

7. Molekularwärme der Thorerde; Uebereinstimmung mit  $Zr_2$ ,  $ZrSiO_4$ ,  $CeO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $MnO_2$  (Nilson und Pettersson).

8. Atomwärme des Sauerstoffs in der Thorerde; Uebereinstimmung mit denselben Verbindungen (Nilson).

9. Zusammensetzung der Thoriumfluordoppelsalze; Uebereinstimmung mit Zr (Delafontaine).

10. Zusammensetzung des Chloroplatinats; Uebereinstimmung mit Sn und Zr (Nilson).

11. Thorium bildet mit Platin eine schmelzbare Legirung; Uebereinstimmung mit Si (Nilson).

Upsala, 15. Januar 1883.

#### 34. Emil Fischer und Hans Kuzel: Ueber Ortho-Nitro-Cinnamyl-Acetessigäther II.

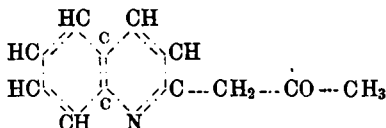
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

Der in der ersten Mittheilung beschriebene Orthonitrocinnamyl-acetessigäther zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Alkohol, Kohlensäure und *o*-Nitrocinnamylaceton, welches als erster Repräsentant einer neuen Klasse von Doppelketonen unser Interesse zunächst in Anspruch nahm.

Wie bereits erwähnt, zeigt die Verbindung in den äusseren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem substituirten Acetessigäther; sie kann jedoch, wie wir jetzt gefunden, leicht von jenem durch ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel unterschieden werden.

Nach den Untersuchungen von Baeyer über die Anhydridbildung bei den aromatischen Orthoamidoketonen dürfte man erwarten, dass das Orthoamidocinnamylaceton nicht beständig sei, sondern sofort durch Wasserabspaltung zwischen der Amido- und einer Ketongruppe in eine chinolinähnliche Verbindung  $C_{12}H_{11}ON$  übergehe. Dies ist in der That der Fall. Das *o*-Nitrocinnamylaceton wird durch gewisse Reduktionsmittel ganz glatt in eine Base verwandelt, welche nach ihrem gesammten Verhalten als ein Chinolinderivat des Acetons mit der Formel:



aufzufassen ist.

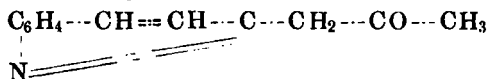
Wir nennen dieselbe:

### Acetonylchinolin.

*o*-Nitrocinnamylaceton wird von gewöhnlichen Reduktionsmitteln, Natriumamalgam, Zink und Essigsäure, Zink oder Zinn mit Salzsäure leicht angegriffen und in complicirtere, basische Produkte verwandelt, welche Hydroderivate und Polymere des Acetonylchinolins zu sein scheinen. Die Darstellung des letzteren gelingt dagegen leicht bei Anwendung von Zinnchlorür, welches auf Chinolin und seine Derivate ohne Wirkung ist<sup>1)</sup>.

Versetzt man eine concentrirte, alkoholische Lösung des Nitro-körpers mit überschüssiger, concentrirter Zinnchlorürlösung und erwärmt zum Kochen, so verschwindet die Anfangs eintretende ölige Trübung sehr bald und die Reduktion ist beendet, wenn durch Wasser keine ölige Abscheidung mehr erfolgt. Auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge fällt dann das Acetonylchinolin als gelbes Oel aus, welches in der Kälte sofort erstarrt. Um dasselbe von den anorganischen Beimengungen zu trennen, extrahirt man mit Aether. Beim Verdampfen desselben bleibt die Base als krystallinisch erstarrendes Oel zurück, welches in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Thierkohle in der Kälte entfärbt und durch Natronlauge wieder gefällt wird. Zur vollständigen Reinigung wurde das so erhaltene Produkt aus viel heissem Wasser umkrystallisirt.

Das reine Acetonylchinolin bildet lange, goldgelbe Nadeln, welche im Vacuum getrocknet ihren Glanz verlieren, dann bei 76° schmelzen und bei der Analyse folgende mit der Formel



übereinstimmende Zahlen gaben:

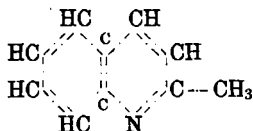
	Berechnet	Gefunden
C	77.83	77.88 pCt.
H	5.94	6.09 »
N	7.56	7.54 »

In kaltem Wasser ist die Base fast unlöslich, in heissem Wasser löst sie sich, wenn auch schwierig, mit intensiv gelber Farbe. Mit Wasserdämpfen ist sie sehr schwer flüchtig unter Verbreitung eines schwachen, an Chinolin erinnernden Geruches. Beim Erhitzen für

<sup>1)</sup> Das Zinnchlorür scheint überhaupt für die Darstellung von Chinolin-derivaten aus den Nitroverbindungen aromatischer Ketone oder Aldehyde das beste Mittel zu sein, weil seine Anwendung die Bildung von Hydroprodukten ausschliesst. Dieselben Dienste leistet das Eisenoxydulhydrat, nur ist seine Anwendung ungleich unbequemer.

sich destillirt sie theilweise unzersetzt. Die wässrige Lösung färbt Wolle und Seide gelb. Mit Mineralsäuren bildet sie leicht lösliche und krystallisirende Salze. Das Platindoppelsalz scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung in gelben Flocken aus.

Das die Base wirklich die oben angenommene Constitution besitzt, geht aus ihrer Spaltung durch Säuren hervor. Erhitzt man dieselbe mit einem Ueberschuss von starker Salzsäure oder 20procentiger Schwefelsäure mehrere Stunden auf 160—170°, so wird sie glatt unter Spaltung der Ketongruppe in das Methylchinolin von der Formel



verwandelt.

Das letztere scheidet sich aus der sauren Lösung auf Zusatz von Alkali als schwach gelbes, stechend riechendes Oel ab, welches durch Destillation mit Wasserdampf leicht gereinigt werden konnte. Wir haben die Verbindung in das charakteristische Platindoppelsalz verwandelt. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird durch Umkrystallisiren aus heisser, sehr verdünnter Salzsäure in prachtvollen, morgenrothen Prismen erhalten, welche im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung  $(C_9H_9NCH_3HCl)_2PtCl_4$  haben.

	Berechnet	Gefunden
C	34.50	34.64 pCt.
H	2.87	2.80 »
Pt	27.93	28.03 »

Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 226—230°. Fast ebenso charakteristisch ist das in Alkohol und Wasser schwerlösliche, schön krystallisirende Pikrat.

Demselben Methylchinolin sind wir wiederholt auf anderen Wegen begegnet. Es lässt sich, wie unten näher beschrieben wird, direkt aus dem *o*-Nitrocinnamylacetessigäther durch Kochen mit Zinnchlorür darstellen. Dieselbe Base bildet sich endlich in glatter Weise bei richtiger Reduktion des von Baeyer und Drewsen zuerst beschriebenen und von uns als Spaltungsprodukt des *o*-Nitrocinnamylacetons erhaltenen *o*-Nitrocinnamylmethylketons durch Zinnchlorür oder Eisenoxydulhydrat.

Wir haben diese Produkte untereinander verglichen und ihre völlige Gleichheit feststellen können. Höchst wahrscheinlich ist endlich auch das von Döbner und v. Miller<sup>1)</sup> beschriebene Chinaldin mit diesem Methylchinolin identisch. Die beste Darstellungsweise für die Base

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 3075.

ist unzweifelhaft die Reduktion des *o*-Nitrocinnamylmethylketons durch Zinnchlorür, während bei Anwendung von Ammoniak und Zinkstaub, wie schon Jackson<sup>1)</sup> angegeben hat, Tetrahydromethylchinolin entsteht. Wir haben jedoch die so leicht zugängliche Base nicht weiter untersucht, weil nach einer privaten Mittheilung Hr. Drewsen sich schon seit längerer Zeit mit diesem Gegenstande beschäftigt.

#### Reduktion des *o*-Nitrocinnamylacetessigäthers.

In der Hoffnung das Acetonylchinolin direct aus der Nitroacetessigätherverbindung zu gewinnen, haben wir die letztere der Einwirkung verschiedener Reduktionsmittel unterworfen und dabei je nach den Bedingungen einen ganz verschiedenen Verlauf der Reaktion beobachtet.

Erwärmt man den *o*-Nitrocinnamylacetessigäther in alkoholischer Lösung mit Zink und Essigsäure, so erhält man einen gelb gefärbten, in Wasser unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen Syrup, der in der Kälte harzig erstarrt und ein Gemisch von verschiedenen Amidosubstanzen zu sein scheint. Das Produkt ist in Alkali unlöslich; von starken Säuren wird es grösstentheils gelöst, aber durch Wasser theilweise wieder abgeschieden. Ob dasselbe bereits aus Chinolinderivaten besteht, haben wir nicht entscheiden können.

Beim vorsichtigen Schmelzen mit Natron wird dasselbe zerstört unter Bildung von Hydrocarbostyryl; beim Kochen mit starker Salzsäure findet eine reichliche Entwicklung von Kohlensäure statt und es entsteht neben kleinen Mengen von Hydrocarbostyryl eine reichliche Quantität von Methylchinolin, welches jedoch durch seine Hydroprodukte verunreinigt ist. Die Bildung von Acetonylchinolin haben wir jedoch bei diesem Vorgang nicht beobachtet.

Anders verläuft die Reduktion des *o*-Nitrocinnamylacetessigäthers durch Zinnchlorür. Eine concentrirte, saure Lösung des letzteren löst den Aether beim längeren Kochen unter lebhafter Kohlensäureentwicklung zu einer gelb gefärbten Flüssigkeit, aus welcher sich auf Zusatz von überschüssigem Alkali eine grosse Menge von Methylchinolin abscheiden lässt, welches nach der Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf als Platindoppelsalz analysirt wurde.

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.93	27.77 pCt.

Acetonylchinolin wird auch hier nicht gebildet.

#### Cinnamylacetessigäther.

Im Anschluss an die vorhergehenden Versuche haben wir diese Verbindung in der gleichen Weise wie den Nitrokörper aus Cinnamyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 889.

chlorid und Natracetessigäther dargestellt; hauptsächlich um daraus durch Verseifung das einfachere Doppelketon mit der Formel



zu erhalten.

Der Cinnamylacetessigäther schmilzt gegen  $40^\circ$  und lässt sich aus Lignoïn sehr leicht in schwach gelben Krystallkörnern gewinnen. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird er ebenfalls unter Kohlensäureentwicklung verseift.

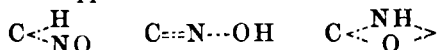
Die Analyse des Produktes ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}::\text{CH---CO---CH}_2\text{---CO---CH}_3$	$\text{C} \left\langle \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{---} \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$	
C	69.23	68.70 pCt.
H	6.15	6.11 »

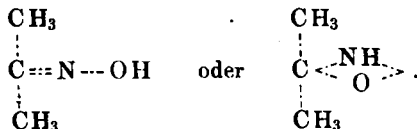
### 35. Victor Meyer: Ueber die Isonitrosoverbindungen.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Bezüglich der Constitution der Isonitrosoverbindungen, in welchen man a priori die Gruppen



annehmen konnte, haben kürzlich Ceresole und ich<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass die erstere Formel unzulässig ist<sup>2)</sup>. Eine Entscheidung zwischen den beiden letzten Formeln haben nunmehr Versuche gebracht, die Hr. Janny in meinem Laboratorium angestellt hat, und über welche derselbe eingehender berichten wird (vgl. die folgende Abhandlung). Das von Janny und mir beschriebene Acetoxim<sup>3)</sup>, seiner Constitution nach ein Isonitrosopropan, konnte nach dem Obigen die eine der beiden folgenden Formeln haben:



Von diesen hat sich die erste als richtig erwiesen:

Das Acetoxim zerfällt mit Säuren glatt in Aceton und Hydroxylamin, und ebenso liefert der von Janny erhaltene Benzyläther

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 3067.

<sup>2)</sup> Für die aromatischen Isonitrosokörper ist gleichzeitig mit uns S. Gabriel zum gleichen Resultate gelangt (diese Berichte XV, 3057).

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 1324.