

Lösungen der Amidophenolsalze im Proberöhrchen mit dem Reagens versetzt:

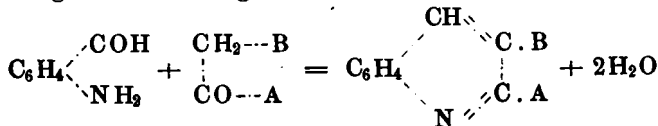
	Ortho-	Para-	Meta-
Eisenchlorid	im ersten Augenblick violette, dann braune Lösung	hochviolette Lösung	braungelbe Lösung
Kaliumdichromat	braune Lösung	dunkler, flockiger Niederschlag; braunviolette Lösung	dunkelbraune Lösung
Chlorkalk	Lösung durch violett und roth in braun übergehend; dunkler flockiger Niederschlag	Lösung violett, durch grün in gelb übergehend; Chinongeruch	rothbraune Lösung
Ammoniak und Silbernitrat	braunschwarzer, flockiger Niederschlag	grauer, pulveriger Niederschlag; violette Lösung	grauer, pulveriger Niederschlag; grüne Lösung

347. Paul Friedländer und C. F. Gohring: Ueber eine Darstellungsmethode im Pyridinkern substituierter Chinolinderivate.

[Mittheilung aus d. Laborat. d. K. b. Akademie d. Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 13. Juli.)

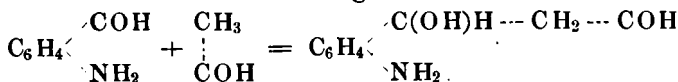
In einer früheren Mittheilung hat der Eine von uns¹⁾ auf eine Reaktion hingewiesen, durch welche man in einfacher Weise vom Orthoamidobenzaldehyd zum Chinolin gelangt.

Man versetzt eine wässrige verdünnte Lösung von Orthoamidobenzaldehyd mit wenig Acetaldehyd und ein paar Tropfen Natronlauge und isolirt das direkt gebildete Chinolin in bekannter Weise. Eine nähere Untersuchung dieser Umsetzung hat nun gezeigt, dass dieselbe nicht auf Acetaldehyd beschränkt ist und dass eine ganze Reihe von Aldehyden und Ketonen in analoger Weise mit Orthoamidobenzaldehyd unter Bildung von Chinolinderivaten reagieren. Derartige Verbindungen entstehen allgemein nach der Gleichung:

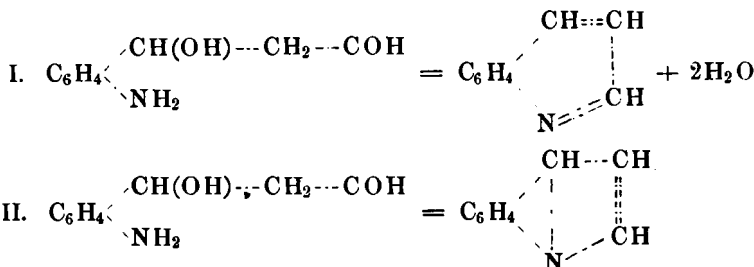


¹⁾ P. Friedländer, diese Berichte XV, 2573.

und es ist leicht ersichtlich, dass man bei Einwirkung von Ketonen von der Form $\text{CH}_3\text{---CO---C---}$ zu α -Substitutionsprodukten, bei Einwirkung von Aldehyden der Form $\text{---CH}_2\text{---COH}$ zu β -Substitutionsderivaten des Chinolins gelangt. Als Condensationsmittel diente nach dem Vorgang analoger Umsetzungen¹⁾ in allen Fällen verdünnte Natronlauge, durch welche sich die Reaktion meist in der Kälte und in verdünnter wässriger Lösung direkt bis zur Bildung des entsprechenden Chinolinderivates vollzieht. Obwohl hierbei Zwischenprodukte nicht isolirt werden konnten, scheint es nach den Beobachtungen von Baeyer und Drewsen (l. c.) wahrscheinlich, dass die verdünnte Natronlauge zunächst die Entstehung eines aldolartigen Derivats des *o*-Amidobenzaldehyds bewirkt, welches dann durch Wasserabtritt in ein Chinolinderivat übergeht.



Die hierbei stattfindende Wasserabspaltung kann jedoch in verschiedener Weise formulirt werden.



Eine Entscheidung zwischen beiden Formeln, von denen die zweite sich einigen Beobachtungen von A. Weinberg über Aethylhydrocarbostryl besser anpasst, lässt sich vielleicht durch eine Untersuchung analoger Condensationsvorgänge am Monomethylorthoamido-benzaldehyd treffen.

Chinolin.

Das in der bereits angegebenen Weise dargestellte Chinolin zeigte die bekannten Eigenschaften dieser Base und lieferte aus salzsaurer Lösung mit Platinchlorid eine Doppelverbindung, welche nach längerem Stehen über Schwefelsäure noch ein Molekül Krystallwasser enthielt.

Berechnet		Gefunden
f. $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$		
H_2O	2.63	2.90 pCt.
Pt	29.01	28.75 »

¹⁾ A. Baeyer und V. B. Drewsen, diese Berichte XV, 2856. Claisen, Ann. Chem. Pharm. 218, 121 u. a. a. O.

α -Methylchinolin (Chinaldin).

Wässrige Lösungen von *o*-Amidobenzaldehyd und reinem Aceton vereinigen sich auf Zusatz von wenig Natronlauge bereits in der Kälte zu α -Methylchinolin, welches in bekannter Weise isolirt wird. Dasselbe bildet ein wasserhelles, leicht bewegliches Oel von süßlichem, an Chinolin und Aethylcarbostyryl erinnernden Geruch, das bei 240° siedet. Eine nähere Untersuchung desselben ergab eine völlige Uebereinstimmung mit dem von Döbner und v. Miller auf anderem Wege dargestellten Chinaldin¹⁾.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus Wasser in schwer löslichen, morgenrothen Nadeln (Schmp. 226°) und gab bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung.

Berechnet		Gefunden
f. $(C_{10}H_9N \cdot HCl)_2 Pt Cl_4$		
Pt	28.33	28.03 pCt.

Zur völligen Constatirung der Identität wurde die Base durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink nach den Angaben von Jacobsen und Reimer²⁾ in das charakteristische, in schön gelben Nadeln krystallisirende Chinophtalon übergeführt, dessen Schmelzpunkt in Uebereinstimmung mit den genannten Autoren bei 232° gefunden wurde.

 α -Phenylchinolin.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine Lösung von *o*-Amidobenzaldehyd und etwas überschüssigem Acetophenon in verdünntem Alkohol mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und kurze Zeit gelinde erwärmt. Nach dem Verjagen des überschüssigen Acetophenons und Alkohols fällt Natronlauge aus der vorher angesäuerten Lösung α -Phenylchinolin, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in Form schöner weisser Nadeln vom Schmelzpunkt 84° erhalten wird. Es ist in gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, ebenso in Säuren, in Wasser fast unlöslich und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen nur schwierig.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{15}H_{11}N$		Gefunden
C	87.80	87.88 pCt.
H	5.36	5.39 »

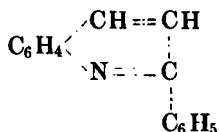
Eine vermuthlich hiermit identische Verbindung von derselben Zusammensetzung und demselben Schmelzpunkt ist bereits vor Kurzem von Grimaux³⁾ durch Erhitzen von Anilin, Nitrobenzol und Zimmt-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2812 und XV, 3075.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1082.

³⁾ Compt. rend. 1883, 584.

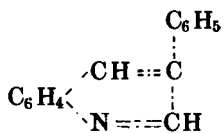
aldehyd dargestellt und als γ -Phenylchinolin bezeichnet, während Döbner und v. Miller¹⁾ die auf demselben Wege dargestellte Verbindung als α -Phenylchinolin ansprechen zu müssen glauben. Der von uns dargestellten Verbindung kommt ihrer Entstehung zufolge zweifellos folgende Strukturformel zu:



β -Phenylchinolin.

Phenyllessigsäurealdehyd (aus Phenylchlormilchsäure dargestellt) vereinigt sich mit *o*-Amidobenzaldehyd auf Zusatz von wenig Natronlauge in der verdünnten alkoholischen Lösung zu β -Phenylchinolin. Man reinigt dasselbe von Zersetzungsprodukten des leicht veränderlichen Phenyllessigsäurealdehyds durch Umkrystallisieren des ziemlich schwer löslichen salzsauren Salzes aus verdünnter Salzsäure. Dasselbe bildet feine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt ca. 93°, die durch viel Wasser partiell zersetzt werden. Natronlauge scheidet hieraus β -Phenylchinolin als farbloses Oel ab, welches bei niedriger Temperatur erstarrt, sich leicht in gebräuchlichen Lösungsmitteln löst und mit Wasserdämpfen, denen es einen angenehmen, dem α -Phenylchinolin sehr ähnlichen Geruch ertheilt, schwer flüchtig ist.

Das salzsaure Platindoppelsalz bildet feine gelbe Nadeln, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Platin gefunden 23.15, berechnet 23.69 pCt. Die Constitution der Verbindung, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen, entspricht folgender Formel:



α -Methylchinolin- β -carbonsäureäthyläther.

Versetzt man eine wässrige Lösung von *o*-Amidobenzaldehyd mit einer alkalischen Lösung von Acetessigäther, so trübt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit schon in der Kälte und bei einigem Stehen scheiden sich lange weiße Nadeln einer neuen Verbindung aus, welche durch einmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol im Zustande völliger Reinheit erhalten wurden. Die Verbindung zeigt bei der Analyse die Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$.

¹⁾ Diese Berichte XVI, -1664.

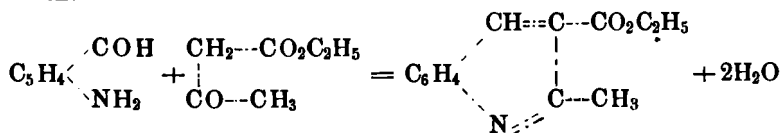
	Berechnet	Gefunden
C	72.55	72.33 pCt.
H	6.04	6.05 »

Dieselbe löst sich leicht in gebräuchlichen Lösungsmitteln, nicht in Wasser; sie schmilzt bei 71° und destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt. Sie besitzt basische Eigenschaften, löst sich unverändert in Mineralsäuren und gibt aus salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz, das aus heissem Wasser in goldgelben breiten Nadeln krystallisirt; es besitzt die Zusammensetzung



	Gefunden	Berechnet
H	4.5	4.11 pCt.
Pt	22.17	21.92 »

Wie sich aus der weiter unten beschriebenen Umsetzung ergibt, ist die Substanz als der Aethyläther einer Lepidincarbonensäure aufzufassen und lässt sich ihre Bildung durch folgende Gleichung ausdrücken:



Durch Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade oder mit wässriger Salzsäure auf 120° wird Aethyl abgespalten. Durch vorsichtiges Neutralisiren der alkalischen oder sauren Lösung lässt sich die freie α -Lepidincarbonensäure als schwer löslichen weissen krystallinischen Niederschlag ausfällen. Dieselbe ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, in Wasser fast unlöslich und krystallisirt aus viel Alkohol in farblosen breiten Nadelchen.

	Ber. für $C_{11}H_9NO_2$	Gefunden
C	70.59	70.29 pCt.
H	4.81	5.09 »

Die Säure schmilzt bei 234° und zersetzt sich dabei in Kohlensäure und α -Lepidin, ihr salzsaures Salz ist in überschüssiger Salzsäure schwer löslich und vereinigt sich mit Platinchlorid zu einer Doppelverbindung.

Um eine eventuell allgemeine Gültigkeit dieser Reaktion nachzuweisen, wurde die Einwirkung von Amidobenzaldehyd auf den von Baeyer¹⁾ dargestellten Benzoylessigäther in wässriger alkalischer Lösung untersucht. Es stellte sich jedoch heraus, dass die zum Ein-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2705.

treten der Reaktion nothwendige Erwärmung einen vorherigen Zerfall des Benzoylessigäthers in Kohlensäure und Acetophenon bewirkt, welches sich dann mit Amidobenzaldehyd zu dem bereits beschriebenen α -Phenylchinolin vereinigt. Dasselbe wurde in Form seines gut krystallisirenden (durch Wasser zersetzbaren) Platindoppelsalzes analysirt und lieferte hierbei folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. f. $(C_{15}H_{11}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$
Pt	23.56	23.69 pCt.

Oxychinolinmethylketon.

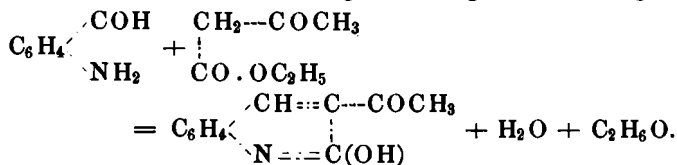
Die Vereinigung von *o*-Amidobenzaldehyd und Acetessigäther kann unter andern Umständen in anderer Weise verlaufen. Erhitzt man beide Verbindungen ohne Lösungsmittel, so tritt bei ca. 160° eine lebhafte Reaktion unter Entwicklung von Wasser- und Alkoholdämpfen ein. Das feste krystallinisch erstarrende Reaktionsprodukt wird durch Waschen mit Aether von überschüssigem Acetessigäther befreit und aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 232° , welche nach der Analyse die Formel $C_{11}H_9NO_2$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden
C	70.59	70.24 70.28 pCt.
H	4.81	4.81 — »

Die Verbindung ist isomer mit der oben beschriebenen Lepidin-carbonsäure, unterscheidet sich aber in ihren Eigenschaften wesentlich von letzterer. Sie ist in kohlsaurem Natron unlöslich, leicht löslich dagegen in verdünnter Natronlauge und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure unverändert wieder ausgefällt. Verbindungen mit Mineralsäuren, in denen die Substanz leichter löslich als in Wasser ist, konnten nicht erhalten werden. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist der Körper schwer löslich. Aus viel heissem Wasser krystallisirt er beim Erkalten vollständig in feinen verfilzten Nadeln aus.

Phosphorpentachlorid wirkt beim Erhitzen unter Bildung einer flüchtigen nach Chlorchinolin riechenden Verbindung ein.

Wir betrachten die Substanz als ein β -Methylketon des Carbo-styryls und erklären uns ihre Bildung durch folgende Gleichung:



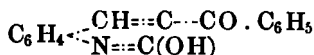
Oxychinolinphenylketon.

In analoger Weise wirken Amidobenzaldehyd und Benzoylessigäther auf einander beim Erhitzen. Die hierbei entstehende Verbin-

ung ist der oben beschriebenen äusserst ähnlich und unterscheidet sich von ihr nur durch ihre schwerere Löslichkeit und durch ihren über 270° liegenden Schmelzpunkt. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{16}H_{11}NO_2$	Gefunden
C	77.10	76.80 pCt.
H	4.41	4.77 »

Ihre Constitution wird durch die Formel



ausgedrückt.

Die Untersuchung wird in dem angedeuteten Sinne fortgesetzt.

348. W. O. Atwater: Zur Chemie der Fische.

(Eingegangen am 9. Juli.)

Der Zweck dieser Mittheilung ist, einen kurzen vorläufigen Bericht der Resultate der Analysen von 118 Proben von Fischfleisch zu geben. Die Analysen bilden einen Theil einer Untersuchung über die chemische Zusammensetzung und den Nährwerth der als Nahrung gebrauchten amerikanischen Fische und wirbellosen Thiere im Auftrage der Smithsonian-Institution und der Fischerei-Commission der Vereinigten Staaten. Die gebrauchten analytischen Methoden waren folgende:

Vorbereitung zur Analyse. Die Fische ganz oder ausgenommen wurden gewogen, das Fleisch möglichst genau von Haut, Gräten und anderen Abfallstoffen befreit und beide Theile gewogen, das Fleisch sodann fein zerwiegt und sorgfältig zur Analyse gemischt.

Wasserbestimmung. Zwei Proben, gewöhnlich von jeder 100 g, werden während 24 oder 48 Stunden bei 95—96° in einem Strom von gereinigtem Wasserstoff bis auf einen kleinen Wassergehalt getrocknet, abgekühlt, 24 Stunden oder länger an der Luft stehen gelassen, gewogen, dann gemahlen, durch ein 1mm-Sieb gesiebt, dicht verschlossen und zur Analyse aufgehoben. 1—2 g dieses theilweise getrockneten Fleischpulvers werden wieder im Wasserstoffstrom bis zu constantem oder beinahe constantem Gewicht erwärmt. Ein absolut constantes Gewicht zu erreichen, ist manchmal schwierig oder unmöglich, wahrscheinlich in Folge der fortgesetzten Entweichung von flüchtigen Körpern, namentlich Fetten. Der Gesamtverlust bei beiden Eintrocknungen wird als Wasser gerechnet.