welche beim Erkalten erstarren.

Die Base ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Methylalkohol, etwas schwerer in Petroläther. Sie krystallisirt am besten aus Methylalkohol in durchsichtigen quadratischen Tafeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 59°.

Die Elementaranalyse führt zu der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$.

- I. 0,2769 g gaben 0,8257 CO_2 , entsprechend 0,2252 C und 0,1276 H_2O ,
entsprechend 0,0142 H.
II. 0,2326 g gaben 0,6923 CO_2 , entsprechend 0,18879 C und
0,1072 H_2O , entsprechend 0,0119 H.
III. 0,4020 g gaben 22,5 ccm feuchtes Stickgas bei 19,5° und 756 mm
Druck, entsprechend 0,02537 N.

	Berechnet für	Gefunden		
	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$	I.	II.	III.
C	81,45	81,33	81,17	—
H	4,98	5,18	5,13	—
N	6,36	—	—	6,31

Salzsaures Salz. — Die Chlorbestimmung wurde nach Carius im geschlossenen Rohre ausgeführt.

0,4433 g gaben 0,2450 AgCl, entsprechend 0,0606 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{11}NO.HCl$	
Cl	13,78	13,67

Platindoppelsalz. — Versetzt man die heisse Lösung mit Platinchlorid, so scheidet sich beim Erkalten ein dunkelgelbes Platindoppelsalz in Krystallnadeln aus.

0,4989 g, lufttrocken, verloren bei 110° 0,0207 g.

0,4782 g, „ gaben 0,1095 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{15}H_{11}NO.HCl)_2PtCl_4$	
Pt	22,81	22,89
$2H_2O$	4,14	4,11

Pikrat. — Das Pikrat der Base fällt aus der Mischung der ätherischen Lösungen der Base und der Pikrinsäure in gelben Nadeln, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 152° zeigen.

0,3492 g gaben 39,75 ccm feuchtes Stickgas bei $22,5^{\circ}$ und 756,5 mm Druck, entsprechend 0,0447 N.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{11}NO.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$	
N	12,44	12,81

Das *Chromat* zersetzt sich sofort beim Fällen der salzsauren Lösung der Base mit Kaliumdichromatlösung.

p-Amidophenol, Benzaldehyd und Brenztraubensäure.

α -Phenyl-p-oxycinchoninsäure.

Molekulare Mengen von Brenztraubensäure, Benzaldehyd und p-Amidophenol wurden in absolutem Alkohol gelöst und ihre Lösungen zusammengegossen. Beim Vermischen trat sofort eine bedeutende Erwärmung und reichliche Gasentwicklung

ein, und es schied sich aus der Flüssigkeit sofort ein gelber Körper von krystallinischem Habitus aus. Zur Vollendung der Reaction wurde die Mischung noch vier Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der entstandene Körper abfiltrirt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Die Ausbeute ist eine befriedigende, indess enthält das Rohproduct viel syrupöse Beimengungen.

Der Körper löst sich in Alkalien und fällt beim Neutralisiren dieser Lösungen mit Säuren wieder aus. In heissem Eisessig ist die Säure schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten in nicht sehr deutlich krystallinischer Form ab. Sehr viel absoluter Alkohol löst den Körper auf; ein Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure erhöht die Löslichkeit in Alkohol bedeutend. In Benzol, Petroläther und Chloroform ist die Säure unlöslich, in Aether schwer löslich.

In sehr viel heissem Wasser, leichter in heisser, verdünnter Salzsäure, löst sich die Säure und scheidet sich beim Erkalten in feinen Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren des Rohproductes aus Nitrobenzol oder aus Anilin wird die Säure am besten gereinigt. Beim Erkalten scheidet sich nur die Säure wieder aus, während syrupöse Substanzen gelöst bleiben. Durch Waschen mit Aether lässt sich das Lösungsmittel leicht von der ausgeschiedenen Säure entfernen. Wird die Säure dann noch aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, so ist sie analysenrein. Ihr Schmelzpunkt liegt über 320° .

Die Analysen der aus Salzsäure krystallisirten Säure stimmen auf die Formel $C_{16}H_{11}NO_3 + H_2O$.

- I. 0,3794 g, lufttrocken, verloren bei 150° 0,0328 g.
- II. 0,2513 g gaben 0,6654 CO_2 , entsprechend 0,18146 C und 0,0992 H_2O , entsprechend 0,0110 H.
- III. 0,1798 g gaben 0,4770 CO_2 , entsprechend 0,13009 C und 0,0666 H_2O , entsprechend 0,0074 H.
- IV. 0,4060 g gaben 19,5 ccm feuchtes Stickgas bei 20° und 753 mm Druck, entsprechend 0,02209 N.

	Berechnet für $C_{16}H_{11}NO_3$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	72,45	72,21	72,33	—	—
H	4,15	4,22	4,20	—	—
N	5,28	—	—	5,44	—
$1H_2O$	8,57	—	—	—	8,76

Salze der Säure.

Das *Calciumsalz*, dargestellt durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Calcium, Filtriren und Eindampfen des Filtrates, schied sich in röthlichgelben, warzenförmigen Massen aus.

0,2227 g, lufttrocken, verloren bei 120° 0,0077 g.

0,2150 g, getrocknet, gaben 0,0214 CaO, entsprechend 0,01528 Ca.

	Berechnet für $Ca(C_{16}H_{10}NO_3)_2$	Gefunden
Ca	7,04	7,11
$1H_2O$	3,07	3,46

Das *Bleisalz* wurde aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes durch Bleinitrat als hellbrauner Niederschlag gefällt.

0,4300 g, lufttrocken, verloren bei 120° 0,0200 g.

0,2062 g gaben 0,0851 $PbSO_4$, entsprechend 0,05814 Pb.

	Berechnet für $Pb(C_{16}H_{10}NO_3)_2$	Gefunden
Pb	28,16	28,05
$2H_2O$	4,89	4,65

Das *Kupfersalz* fällt aus der neutralen Ammoniumsalzlösung durch Zusatz von Kupfervitriollösung als schmutziggelber Niederschlag.

0,2236 g, bei 120° getrocknet, gaben 0,0299 CuO, entsprechend 0,02384 Cu.

	Berechnet für $Cu(C_{16}H_{10}NO_3)_2$	Gefunden
Cu	10,84	10,66

Das *Silbersalz* fällt als grauer, leicht zersetzlicher Niederschlag aus.

α-Phenyl-p-oxychinolin.

Durch Destillation der α -Phenyl-p-oxycinchoninsäure entsteht das α -Phenyl-oxychinolin:

Die als brauner Syrup überdestillirende Base erstarrt sehr bald zu einer glasartigen Masse. Letztere löst sich sowohl in Natronlauge, als auch in heisser verdünnter Salzsäure, jedoch nicht in kohlen saurem Natrium. Aus der salzsauren Lösung scheidet sich beim Erkalten das Chlorhydrat der Base in weissen, unter dem Mikroskope sichtbaren, warzenförmig gruppirten Krystallnadeln ab. Die ganze überdestillirte Masse wurde in das Chlorhydrat übergeführt und aus diesem durch Behandlung mit Natriumcarbonat die Base frei gemacht, welche sich als graue, amorphe Substanz abschied.

Die freie Base krystallisirt aus wässrigem Alkohol in langen, farblosen Nadeln. Auch in Methylalkohol sowie in Aether ist die Base leicht löslich und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in weissen Nadeln aus. Petroläther löst die Base nicht. In heissem Wasser ist sie schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 218° wieder aus. Sie wurde aus Wasser umkrystallisirt und analysirt. Die Analyse stimmt auf die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$.

0,1252 g gaben 0,3704 CO_2 , entsprechend 0,1010 C und 0,0614 H_2O ,
entsprechend 0,0068 H.

0,2433 g gaben 0,7245 CO_2 , entsprechend 0,1976 C und 0,1143 H_2O ,
entsprechend 0,0127 H.

0,2054 g lieferten 12,0 ccm feuchtes Stickgas bei 19° und 757,5 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	81,45	80,69	81,21	—
H	4,98	5,45	5,22	—
N	6,33	—	—	6,69

Platindoppelsalz. Das Platindoppelsalz der Base scheidet sich aus der heissen Lösung des Chlorhydrates auf Zusatz von Platinchlorid beim Erkalten in feinen, braungelben Nadeln ab.

0,1624 g, lufttrocken, verloren bei 120° 0,0204 g.

0,1420 g, getrocknet, gaben 0,0323 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{15}H_{11}NO.HCl)_2PtCl_4$	
Pt	22,81	22,75
4H ₂ O	12,27	12,57

Pikrat.

Das Pikrat scheidet sich aus der Mischung der ätherischen Lösungen der Base und der Pikrinsäure in sehr feinen, langen Nadeln ab, welche bei 201° schmelzen.

0,1577 g gaben 18 ccm Stickgas bei 24° und 758 mm Druck, entsprechend 0,0201 N.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{11}NO.C_6H_3(OH)(NO_2)_3$	
N	12,44	12,76

Das *Chromat* der Base scheidet sich aus der mässig warmen Lösung des Chlorhydrates in Wasser auf Zusatz von Kaliumdichromat in orangegelben Nadeln aus, welche sich bei Siedehitze und bei längerem Stehen leicht zersetzen.

II. Ueber Amidoderivate der α -Phenylcinchoninsäure;

von *Eduard Ferber*¹⁾.

Bei Einwirkung von Aldehyden und Brenztraubensäure auf Diamidobenzole lässt sich ein verschiedener Verlauf der Reactionen voraussehen, insofern die Condensation sich entweder auf beide oder nur auf eine Amidogruppe erstrecken kann. Zur Aufklärung dieser Frage habe ich die Einwirkung des Benzaldehyds und der Brenztraubensäure auf m-Phenylendiamin

¹⁾ Ed. Ferber, Inaug.-Dissert., Halle 1891.