

in welcher das Stickstoffatom fünfwerthig funktionirt und in welcher die Salzbildung unter Lösung einer Stickstoff-Kohlenstoffbindung durch Addition eines Säurehydrates erfolgt, ein kohlen-saures Salz nur dann gebildet werden kann, wenn gleichzeitig Wasser mit in Reaktion tritt.

Freiburg i. B., Mai 1883.

251. Ad. Claus und Fr. Glyckherr: Ueber die Oxydation von Chinolinbenzylchlorid durch übermangansaures Kali.

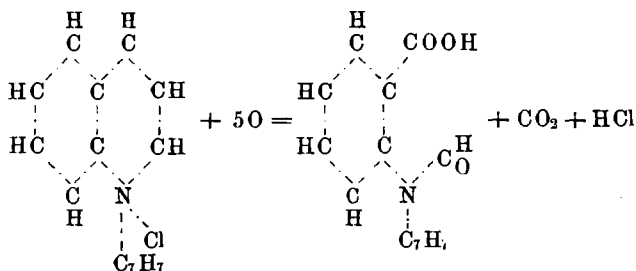
[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 22. Mai.)

Nach der Analogie mit der Oxydation des Chinolins durch übermangansaures Kali war zu erwarten, dass bei der gleichen Reaktion aus den alkylirten Chinolinbasen entweder die gleichen Pyridinderivate, oder alkylirte oder vielleicht auch in Folge der Wegoxydation der Alkylreste hydroxyilirte Pyridincarbonsäuren gebildet würden. Wir haben zunächst Versuche in dieser Richtung mit dem benzylirten Chinolin ausgeführt, und zwar konnten wir für diesen Zweck direkt das Additionsprodukt von Benzylchlorid und Chinolin zur Anwendung bringen, da ja frühere Versuche gelehrt haben, dass diese Verbindung mit dem salzsauren Salz des Benzylchinolins identisch ist, und ja während des Verlaufs der Oxydation in alkalischer Lösung das Salz immer unter Abscheidung der freien Base zerlegt wird. Für unsere ersten Versuche hatten wir den Oxydationsvorgang so berechnet, dass einerseits die zur Bildung von Pyridindicarbonsäure und Benzoesäure nöthige Menge übermangansaures Kali, andererseits die zur Bildung einer Benzylpyridindicarbonsäure genügende Menge übermangansaures Kali zur Einwirkung gebracht wurde; das sind im ersten Falle 11 resp. 12, im zweiten Falle 9 Atome Sauerstoff. Zur Ausführung der Oxydation wurde das Chinolinbenzylchlorid in einer reichlichen Menge Wasser (2 Liter auf 10 g) gelöst, und in diese nach dem Anwärmen auf dem Wasserbade nach und nach die ziemlich concentrirte wässerige Lösung der betreffenden

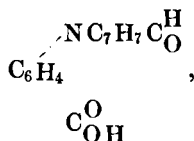
Quantität übermangansaures Kali zugesetzt. — Dabei entwickelt sich, das gilt auch für die später zu erwähnenden Versuche, sofort ein intensiver Geruch, der auf's Täuschendste an Geranium erinnert, aber, so deutlich er auch längere Zeit hervortritt, doch nur von Spuren eines Produktes herrührt, dessen Isolirung unmöglich ist. Nach beendeter Zugabe des übermangansauren Kalis wird die ziemlich stark alkalische Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt, etwa auf $\frac{1}{6}$ ihres Volumens eingedampft und mit Salzsäure gefällt. Dadurch scheidet sich aus heisser Lösung eine zusammengeschmolzene Säuremasse ab, während, wenn man die eingedampfte Flüssigkeit erst nach dem Erkalten mit Säure übersättigt, ein körnig krystallinischer Niederschlag entsteht. Offenbar repräsentiren diese Ausscheidungen Gemenge von verschiedenen Säuren: Und neben Benzoësäure, welche auch beim Oxydiren mit nur 9 Atomen Sauerstoff immer in nicht unbeträchtlicher Menge entstand und durch ihre Leichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen wie auch durch Sublimation einfach isolirt werden konnte, gelang es uns nach vielen Bemühungen, noch zwei Säuren, die eine vom Schmelzpunkt 176° C., die andere vom Schmelzpunkt 196° C., rein darzustellen; freilich war die Ausbeute an diesen Säuren eine auffallend geringe, und daneben unzweifelhaft noch eine ganze Anzahl anderer, zum Theil verharzter Produkte gebildet. Nachdem die eine der oben erwähnten Säuren als Benzylamidobenzoësäure, die andere als deren formylirtes Derivat erkannt worden war, da begannen wir erst klaren Einblick in die Reaktion zu erhalten und zu erkennen, dass wir bis dahin immer viel zu bedeutende Sauerstoffmengen angewandt hatten.

Wendet man, wie die Entstehung der Formylbenzylamidobenzoësäure verlangt, zur Oxydation von einem Molekül Chinolinbenzylchlorid die nur 5 Atome Sauerstoff repräsentirende Menge übermangansaures Kali an, so geht bei Einhaltung der gehörigen Verdünnung der Prozess im Ganzen ziemlich glatt vor sich, wenn auch wohl die Bildung geringer Spuren von Benzoësäure nicht zu vermeiden sein mag. Dass aber die Reaktion der Hauptsache nach im Sinne der folgenden Gleichung:



verläuft, kann keinem Zweifel unterliegen; und wie mit der Entstehung der Benzylamidobenzoësäure wohl die Thatsache als direkt erwiesen zu betrachten ist, dass in dem Benzylchinolin der Benzylrest an Stickstoff gebunden ist, so lehrt dieser Vorgang andererseits, dass die Alkylchinolinbasen, unzweifelhaft in Folge der Anlagerung der Alkylreste an den Stickstoff, oder wie wir es uns erklären, weil in ihnen das Stickstoffatom fünfwerthig ist, der Oxydation in ganz anderem Sinne anheimfallen, als das Chinolin mit seinem dreiwerthigen Stickstoffatom.

Die Formylbenzylamidobenzoësäure,



ist in kaltem Wasser kaum, und auch in heissem Wasser sehr schwer löslich.

Aus der heissen wässerigen Lösung scheidet sie sich in feinen farblosen Krystallnadeln aus. Von kockendem Alkohol wird sie in reichlicher Menge aufgenommen, indem die Lösung eine schöne blaue Fluorescenz annimmt; und scheidet sich beim Erkalten in grossen, farblosen, tafelförmigen Krystallen aus, die den constanten Schmelzpunkt 196° C. (uncorr.) zeigen.

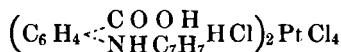
Die Analysen ergaben: C = 70.22 und 70.47 pCt., H = 5.5 und 5.7 pCt., während die Formel verlangt 70.5 pCt. C und 5.1 pCt. H. Durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge wird die formylirte Säure leicht verseift zu:

Benzylamidobenzoësäure: Diese krystallisirt aus heissem Alkohol, je nach den Concentrationsverhältnissen in feinen büschelförmig gruppirten langen Nadeln, oder in dicken Prismen, und schmilzt bei 176° C. (uncorr.). Die Analysen ergaben C = 73.56 pCt. und 73.99 pCt., H = 5.95 pCt. und 5.75 pCt., N = 6.41 pCt., während die Formel: $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHC}_7\text{H}_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ verlangt:

$$\text{C} = 74.01 \text{ pCt.}, \text{H} = 5.72 \text{ pCt.}, \text{N} = 6.17 \text{ pCt.}$$

Mit der eingehenden Untersuchung der Salze sind wir gegenwärtig noch beschäftigt, nur sei erwähnt, dass das salzsaure Salz aus concentrirter Salzsäure in grossen tafelförmigen Krystallen anschießt, welche bei $104 - 106^{\circ}$ C. (uncorr.) schmelzen. Diese salzsaure Verbindung liefert mit Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz, das aus Alkohol in schönen orangegelben Täfelchen krystallisirt, die bei 158° C. (un-

corr.) schmelzen, und bei den Analysen 22.49 pCt. Pt und 22.78 pCt. Pt finden liessen, während die Formel:



22.72 pCt. Pt erfordert.

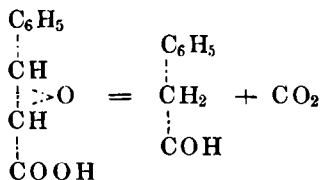
Gleichzeitig mit der vorstehenden Untersuchung hatte der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Zieger die Oxydation des Chinolinäthylbromids ausgeführt, und auch dabei denselben Verlauf der Reaktion constatirt. Leider wurde Hr. Zieger der vollständigen Beendigung seiner Arbeit durch einen schnellen Tod entrissen. Die von demselben zur Definirung der von ihm entdeckten Formyläthylamido-benzoësäure und Aethylamidobenzoësäure ausgeführten Analysen und Bestimmungen sollen in der nächsten Zeit zur ausführlichen Veröffentlichung gebracht werden.

Freiburg i. B., im Mai 1883.

252. A. Lipp: Ueber Phenylglycerinsäure.

(Eingegangen am 23. Mai.)

Zur Darstellung des Phenyläthylaldehyds aus Phenylchlormilchsäure fanden Erlenmeyer und ich es am zweckmässigsten, wenn 1 Molekulargewicht Phenylchlormilchsäure mit 2 Molekulargewicht Natriumhydroxyd in wässriger Lösung schwach erwärmt und hierauf gleich mit der entsprechenden Menge angesäuert wird. Die gebildete Phenoxacrylsäure zersetzt sich dann zum Theil im Sinne folgender Gleichung:



Durch Destillation mit Wasserdampf wird der entstandene Aldehyd von den übrigen Produkten entfernt. Auf diese Weise erhielten wir etwa 55^o des theoretisch zu erwartenden Aldehyds. Nicht grösser ist die Ausbeute, wenn man reines phenoxacrylsaures Natrium in Wasser löst und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Wasserdampf destillirt. Es muss daher die Phenoxacrylsäure hierbei noch nach einer anderen Richtung hin zersetzt werden.