

Die berechneten Zahlen entsprechen dem Amidobenzaldehyd.

Die Annahme, dass in dem mit Wasserdampf abgeblasenen Körper von vornherein ein Gemisch von leicht- und von schwerflüchtigen Körpern vorliege, ist ausgeschlossen, weil auch die letzten Destillate für sich mit Aether ausgeschüttelt, dasselbe anfänglich leicht krystallisierende Oel ergeben, während der schwerer flüchtige, d. h. der das amorphe, gelbe Glas liefernde in den letzten Destillaten sich hätte anreichern müssen, wenn das Gemisch bereits im Destillirkolben vorhanden gewesen wäre.

Die Beobachtung ferner, dass der gelbe, amorphe Körper sich weder mit reinem noch mit alkalisch gemachtem Wasser destilliren lässt, zeigt, dass er ein Umwandlungsproduct der ursprünglichen, mit Wasserdampf flüchtigen, niedrig schmelzenden Substanz ist. Auch die oben erwähnten Anflüge auf den Gefässen, die von spontan verflüchtigter Substanz herrühren und krystallinisches Aussehen besitzen, sind geruchlos und schwer schmelzbar, haben also dieselbe Veränderung wie die Hauptmenge erlitten.

406. O. Rhoussopoulos: Ueber einige Chinolinderivate.

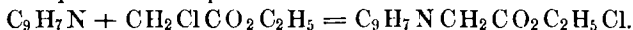
[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLXXXIII.]

(Eingegangen am 15. August.)

I. Chinolin auf Aethylmonochloracetat.

a) Chlorhydrat des Chinolinglycocolläthyläthers, $C_{13}H_{14}NO_2Cl$.

Lässt man Aethylmonochloracetat auf Chinolin einwirken, so entsteht ein Chlorid, dessen Zusammensetzung dem Additionsproducte der beiden Componenten entspricht:



Am besten wird diese Verbindung in der Weise erhalten, dass man die beiden Körper zu gleichen Moleculen, oder besser zu gleichen Gewichtstheilen, so dass ein kleiner Ueberschuss von Aethylchloracetat vorhanden ist, zusammenbringt, die Mischung tüchtig schüttelt und stehen lässt. Nach 12 Stunden entsteht eine prächtige Krystallisation; man giesst die rothbraune Mutterlauge, welche beim Stehen neue Krystallmassen ausscheidet, ab und erhält die Krystalle durch Trocknen auf einer porösen Thonplatte fast rein und von hellgelber, wohl auch schwach röthlicher Farbe. Zur völligen Reinigung löst man sie in einer ganz kleinen Menge absoluten Alkohols und fügt grössere Mengen absoluten Aethers hinzu. Die Flüssigkeit trübt sich und scheidet nach

einiger Zeit weisse, sternförmig gruppirte, den Gefässwänden anhaftende Nadeln ab. Sie sind ungemein leicht löslich in warmem und kaltem Wasser, so dass ein Tropfen Wasser ein Gramm der Substanz in Lösung bringen kann; auch Alkohol löst sie noch ziemlich leicht, in Aether dagegen ist sie unlöslich; hieraus folgt, dass man nur wasserfreie Agentien zur Reinigung benutzen muss. Setzt man dem ursprünglichen Gemische absoluten Aethyläther hinzu, so bekommt man sehr reine Substanz, aber nur geringe Ausbeuten, während Alkoholzusatz keine Krystallisation hervorruft.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{14}NO_2Cl$
C	62.32	62.02 pCt.
H	6.00	5.56 »

Das Platinsalz, welches auf Zusatz von Platinchlorid zu der wässerigen Lösung des Salzes als hellgelbes, flockiges Pulver ausfällt und durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Wasser in kleinen, dünnen, zu Bündeln und Kreuzen vereinigten Nadeln erhalten werden kann, gab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II. (Umkryst.)	für $(C_{13}H_{14}NO_2Cl)_2PtCl_4$
Pt	22.95	23.16	23.2 pCt.

Durch langsame Krystallisation können auch dicke, goldgelbe Krystalle erhalten werden.

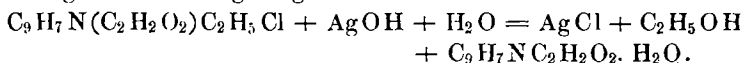
b) Betaïn des Chinolins, $C_{11}H_9NO_2 \cdot H_2O$.

Zur wässrigen Lösung des beschriebenen Chlorhydrats wird so viel frisch gefälltes Silberoxyd hinzugefügt, als zur Bindung des Chlors nöthig. Man schüttelt und erwärmt gelinde, filtrirt das gebildete Chlorsilber ab und verdampft das Filtrat auf dem Wasserbad fast bis zur Trockne, wobei sich noch etwas Chlorsilber ausscheidet. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol gelöst, das Chlorsilber abfiltrirt und der Weingeist abdestillirt, wobei eine ausserordentlich schön krystallisirende Base restirt, welche aus Alkohol in kurzen, dicken, zu compacten Massen vereinten Krystallen anschießt. In Lösung reagirt die Substanz nicht alkalisch, beginnt bei etwa 168° sich unter Schwärzung zu zersetzen, schmilzt bei 171° (uncorrigirt) und bläht sich endlich zu einer dunkelvioletten Masse auf. Beim Erwärmen auf 100° verlieren die Krystalle ein Molecül Wasser.

Die Analyse, welche wegen der Schwerverbrennbarkeit der Substanz und der Abscheidung von Kohle an den Wandungen der Röhre einen kleinen Verlust an Kohlenstoff zeigte, führte zu folgenden Daten:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_9NO_2[H_2O]$
H ₂ O	8.77	8.77 pCt.
C	69.47	70.5 »
H	5.04	4.8 »

Es ist also durch das Silberoxyd nicht die Base des Chlorids gebildet worden, welche einen Glycocolläther des Chinolins vorstellen könnte, sondern es ist, wie A. W. Hofmann ¹⁾ auch bei den aus Triäthylamin und Triäthylphosphin gebildeten Basen constatirt hat, Alkohol neben Chlorsilber abgespalten worden; die resultirende Substanz ist das Betaïn des Chinolins mit einem Molecül Wasser, dessen Chlorid (resp. das Platinsalz) E. v. Gerichten ²⁾ durch Erhitzen von Chinolin mit Monochloressigsäure und langes Stehen des gebildeten braunen Syrups erhielt. Die Einwirkung des Silberoxyds kann also durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Das Betaïn des Chinolins ist leicht löslich in warmem und kaltem Wasser, ebenso in Alkohol, woraus es sehr schön krystallisirt und unlöslich in Aether und daher durch diesen aus seinen Lösungen fällbar.

Wenn man Salzsäure zu der wässerigen Lösung der Base fügt und auf dem Wasserbade verdampft, so erhält man ein weisses Chlorid, welches in Wasser sehr leicht löslich, aus Alkohol in schönen, dicken, glänzenden Krystallgruppen anschießt.

Die Lösung des Chlorides mit Platinchlorid versetzt giebt nicht sofort, sondern erst beim Eindampfen, orangefarbige, sternförmig gruppirte Nadeln des Platinsalzes. Es enthält Krystallwasser, welches wenigstens theilweise schon beim Stehen an trockner Luft entweicht, so dass die Krystallwasserbestimmung nicht genau sein konnte.

Die Platinbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt	24.48	24.8 pCt.

Zu den erwähnten Versuchen wurden mit gleichem Erfolge synthetisches und Theerchinolin angewandt.

Es bleibt noch zu constatiren, ob durch Anwendung von Natron statt Silberoxyd die Reaction auf dieselbe Weise verläuft, wenigstens schienen die Lösungsverhältnisse der durch Alkali abgeschiedenen nicht weiter untersuchten Base andere zu sein. Ferner ist festzustellen, ob die Einwirkung von Chinolin auf Aethylchloracetat in der Wärme dasselbe Product liefert; es wurden nämlich anfänglich Versuche an-

¹⁾ J.-B. f. 1862, 333.

²⁾ Diese Berichte XV, 1254.

gestellt, denselben Körper durch Erhitzen zu bekommen: digerirt man gleiche Molecüle Chinolin mit Aethylchloroacetat in zugeschmolzenem Rohre bei 100°, so findet man nach 5 bis 6 Stunden einen braunen Syrup, der keine Spur von Krystallen zeigt und noch grosse Mengen der unveränderten Substanzen enthält. Nach Erhitzen auf 150° öffnen sich die Röhren mit starkem Druck und der dickflüssige Rohrinhalt enthält Krystalle eingebettet.

Diese Reaction soll weiter studirt werden.

407. A. Ehrlich: Ueber *m*-Toluidin und einige Derivate desselben.

[Aus dem Berliner Universitäts-Labradorium CCCCLXXXIV.]

(Eingegangen am 15. August.)

Das *m*-Toluidin wurde im Jahre 1870 von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ dargestellt und zwar aus dem *m*-Nitrotoluol, welches aus *p*-Acetoluid bereitet war. Zehn Jahre später fand O. Widman²⁾ eine neue Darstellungsmethode von *m*-Toluidin auf. Aus Bittermandelöl gewonnener *m*-Nitrobenzaldehyd wurde mit Phosphorpentachlorid in *m*-Nitrobenzalchlorid übergeführt und dieses durch Reduktion in *m*-Toluidin verwandelt.

Ich hatte Gelegenheit, in letzter Zeit grössere Mengen von *m*-Toluidin darzustellen und bediente mich beider Methoden. Beobachtungen, die ich hierbei machte, veranlassten mich, einige Modificationen dieser Methoden vorzuschlagen, deren Veröffentlichung in diesen Blättern vielleicht von Interesse sein dürfte.

Was zunächst die Methode von Beilstein und Kuhlberg betrifft, so ging ich, wie Diese, vom *p*-Acetoluid aus, welches durch mehrstündiges Kochen der gleichen Mengen Eisessig und *p*-Toluidin bereitet war. Bei der Nitrirung dieses Körpers befolgte ich die von J. Cosack³⁾ vorgeschlagene, vortheilhafte Modification, welche darin besteht, die Auflösung in Eisessig mit der berechneten Menge Salpetersäure zu versetzen. Um die Acetylgruppe abzuspalten, kocht man die Acetylverbindung kurze Zeit mit concentrirter Salzsäure, giesst die Lösung in kaltes Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um.

Für die Eliminirung der Amidogruppe aus dem *m*-Nitro-*p*-toluidin hat Goldschmidt⁴⁾ ein Verfahren angegeben, welches dem von

1) Ann. Chem. Pharm. 155, 1; 156, 66.

2) Diese Berichte XIII, 676.

3) Diese Berichte XIII, 1088.

4) Diese Berichte XI, 1624.