

E. Mylius zu betrauen. Das Secretariat soll alsbald die erforderlichen weiteren Schritte in dieser Angelegenheit veranlassen.

2) Herr Wichelhaus wird beauftragt, dem Vorstande Vorschläge zur Verbesserung der Redaction der in den Berichten zu veröffentlichenden Originalabhandlungen zu machen.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

28. Adolf Baeyer und O. R. Jackson: Ueber die Synthese der Homologen des Hydrocarbostyrils und des Chinolins.

[Aus dem chem. Laborat. der Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 17. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da die in einer früheren Mittheilung¹⁾ beschriebene Synthese des Chinolins auf nassem Wege zunächst auf der Bildung des Hydrocarbostyrils beruht, so mussten zur Gewinnung der Homologen des Chinolins die Bedingungen studirt werden, unter denen Homologe des Hydrocarbostyrils entstehen.

Als erstes Ergebniss stellte es sich heraus, dass die Bildung des Carbostyrils und des Hydrocarbostyrils genau in derselben Weise stattfindet, wie die des Cumarins und des Hydrocumarins (Anhydrid der Hydrocumarsäure).

Bekanntlich hat Perkin²⁾ gezeigt, dass das Cumarin nicht das Anhydrid der Orthocumarsäure, sondern einer isomeren Säure ist, welche von Williamson durch Behandlung von Cumarin mit Alkalien erhalten worden ist, und die im freien Zustande sofort wieder in Cumarin übergeht. Die Orthocumarsäure dagegen lässt sich nicht durch Erhitzen in Cumarin überführen, wohl aber durch Erwärmen der Acetylorthocumarsäure über ihren Schmelzpunkt.³⁾

Ganz ebenso verhält sich nun die Orthoamidozimmtsäure. Die durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure aus der Orthonitrozimmtsäure erhaltene Säure geht nicht von selbst in Carbostyril über, sie zeigt grosse Neigung zum Verharzen und zersetzt sich beim Erhitzen. Dagegen liefert die Acetylorthoamidozimmtsäure beim Erhitzen Carbo-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1920.

²⁾ J. chem. soc. 1877, I., 417. Vergl. darüber auch Fittig, Ann. Chem. Pharm. 200, 95.

³⁾ Tiemann u. Herzfeld, diese Berichte XI, 287.

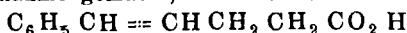
styril, welches sich sonst durch Behandeln der Orthonitrozimmtsäure (Chiozza) oder des Aethers derselben¹⁾ mit Schwefelammonium darstellen lässt. Offenbar liegt also dem Carbostyril eine Säure zu Grunde, welche zu der Orthoamidozimmtsäure in demselben Isomerieverhältniss steht, wie die Säure des Cumarins zu der Orthocumarsäure, ein Verhältniss, welches die grösste Aehnlichkeit mit den Beziehungen der Malein- zu der Cumarsäure hat.

Diese Uebereinstimmung lässt sich nun noch weiter verfolgen. Ebenso wie das Reductionsprodukt der Fumarsäure, die Bernsteinsäure, nur in einer Modification bekannt ist und in dieser leicht ein Anhydrid bildet, so liefert auch das Reductionsprodukt der Orthocumarsäure schon bei der Temperatur des Wasserbades ein Anhydrid, und die Orthoamidohydrozimmtsäure ist überhaupt gar nicht im freien Zustand bekannt, sondern geht spontan in das innere Anhydrid, das Hydrocarbostyril, über.

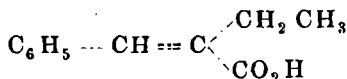
Wenn es sich dabei darum handelt, Homologe des Hydrocarbostyrils darzustellen, so kann man der Analogie nach sicher sein, in allen Fällen zum Ziele zu gelangen, wo das Cumarin existirt. Bekanntlich hat Perkin aus dem Salicylaldehyd mittelst Propionsäure, Buttersäure und Baldriansäure die entsprechenden Homologen des Cumarins dargestellt. Die aus Bittermandelöl mit diesen Säuren gewonnenen Homologen der Zimmtsäuren müssen daher auch ein Homologes des Carbostyrils und des Hydrocarbostyrils geben. Dieser Schluss hat sich nun auch vollständig bestätigt, wie aus den folgenden in der Buttersäurereihe angestellten Versuchen hervorgeht.

Behandelt man die Phenylangelikasäure von Fittig und Bieber, welche nach der Perkin'schen Methode mittelst Bittermandelöl und normaler Buttersäure dargestellt wurde, mit Natriumamalgam, so entsteht die entsprechende Phenylvaleriansäure. Diese wird nitriert und das rohe Gemisch von Nitrosäuren reducirt. Aus der darin enthaltenen Orthosäure bildet sich dann ein Homologes des Hydrocarbostyrils, welches sich aus der sauren Reductionsflüssigkeit ausscheidet, während die anderen Stellungen angehörenden Amidosäuren gelöst bleiben.

Was die Constitution der Phenylangelikasäure betrifft, so hat Perkin die Annahme gemacht, dass dieselbe durch die Formel



ausgedrückt werde, während Fittig²⁾ geneigt ist, sie in folgender Weise aufzufassen:

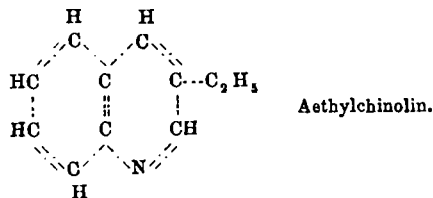
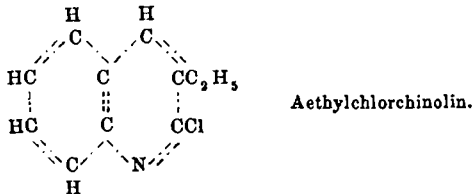
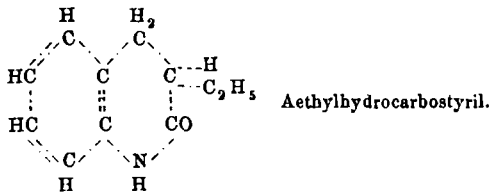
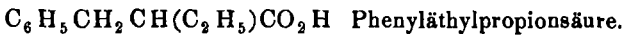
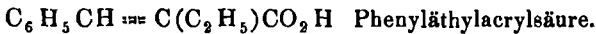


¹⁾ Morgan, Ch. News 36, 269.

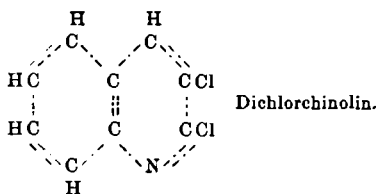
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 172.

Das Verhalten des Hydrocarbostyryls der Phenylvaleriansäure beweist, dass Fittig Recht hat.

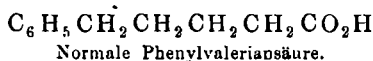
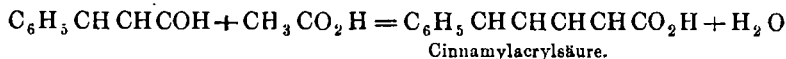
Behandelt man nämlich das Hydrocarbostyryl dieser Säure mit Phosphorpentachlorid, so entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}NCl$, welcher sich ganz ähnlich verhält wie das aus dem Hydrocarbostyryl gewonnene Dichlorchinolin, und auch ebenso wie letzteres bei der Behandlung mit Jodwasserstoff in eine chlorfreie Base $C_{11}H_{11}N$ vom Charakter des Chinolins übergeht. Dieses übereinstimmende Verhalten der Phenylpropionsäure und der Phenylvaleriansäure macht es nun in hohem Grade wahrscheinlich, dass letztere sich nicht von der normalen Valeriansäure, sondern von der α -Aethylpropionsäure ableitet. Hieraus ergeben sich folgende Formeln:



Der Umstand, dass in dem äthylirten Chlorprodukt nur ein Chloratom enthalten ist, während bei Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Hydrocarbostyryl ein Dichlorchinolin entsteht, spricht dafür, dass in letzterem das zweite Chlor an der Stelle befindlich ist, wo im Aethylchinolin das Aethyl steht, wie folgende Formel zeigt:



Eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit dieser Auffassung ist der Umstand, dass die mit der Phenyläthylpropionsäure isomere normale Phenylvaleriansäure kein Hydrocarbostyryl liefert. Diese Säure erhält man durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf die Hydrocinnamylacrylsäure, welche Perkin aus Zimmtaldehyd und Essigsäureanhydrid und Reduction der so erhaltenen Säure mit Natriumamalgam gewonnen hat:



Behandelt man die normale Phenylvaleriansäure mit Salpetersäure und reducirt nachher, so erhält man, wie eben angegeben, keine dem Hydrocarbostyryl ähnliche Substanz. Da es nun in hohem Grade wahrscheinlich ist, dass ein Theil der rohen Nitrosäuren aus der Orthosäure besteht, so geht daraus hervor, dass die Orthoamidophenylvaleriansäure nicht im Stande ist, ein inneres Anhydrid zu bilden, wie es die Phenyläthylpropionsäure thut, und dass daher die Bildung solcher Körper bis jetzt nur bei Säuren von dem Charakter der Phenyl-essig- und der Phenylpropionsäure bekannt ist.

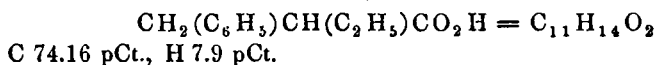
Dieses Resultat ist insofern von allgemeinerem Interesse, als danach die Existenz von Homologen des Chinolins mit mehr als 5 Atomen Kohlenstoff in dem Seitenring unwahrscheinlich erscheint, was vollständig mit der Koerner'schen Hypothese übereinstimmt, dass das Chinolin ein Naphtalin ist, in welchem eine CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt ist.

Im folgenden ist das thatsächliche Material kurz zusammengestellt.

Phenyläthylpropionsäure.

Phenylangelikasäure wird mit dem 5—10 fachen Gewicht Wasser übergossen und die berechnete Menge Natriumamalgam unter Umschütteln allmählig hinzugefügt. Die Reduction geht sehr leicht ohne

Wasserstoffentwicklung von statten; um indess sicher zu sein, dass die Reaction vollständig zu Ende geführt sei, wurde die Masse noch mit überschüssigem Amalgam digerirt. Auf Zusatz einer Säure scheidet sich die Phenyläthylpropionsäure aus der alkalischen Flüssigkeit als ein Oel ab, welches mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Abdestilliren des letzteren hinterbleibt die Substanz als ein farbloses Oel, welches in einer Kältemischung nur dickflüssig wird, aber nicht erstarrt. Sie siedet bei 272° (Quecksilber nicht ganz im Dampf) ohne Zersetzung. Die Analyse der freien Säure gab nur annähernd stimmende Zahlen. Gef. C 73.3; H 7.8 berechnet für die Formel:

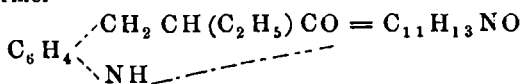


Das Silbersalz dagegen, ein weisser, käsiger Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich und gegen Licht sehr beständig ist, lieferte befriedigende Resultate: gef. Ag: 1) 37.68, 2) 37.85 pCt.; berechnet für die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{AgO}_2$ Ag: 37.90 pCt. Das Barytsalz ist in Wasser leicht löslich und trocknet beim Verdunsten der Lösung als Firniss ein.

Aethylhydrocarbostyryl.

Die Phenyläthylpropionsäure wurde in kleinen Mengen (4—5 g) zu der 4fachen Menge rauchender Salpetersäure unter Abkühlen mit Wasser portionenweise hinzugesetzt. Beim Eingiessen der Säure in Wasser scheidet sich ein gelbes Oel aus, welches nur theilweis fest wird. Dieses Nitroprodukt wurde nun nach dem Waschen mit Wasser ohne weitere Reinigung mit Zinn und Salzsäure reducirt, wobei man zweckmässig die Substanz in kleinen Portionen zum Reductionsgemisch hinzufügt und je nach der Schnelligkeit der Reaction entweder erwärmt oder abkühlt. Nach Beendigung der Reaction wird die Flüssigkeit mit heissem Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt, heiss abfiltrirt und der Niederschlag mit Wasser ausgekocht. Aus den so gewonnenen Flüssigkeiten scheidet sich das Aethylhydrocarbostyryl zum Theil nach längerem Stehen in Krystallen ab. Schneller gelangt man zum Ziel durch Extrahiren mit Aether und Behandeln des Extracts mit kochender, verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction. Der ölige Rückstand erstarrt beim Erkalten und besteht aus der reinen Substanz. Die Ausbeute betrug 18 pCt. Die Analyse ergab C 75.11; H 7.73 pCt.

Die Formel

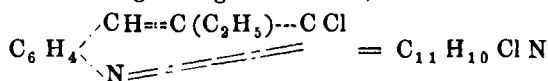


verlangt: C 75.43; H 7.43.

Das Aethylhydrocarbostyryl ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroin sehr schwer löslich. Kochendes Wasser löst es ziemlich schwer, die Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet nach einiger Zeit kleine Krystalle aus. In concentrirten Säuren ist es leicht löslich, wird aber daraus durch Wasser gefällt, und giebt kein Doppelsalz mit Platinchlorid. Saure Eigenschaften besitzt es gar nicht, da es in Alkalien ebenso leicht löslich ist wie in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 87—88°. Nach dem Erstarren wurde er öfter bei 76° gefunden, stieg dann aber nach längerem Stehen auf die ursprüngliche Höhe.

Aethylchlorchinolin.

Dieser Körper entsteht bei der Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Aethylhydrocarbostyryl. Man verfährt ebenso wie bei der Darstellung des Dichlorchinolins aus Hydrocarbostyryl, nur muss bei der Destillation mit Dampf die Flüssigkeit mit Soda neutralisirt werden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 1.9 g auf 3 g angewandte Substanz. Die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten und im Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen, welche für die Formel:



stimmen:

	Gefunden	Berechnet
C	68.39	68.93
H	5.38	5.22
Cl	18.40	18.52.

Das Aethylchlorchinolin ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Wasser, in dem es auch in der Wärme schwer löslich ist. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig, besitzt einen schwachen Geruch und schmilzt bei 72—73°.

Die Substanz ist eine schwache Base und giebt mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes Doppelsalz, welches in Alkohol leicht löslich ist, aber beim Behandeln mit heissem Wasser zersetzt wird, indem die Base sich wieder in Form eines in der Kälte erstarrenden Oeles abscheidet.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes gab folgende Zahlen:

Die Formel:

$(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ClN}, \text{HCl})_2$	PtCl ₄ verlangt	Gefunden
Pt	24.78	24.44.

Bei der Darstellung des gechlorten Aethylchinolins hinterbleibt nach dem Abtreiben mit Dampf ein krystallinischer Rückstand, der

durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salzsäure gereinigt wurde. Die Substanz ist chlorfrei, schmilzt bei 168° und giebt mit Platinchlorid ein durch Wasser zersetzbares Doppelsalz. Die geringe Menge des Materials gestattete nur eine Platinbestimmung. Da bei der Darstellung des Dichlorchinolins als Nebenprodukt Carbostryril erhalten wird, so ist dieser Körper vielleicht Aethylcarbostyryl, womit die Analyse übereinstimmt.

$(C_{11}H_{11}NO, HCl)_2$	PtCl ₄	verlangt	Gefunden
Pt	26		25.4.

Aethylchinolin.

Die Reduction des getrockneten Aethylchinolins wurde in derselben Weise mittelst einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig ausgeführt, wie dies bei der Darstellung des Chinolins aus Dichlorchinolin beschrieben ist. Die aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Dampf übergetriebene Base war sofort rein, wie aus der Analyse des Platindoppelsalzes hervorgeht.

Die Formel:

$(C_{11}H_{11}N, HCl)_2$, PtCl₄ verlangt 27.14 Pt,
die bei 110° getrocknete Substanz gab 26.93 und 26.84 Pt. Aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und bei 110° getrocknet, gab die Substanz:

	Berechnet	Gefunden
C	36.36	36.62
H	3.3	3.49
Pt	27.14	27.0.

Das Platinsalz ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich, viel schwerer als die entsprechende Chinolinverbindung, in Alkohol ist es unlöslich. Aus Wasser krystallisirt es in kleinen, kurzen, orangegelben Krystallen, die beim Trocknen ihren Glanz verlieren und daher wahrscheinlich Krystallwasser enthalten.

Die freie Base verhält sich ähnlich wie Chinolin, riecht aber nicht so stark. Der Siedepunkt konnte der geringen Menge wegen nicht bestimmt werden. Ob das Aethylchinolin mit dem Kryptidin identisch oder isomer ist, muss dahin gestellt bleiben. Leider verhinderte die geringe zu Gebote stehende Quantität die Ueberführung in die betreffende Chinolincarbonsäure. Dieser Versuch würde ein grösseres Interesse beanspruchen, weil die Constitution des Aethylchinolins und damit auch die der entsprechenden Carbonsäure bekannt ist. Was die Benennung der verschiedenen isomeren Chinolinsubstitutionsprodukte betrifft, welche die Substituenten im stickstoffhaltigen Ring enthalten, so wollen wir die 3 Kohlenstoffatome desselben vom Stickstoffatom ab gerechnet mit α , β , γ bezeichnen, die vorliegende Base würde demnach als β -Aethylchinolin zu benennen sein.

Normale Phenylvaleriansäure.

Perkin¹⁾ hat durch Behandeln der aus Zimmtaldehyd und Essigsäureanhydrid erhaltenen Cinnamenylacrylsäure mit Natriumamalgam die Hydrocinnamenylacrylsäure dargestellt, welche er als ein Oel beschreibt und nur unvollständig untersucht hat. Die Cinnamenylacrylsäure wurde einige Zeit, zuletzt bei 100⁰, mit überschüssigem Natriumamalgam behandelt und so die Hydrosäure als ein Oel erhalten, welches im Exsiccator auch nach längerer Zeit nicht erstarrte. Im Kältegemisch wird dieselbe jedoch gleich fest, und bringt dann auch durch Berührung die ölige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Krystallisiren in Form grosser, farbloser Blättchen, welche bei 28—29⁰ schmelzen. Man kann die Substanz aus Petroleumäther umkrystallisiren, aus dem sie sich im Kältegemisch ohne Veränderung des Schmelzpunktes abscheidet. Diese Hydrocinnamenylacrylsäure ist, wie auch Perkin aus seinen unvollkommen stimmenden Analysen geschlossen, durch Addition von nur 2 At. Wasserstoff entstanden und daher noch eine ungesättigte Verbindung. Fügt man Brom zu der Schwefelkohlenstofflösung der Säure hinzu, so bildet sich ein in Prismen krystallisirendes Additionsprodukt, welches aus einem Gemenge von Petroleumäther und wenig Chloroform umkrystallisirt den Schmelzpunkt 108—109⁰ zeigte und die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}Br_2O_2$ besitzt: Br gef. 46.93, ber. 47.63.

Auch rauchende Bromwasserstoffsäure giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Additionsprodukt.

Während Natriumamalgam nicht im Stande ist, die Hydrocinnamenylacrylsäure in eine gesättigte Säure überzuführen, so gelingt dies leicht mit Jodwasserstoff, woraus der Schluss gezogen werden kann, dass das Natriumamalgam nur das dem Carboxyl zunächst liegende Kohlenstoffpaar mit Wasserstoff versieht.

Zur Darstellung der Phenylvaleriansäure erhitzt man die Hydrocinnamenylacrylsäure mit dem 15fachen Gewicht Eisessigjodwasserstoff während 6 Stunden auf 160⁰.

Auf Zusatz von Wasser und schwefliger Säure scheidet sich die neue Säure als ein bald erstarrendes Oel ab, und aus der Flüssigkeit krystallisirt beim Stehen noch ein beträchtlicher Theil heraus. Zur Analyse wurde die Substanz aus Petroleumäther umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet. Die Formel $C_{11}H_{14}O_2$ verlangt C 74.16; H 7.87, gef. C 73.88; H 7.85.

Die Säure schmilzt bei 58—59⁰, löst sich nur schwer in heissem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in rhombischen Blättern auskrystallisirt. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich. Das Bariumsalz ist schwer, das Silbersalz unlöslich.

¹⁾ Chem. Soc. 1877, I, 408.

Die Phenylvaleriansäure giebt beim Nitriren mit rauchender Salpetersäure sowohl in der Kälte als auch bei 100° ein schwer erstarrendes Nitroprodukt. Bei der Reduction verwandelte sich dies in ein rothes Oel, welches vollkommen in Säuren und in verdünnter Sodalösung in der Kälte löslich war. Es hatte sich also kein Körper vom Charakter des Hydrocarbostyrils gebildet.

Durch die Synthese der Körper aus der Indigogruppe und durch die vorstehende Untersuchung ist der Nachweis geliefert, dass die Amidogruppe in der Orthostellung sich leicht mit dem zweiten und dem dritten Kohlenstoffatom der Seitenkette verbindet, wie es scheint aber nicht mit entfernteren. Zu dem Schluss dieser Ringe ist das Vorhandensein einer Carboxylgruppe nicht nothwendig; so bildet sich z. B. direct ein chinolinähnlicher Körper, wenn das dritte Kohlenstoffatom wie beim Phenyläthylmethylketon in der Ketonform vorhanden ist, und man kann mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass in allen Fällen, wo das zweite oder dritte Kohlenstoffatom in Form eines Alkohols, eines Aldehydes oder einer Ketongruppe (CO) vorkommt, innere Anhydride gebildet werden, welche entweder der Indol- oder der Chinolingrouppe angehören.

Ueber das Resultat dieser Versuche, welche schon in Angriff genommen sind, soll nächstens berichtet werden.

29. B. Goës: Ueber das Diphenyldiimidonaphtol.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 17. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es entsteht durch die Einwirkung von Anilin und Toluidinen auf Diimidonaphtol eine Anzahl sehr schöner Körper, die sich besonders durch ihre Beständigkeit auszeichnen. Die Einwirkung geht unter Ammoniakabspaltung vor sich, indem die beiden Imidwasserstoffe durch Phenylgruppen ersetzt werden.

Das Diimidonaphtol wurde leicht nach der Methode von Graebe (Ann. Chem. Pharm. 154, 303.) aus dem unter dem Namen Martiusgelb in dem Handel befindlichen Dinitronaphtolkalium dargestellt. Man erhält nach dieser Methode das salzsaure Diimidonaphtol in schönen, langen, rothbraunen, glänzenden Nadeln. Ich benutzte zu meinen Versuchen hauptsächlich das salzsaure Salz, weil dieses leichter zu erhalten ist als die freie Basis und auch die Einwirkung in der gleichen Weise vor sich ging.

Die Einwirkung von Anilin auf Diimidonaphtol geht am leichtesten und giebt auch sehr gute Ausbeuten; die Einwirkung von den