

382. O. Doebner: Ueber die Synthese der  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäuren, eine spezifische Reaction auf Aldehyde.

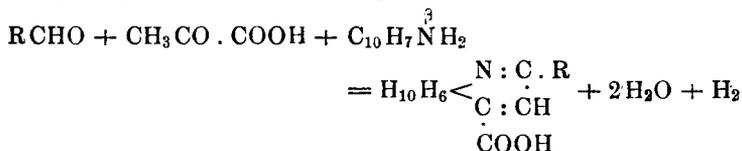
[Zweite Mittheilung.]

(Unter Mitwirkung von Hrn. A. Felber bearbeitet.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

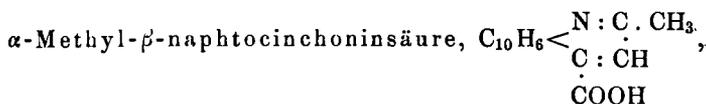
(Eingegangen am 28. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. G. Schulz.)

In einer ersten kurzen Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich hervorgehoben, dass die Bildung der  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäuren durch Erhitzen von Aldehyden, Brenztraubensäure und  $\beta$ -Naphtylamin in alkoholischer Lösung entsprechend der Gleichung



eine spezifische Reaction auf Aldehyde sei, welche zur Erkennung und Charakterisirung derselben, zu ihrer Unterscheidung von Ketonen und insbesondere zum Nachweis derselben in ätherischen Oelen sich zweckmässig verwenden lasse. Gleichzeitig wurden die Versuchsbedingungen für die Ausführung der Reaction dort genau angegeben. Zwei Vertreter dieser Gruppe von Säuren, nämlich die Säuren aus Benzaldehyd<sup>2)</sup> und Zimmtaldehyd<sup>3)</sup>, wurden bereits früher ausführlich untersucht. Die nachfolgend mitgetheilten Versuche, welche unter Mitwirkung des Hrn. A. Felber<sup>4)</sup> ausgeführt wurden, verfolgten den Zweck, die allgemeine Anwendbarkeit der Reaction für alle Aldehyde zu prüfen und — unter Verzicht auf eingehendere Bearbeitung dieser in ihren Eigenschaften durchaus analogen Säuren — die zur Charakteristik der wichtigsten Aldehyde dienenden physikalischen Eigenschaften derselben kurz zu präcisiren. Die Reaction tritt in der That bei allen Aldehyden ein mit alleiniger Ausnahme der Polyoxyaldehyde, speciell der Glucosen, wie dies unten näher erörtert wird.

1. Gesättigte Aldehyde der Methanreihe.



wird durch dreistündiges Erhitzen von 2 Mol. Brenztraubensäure und 1 Mol.  $\beta$ -Naphtylamin in alkoholischer Lösung erhalten. Das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 352.

<sup>2)</sup> Doebner und Kuntze, Ann. d. Chem. 249, 129.

<sup>3)</sup> Doebner und Peters, diese Berichte 23, 1238.

<sup>4)</sup> A. Felber, Inaug.-Dissert., Halle a. S. 1893.

eine Molekül Brenztraubensäure spaltet sich hierbei in Acetaldehyd und Kohlensäure und kann daher auch durch 1 Mol. Acetaldehyd ersetzt werden. Dieselbe Säure bildet sich auch, wenn die genannten Agentien in kalter, ätherischer Lösung zusammentreffen und scheidet sich nach etwa 24 stündiger Einwirkung fast völlig rein aus.

Aus 20 g Brenztraubensäure und 14 g  $\beta$ -Naphthylamin wurden etwa 7 g reiner Säure gewonnen. Die Säure bildet farblose, kleine Nadeln vom Schmelzpunkt  $310^{\circ}$ , unlöslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, schwer löslich in absolutem Alkohol, Benzol, Aether, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Diese und die analogen Säuren werden am besten aus einer Mischung von Alkohol und Wasser (etwa gleiche Theile) umkrystallisirt. Ferner krystallisiren sie als Chlorhydrate sehr gut aus einer Mischung von Alkohol und concentrirter Salzsäure.

Analyse der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure: Ber. für  $C_{15}H_{11}NO_2$ .

Procente: C 75.95, H 4.64, N 5.91.

Gef. » » 75.88, » 4.80, » 6.07.

Das Kalium- und Ammoniumsals, sowie das Baryum- und Calciumsals krystallisiren aus wenig heissem Wasser in langen, farblosen Nadeln.

Analyse des bei  $100^{\circ}$  getrockneten Calciumsalzes: Ber. für  $(C_{15}H_{10}NO_2)_2Ca$ .

Procente: CaO 10.93.

Gef. » » 10.91.

Durch Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt für sich oder besser mit Aetzkalk wird sie in Kohlensäure und  $\beta$ -Naphthochinaldin,  $C_{10}H_6$

$\left\langle \begin{array}{l} N=C \cdot CH_3 \\ CH:CH \end{array} \right.$  (Schmelzpunkt  $82^{\circ}$ )<sup>1)</sup>, gespalten.

Die  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure,  $C_{10}H_6$   $\left\langle \begin{array}{l} N:C \cdot C_2H_5 \\ C:CH \\ \dot{C}OOH \end{array} \right.$ ,

durch 3 stündiges Erhitzen von je 1 Mol. Propylaldehyd, Brenztraubensäure und  $\beta$ -Naphthylamin erhalten, krystallisirt aus verdünntem Weingeist in farblosen, kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt  $283^{\circ}$ .

Aus einer Mischung von Alkohol und concentrirter Salzsäure krystallisirt ihr Chlorhydrat in grossen, concentrisch gruppirten Nadeln.

Analyse der Säure: Ber. für  $2H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  12.54.

Gef. » » 12.30.

Ber. für  $C_{16}H_{13}NO_2$ .

Procente: C 76.49, H 5.17.

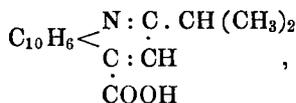
Gef. » » 76.52, » 5.37.

<sup>1)</sup> Doebner und v. Miller, diese Berichte 17, 1711.

Die Säure spaltet sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt glatt in Kohlensäure und  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -naphtochinolin,  $C_{10}H_6$   $\left\langle \begin{array}{l} N=C \cdot C_2H_5 \\ CH:\dot{C}H \end{array} \right.$

Letztere Base wird in zollangen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $63^\circ$  erhalten durch Vermischen ihrer kalten alkoholischen Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung.

Die  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -naphtocinchoninsäure,



entsteht in guter Ausbeute nach dem beschriebenen Verfahren aus Isobutylaldehyd. 10 g des Aldehyds lieferten 18 g der Säure. Dieselbe krystallisirt in fleischgelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $266^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{15}NO_2$ .

Procente: C 76.98, H 5.66, N 5.28.

Gef. » » 76.23, » 6.18, » 5.20.

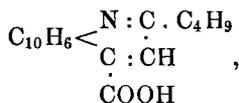
$\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -naphtochinolin, durch Erhitzen der Säure mit Aetzkalk erhalten, krystallisirt aus Spiritus oder Petroläther in Blättchen vom Schmelzpunkt  $77^\circ$ .

Analyse des in grüngelben Nadeln krystallisirenden Goldsalzes der Base: Ber. für  $C_{16}H_{15}N$ ,  $ClH + AuCl_3$ .

Procente:  $1 H_2O$  3.05, Au 35.00.

Gef. » » 3.23, » 35.30.

Die  $\alpha$ -Isobutyl- $\beta$ -naphtocinchoninsäure,



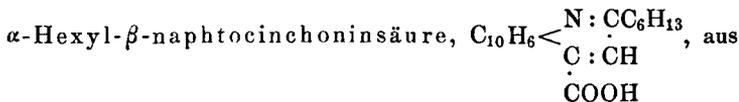
aus Isovaleraldehyd gewonnen, krystallisirt aus Essigäther in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $251^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{17}NO_2$ .

Procente: C 77.42, H 6.09.

Gef. » » 77.14, » 6.09.

Das aus ihr abgespaltenene  $\alpha$ -Isobutyl- $\beta$ -naphtochinolin, lange Nadeln, schmilzt bei  $55^\circ$ .



Oenanthol, kleine, fleischfarbene Krystalle vom Schmelzpunkt  $291^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{21}NO_2$ .

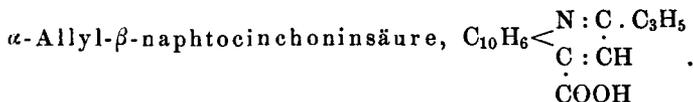
Procente: C 78.17, H 6.84.

Gef. » » 77.99, » 7.10.

Das  $\alpha$ -Hexyl- $\beta$ -naphthochinolin scheidet sich aus alkoholischer Lösung durch Wasserzusatz in langen, seidglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $83^{\circ}$  aus.

## 2. Ungesättigte Aldehyde.

Von der Gruppe der ungesättigten Aldehyde wurden Crotonaldehyd, Tiglynaldehyd, Citronellal und Citral in die  $\beta$ -Naphthocinchoninsäuren übergeführt.



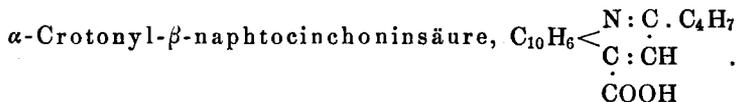
Crotonaldehyd reagirt auf  $\beta$ -Naphthylamin und Brenztraubensäure in alkoholischer Lösung verhältnissmässig träge; es entstehen neben geringen Mengen der Naphthocinchoninsäure indifferente neutrale Producte, von welchen die Säure durch Ausziehen mit Ammoniak getrennt werden muss; aus der filtrirten, ammoniakalischen Lösung wird durch Neutralisiren mit Essigsäure die  $\alpha$ -Allyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure abgeschieden, welche aus viel Weingeist in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $289^{\circ}$  krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{18}NO_2$ .

Procente: C 77.56, H 4.94.

Gef. » » 77.48, » 5.20.

Das durch trockne Destillation der Säure gewonnene  $\alpha$ -Allyl- $\beta$ -naphthochinolin krystallisirt aus Weingeist in Nadeln vom Schmelzpunkt  $78^{\circ}$ .



Weit glatter als Crotonaldehyd reagirt der diesem homologe Tiglynaldehyd,  $\overset{CH_3}{\overset{\cdot}{C}} \overset{CH_3}{\overset{\cdot}{C}} \overset{\cdot}{C}H=CH \cdot CHO$ , auf  $\beta$ -Naphthylamin und Brenztraubensäure in erhitzter alkoholischer Lösung. In einer Ausbeute von etwa 100 pCt. des Tiglynaldehyds wird die  $\alpha$ -Crotonyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure erhalten, welche durch Behandlung mit Aether von syrupösen Nebenproducten befreit und durch Krystallisiren aus 96 procentigem Weingeist rein erhalten wird. Dieselbe bildet feine, tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt  $226^{\circ}$ . Sie enthält ein Molekül Krystallwasser, welches sie bei  $120^{\circ}$  abgibt.

Analyse: Ber. Procente:  $1H_2O$  6.10.

Gef. » » 6.22.

Ber. für  $C_{18}H_{15}NO_2$ .

Procente: C 77.97, H 5.42, N 5.06.

Gef. » » 78.12, » 6.63, » 5.07.

Das Silbersalz bildet ein weisses, schwer lösliches Pulver.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{14}NO_2Ag$ .

Procente: Ag 28.12.

Gef. » » 28.53.

Das Chlorhydrat stellt gelbe, concentrisch gruppirte Nadeln dar.

Das durch Destillation der Säure erhaltene  $\alpha$ -Crotonyl- $\beta$ -naphthochinolin bildet ein dickes braunes Oel, dessen Platinsalz aus heissem Wasser in gelben Blättchen krystallisirt. Das Salz verliert bei  $120^0$  3 Moleküle Krystallwasser.

Analyse: Ber. Procente:  $3H_2O$  5.82.

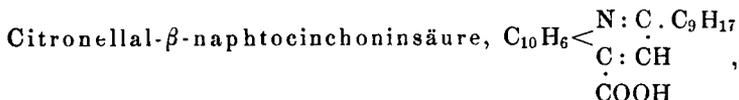
Gef. » » 6.04.

Ber. für  $(C_{17}H_{15}NO_2, HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 22.22.

Gef. » » 22.77.

Der zu diesen Versuchen erforderliche Tiglinaldehyd (Sdp.  $118^0$ ) wurde nach dem Verfahren von Lieben und Zeisel aus Propylaldehyd und Acetaldehyd durch Condensation mit einer 27procentigen Natriumacetatlösung dargestellt. Andererseits wurde aus einem durch trockne Destillation des Guajakharzes gewonnenen, noch unreinen Tiglinaldehyd dieselbe Naphtocinchoninsäure erhalten und damit die von Herzig<sup>1)</sup> bereits nachgewiesene Identität des bei der Destillation des Guajakharzes neben Guajacol auftretenden, früher als Guajacen oder Guajol bezeichneten Körpers mit dem synthetisch dargestellten Tiglinaldehyd bestätigt.



aus Citronellaöl.

Bereits in der ersten Mittheilung wurde darauf hingewiesen, dass die Synthese der  $\beta$ -Naphtocinchoninsäuren ein sehr brauchbares Mittel zum Nachweis von Aldehyden in ätherischen Oelen sei. In dem von *Andropogon nardus* herstammenden Citronellaöl findet sich nach den Beobachtungen von Dodge<sup>2)</sup> das Citronellal, ein zur Reihe des Crotonaldehyds gehöriger ungesättigter Aldehyd  $C_{10}H_{18}O$ , welcher von Kremers<sup>3)</sup> auch im Oel von *Eucalyptus maculata* var. *citriodora*, sowie von Semmler<sup>4)</sup> im »deutschen Melissenöl« (von *Melissa officinalis*) aufgefunden wurde.

Es gelingt ohne Schwierigkeit, diesen Aldehyd in Form seiner  $\beta$ -Naphtocinchoninsäure in diesen ätherischen Oelen, in welchen er

<sup>1)</sup> Herzig, Monatshefte f. Chem. 1882, 120.

<sup>2)</sup> Dodge, Amer. Chem. Journ. 11, 456; diese Berichte 23, Ref. 175.

<sup>3)</sup> E. Kremers, Amer. Chem. Journ. 14, 203; diese Berichte 25, Ref. 644.

<sup>4)</sup> Semmler, diese Berichte 24, 208.

mit Terpenen und anderen Bestandtheilen gemischt ist, nachzuweisen. Zu meinen Versuchen diente ein von Schimmel & Co. in Leipzig bezogenes Citronellaöl, welches zwischen 180° und 240° siedete. Zunächst wurde zum Vergleich die Säure aus reinem Citronellal (Sdp. 202—207°) — ebenfalls von Schimmel & Co. bezogen — dargestellt und hierauf direct das Oel der Reaction unterworfen.

Um die Bildung der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure zu vermeiden, wurde — da der Gehalt jener Fraction an Citronellal nicht bekannt war — ein erheblicher Ueberschuss des Oels angewandt. 100 g des Citronellaöls (Fraction 180—240°) wurden mit 12 g Brenztraubensäure und 20 g  $\beta$ -Naphthylamin in absolutem Alkohol gelöst und 3 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbad erhitzt. Aus der erkalteten Mischung hatte sich reichlich die Citronellal- $\beta$ -naphthocinchoninsäure krystallinisch ausgeschieden. Die Säure wurde mit Aether ausgewaschen, sodann aus einer heissen Mischung von Alkohol und conc. Salzsäure umkrystallisirt. Aus dem grüngelbe, lange Nadeln bildenden Chlorhydrat wurde die Säure durch Lösen desselben in Ammoniak und Ansäuern mit Essigsäure als käsiger, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag abgeschieden und aus verdünntem Alkohol nochmals umkrystallisirt. Die Menge der so gewonnenen Säure betrug 9.5 g.

Die Säure bildet farblose Nadeln vom Schmp. 225°.

Analyse der bei 130° getrockneten Säure: ber. für  $C_{23}H_{25}NO_2$

Procente:	C	79.54	H	7.20,
Gef.	»	»	78.95	» 7.21.

Das Silbersalz der Säure stellt ein weisses, schwer lösliches Pulver dar.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{24}NO_2Ag$ .

Procente:	Ag	23.78.
Gef.	»	» 24.42.

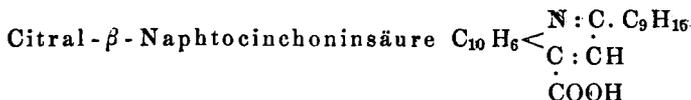
Durch Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt entsteht unter Kohlensäureabspaltung das Citronellal- $\beta$ -naphthochinolin, eine aus verdünntem Alkohol oder Petroleumäther in seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 53° krystallisirende Base.

Das Platinsalz der Base bildet gelbe Blättchen.

Analyse: Ber. für  $(C_{22}H_{25}N, HCl)_2PtCl_4$ .

Procente:	Pt	19.13.
Gef.	»	» 19.33.

Ebenso wie im Citronellaöl wird sich mittels des soeben beschriebenen Verfahrens der Citronellaldehyd auch in den anderen in Betracht kommenden ätherischen Oelen mit Leichtigkeit nachweisen lassen.



Der dem Citronellaldehyd nach Zusammensetzung und Vorkommen sehr nahe stehende Aldehyd Citral oder Geranial,  $C_{10}H_{16}O$ , lässt sich in Form seiner  $\beta$ -Naphtocinchoninsäure ebenfalls leicht erkennen. Das Citral ist seither im Apfelsinenschalenöl, Citronenöl und Lemon-grasöl aufgefunden und aus dem im indischen Geraniumöl enthaltenen zugehörigen Alkohol, dem Geraniol, von Semmler<sup>1)</sup> durch Oxydation erhalten worden. Das zu dem Versuche verwandte Citral aus Citronenöl war von Schimmel & Co. bezogen und zeigte genau den Sdp. 225°.

20 g Citral, 12 g Brenztraubensäure und 20 g  $\beta$ -Naphthylamin, in alkoholischer Lösung drei Stunden erhitzt, ergaben 14 g der Citral- $\beta$ -naphtocinchoninsäure. Letztere krystallisirt aus heissem Spiritus in citrongelben Blättern vom Schmp. 197° und enthält  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser fester gebunden, welches selbst bei 150° noch nicht entweicht.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{23}NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ .

Procente: C 77.96, H 6.78.

Gef. » » 77.53, 77.73, » 6.62, 6.67.

Das salzsaure Salz der Säure krystallisirt aus Alkohol in orange-gelben Nadeln.

Analyse des Silbersalzes: Ber. für  $C_{23}H_{22}NO_2Ag$ .

Procente: Ag 23.89.

Gef. » » 24.48.

Die durch Erhitzen der Säure gewonnene Base bildet ein braunes Oel, welches nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Nachweis des Citronellals neben Citral im Citronenöl.

Um die Ausbeute an Citral- $\beta$ -naphtocinchoninsäure aus Citronenöl zu ermitteln und festzustellen, ob die Reaction überhaupt zu quantitativen Bestimmungen von Aldehyden in ätherischen Oelen brauchbar ist, wurde das von Schimmel & Co. unter der Bezeichnung Oleum Citri Ia Pharm. G. III in den Handel gebrachte Präparat der Reaction unterworfen. Dies Oel hatte den Sdp. 187—200°, konnte demnach nur verhältnissmässig wenig Citral (Sdp. 225°) enthalten, musste vielmehr der Hauptsache nach aus Terpenen bestehen.

120 g des Ol. Citri wurden mit 12 g Brenztraubensäure und 20 g  $\beta$ -Naphthylamin in alkoholischer Lösung drei Stunden digerirt. In der erkalteten Flüssigkeit schied sich der grösste Theil der  $\beta$ -Naphtocinchoninsäure aus, einen kleinen Theil lieferte noch die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1098; 24, 202.

etwas eingeengte Lösung. Es wurden 11 g der rohen Säure gewonnen. Schon durch den Schmp. (etwa 190 bis 230°) erwies sich letztere als ein Gemenge verschiedener Körper und liess sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in der That leicht in zwei Säuren zerlegen, nämlich in eine etwa  $\frac{1}{4}$  der Gesamtmenge bildende schwer lösliche Säure vom Schmp. 197°, welche sich als identisch mit Citral- $\beta$ -naphtocinchoninsäure erwies und in eine leichter lösliche Säure (etwa  $\frac{3}{4}$ ) vom Schmp. 225°, die als Citronellal- $\beta$ -naphtocinchoninsäure sich durch Eigenschaften und Analyse ergab.

Letztere Säure verlor bei 150° 1 Mol. Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{25}NO_2 + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  4.93, C 75.48, H 6.85.

Gef. » » 4.89, » 75.20, » 6.06.

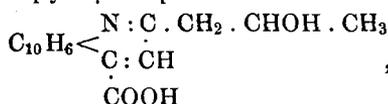
Durch diese Resultate ist das Vorkommen des Citronellaldehyds im Oleum Citri, und zwar in nicht unerheblicher Menge erwiesen. Eine genauere quantitative Bestimmung eines Aldehyds in einem ätherischen Oel dürfte sich mittels der Naphtocinchoninsäurereaction nicht realisiren lassen, da dieselbe nicht in theoretischer Ausbeute verläuft und ein Ueberschuss von Brenztraubensäure und  $\beta$ -Naphtylamin im Verhältniss zur Menge des Aldehyds die Bildung der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Naphtocinchoninsäure veranlasst, welche sich den betreffenden  $\beta$ -Naphtocinchoninsäuren beimischt. Immerhin dürften sich aber annähernd brauchbare Anhaltspunkte über den Aldehydgehalt in ätherischen Oelen durch vorherige Feststellung der Ausbeute an der betreffenden Alkylnaphtocinchoninsäure aus dem reinen Aldehyd und nachherige vergleichende Bestimmungen der Ausbeuten aus bestimmten Mengen des zu untersuchenden Oeles erzielen lassen.

### 3. Oxyaldehyde.

In der ersten Mittheilung wurde bereits erwähnt, dass die als Aldehyde aufgefassten Zuckerarten, wie Dextrose, Galactose nicht die entsprechenden  $\beta$ -Naphtocinchoninsäuren lieferten. Diese Beobachtung war geeignet, Zweifel an der Aldehydnatur der Zuckerarten zu erwecken, sofern die Reaction als eine ohne Einschränkung für alle Aldehyde gültige erwiesen werden konnte. Andererseits aber konnte möglicherweise die eigenartige Structur der Zuckerarten, speciell die Anhäufung von Hydroxylgruppen dem Zustandekommen der Reaction hinderlich sein. Um diese Fragen experimentell zu entscheiden, habe ich einige Oxyaldehyde, welche den Zuckerarten nahe stehen, der Reaction unterworfen, nämlich Aldol,  $CH_3CHOHCH_2CHO$ , und Glycerose,  $CH_2OHCHOHCHO$ . Es zeigte sich, dass das Aldol, bei welchem die Hydroxylgruppe nicht an einem der Aldehydgruppe benachbarten Kohlenstoffatom sich befindet, ganz normal die entsprechende  $\beta$ -Naphtocinchoninsäure liefert, dass dagegen Glycerose, welche in der  $\alpha$ -

und  $\beta$ -Stellung je ein Hydroxyl enthält, die Reaction nicht eingeht, vielmehr wurde bloß  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure erhalten. Dies Resultat macht es wahrscheinlich, dass die Gegenwart mehrerer Hydroxylgruppen, insbesondere einer solchen in der  $\alpha$ -Stellung, die Reaction erschwert oder überhaupt verhindert, sodass also das Versagen der Reaction bei den Zuckerarten nicht als ein Argument gegen die Aldehydnatur derselben angesehen werden kann. Die im Uebrigen bei allen Aldehyden anwendbare Reaction ist demnach als allgemeine Reaction auf Aldehyde nur mit der angedeuteten Einschränkung gültig.

Die  $\alpha$ -Oxypropyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure,



aus Aldol auf beschriebene Weise dargestellt, krystallisirt aus Weingeist in farblosen Nadeln vom Schmp. 234°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ .

Procente: C 72.60, H 5.34.

Gef. » » 73.15, » 5.65.

Die durch Erhitzen der Säure neben Kohlensäure sich bildende Base ( $\alpha$ -Oxypropyl- $\beta$ -Naphthochinolin) stellt ein gelbbraunes Oel dar.

$\alpha$ -Furfuryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \\ \text{C} : \text{CH} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$ ,

aus Furfurol in guter Ausbeute erhalten, krystallisirt aus Spiritus in grossen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 275°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ .

Procente: C 74.74, H 3.80.

Gef. » » 74.47, 74.72, » 4.10, 3.90.

Das Chlorhydrat bildet braungelbe Nadeln.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_3, \text{HCl}$ .

Procente: Cl 10.96.

Gef. » » 11.51.

$\alpha$ -Furfuryl- $\beta$ -naphthochinolin bildet sich glatt beim Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt und krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 94°.

#### 4. Aromatische Aldehyde.

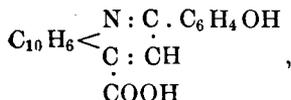
Aus der Gruppe der Aldehyde der aromatischen Reihe ist die  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -Naphthocinchoninsäure aus Benzaldehyd<sup>1)</sup> (Schmp. 296°) und die  $\alpha$ -Cinnameryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure aus Zimtaldehyd<sup>2)</sup> (Schmp. 305°) bereits bekannt. Nachstehend sind

<sup>1)</sup> Doebner u. Kuntze, Ann. d. Chem. 249, 129.

<sup>2)</sup> Doebner u. Peters, Diese Berichte 23, 1238.

die  $\beta$ -Naphthocinchoninsäuren aus einigen anderen aromatischen Aldehyden, namentlich solchen, welche im Pflanzenkörper auftreten, beschrieben.

*o*-Oxyphenyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure,



aus Salicylaldehyd.

Die Reaction verläuft in heisser alkoholischer Lösung nahezu quantitativ, während in ätherischer Lösung indifferente Nebenproducte entstehen. 10 g Salicylaldehyd, 10 g Brenztraubensäure und 14 g  $\beta$ -Naphthylamin lieferten nach 3 stündigem Erhitzen in alkoholischer Lösung 22 g der Säure, welche sich sofort rein in grossen farblosen Krystallen abscheidet. Schmp. 226°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ .

Procente: C 76.18, H 4.12.  
Gef. » » 75.92, 75.87, » 4.92, 4.29.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus Alkohol in langen, citrongelben Nadeln.

Die durch Erhitzen der Säure unter Abspaltung von Kohlensäure entstehende Base krystallisirt aus Spiritus in zolllangen, farblosen Nadeln vom Schmp. 217°.

Anisyl- $\beta$ -Naphthocinchoninsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \text{N: C. C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3) \\ \diagdown \text{C: CH} \\ \text{COOH} \end{array},$

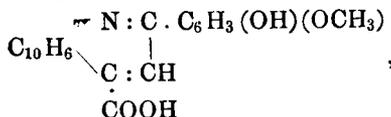
aus Anisaldehyd in guter Ausbeute entstehend, bildet farblose prismatische Krystalle, in Alkohol schwer löslich, bei 283° schmelzend.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ .

Procente: C 76.59, H 4.56.  
Gef. » » 76.48, » 4.74.

Die durch Erhitzen der Säure entstehende Base bildet concentrisch gruppirte, farblose Nadeln von Schmelzpunkt 184°.

Vanillyl- $\beta$ -Naphthocinchoninsäure,



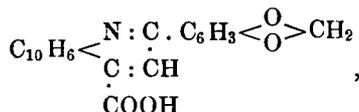
aus Vanillin erhalten, bildet citronengelbe, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 288°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ .

Procente: C 73.04, H 4.05, N 4.06.  
Gef. » » 73.13, » 4.23, » 4.26.

Das Chlorhydrat der Säure bildet orangegelbe Nadeln. Eine krystallinische Base konnte aus der Säure nicht erhalten werden, da letztere bei höherer Temperatur sich tiefer zersetzt.

Piperonyl- $\beta$ -Naphthocinchoninsäure,



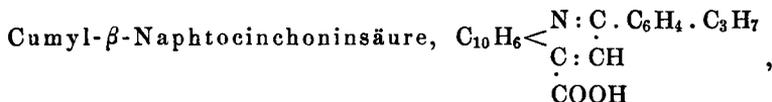
aus Piperonal gewonnen, bildet gelbe, kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 292°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ .

Procente: C 73.47, H 3.78.

Gef. » » 73.28, » 4.30.

Die durch Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt gewonnene Chinolinbase stellt concentrisch gruppirte Nadeln dar, die bei 178° schmelzen.



aus Cuminol bildet citronengelbe, in Alkohol ziemlich lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 255°. Das Chlorhydrat krystallisirt aus alkoholischer Salzsäure in langen, schwefelgelben, seidenglänzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ .

Procente: C 80.93, H 5.54.

Gef. » » 80.47, » 5.50.

Durch Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt wird die entsprechende Chinolinbase gewonnen, welche aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 150° krystallisirt.

Analyse des Platinsalzes: Ber. für  $(\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}, \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ .

Procente: Pt 29.06.

Gef. » » 29.29.

Hrn. Dr. O. Kaltwasser und Hrn. P. Sauer bin ich für thatkräftige Unterstützung bei der Ausführung vorstehender Versuche zu bestem Danke verpflichtet.