

Mikroskope dieselbe Krystallform, sowie überhaupt die Eigenschaften, wie die mittelst Chloranil erhaltene Base.

Das rothbraune Pulver, welches nach obigem Versuch über 70 pCt. der Base des Methylviolets ausmacht, ist in Aether unlöslich und schmilzt nach fortgesetzter Reinigung bei 130°.

Beide Basen liefern bei Reduction mittelst Zinn und Salzsäure krystallisirte, aber verschiedene Produkte: die erstere lässt leichte, glänzende Blättchen entstehen, die bald violette Töne annehmen und bei 176° schmelzen. Dieselben stimmen in jeder Beziehung mit dem aus der Choranylbase erhaltenen Reduktionsprodukte überein, welches seinen zuerst zu 173° angegebenen Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisiren um ca. 3° erhöht hat. Die andere Base liefert bei der Reduction silbergraue, prismatische Kryställchen, die nach längerer Zeit noch grau erscheinen und bei 155° schmelzen.

Danach ist die Formel  $C_{16}H_{20}N_3$ , welche ich zuerst für das Reduktionsprodukt der mittelst Chloranil erhaltenen Base annahm, in  $C_{24}H_{30}N_3$  zu verwandeln. Mit dieser Veränderung verliert die Base aber keine der in meiner ersten Notiz angeführten Eigenschaften, welche sie nicht als ein Triphenylmethanderivat, sondern als einen Körper mit 4 bezw. 6 unveränderten Methylgruppen erscheinen lassen. Ueberhaupt liegt die Sache offenbar nicht so einfach, wie die HHrn. O. Fischer und L. German annehmen, indem sie sagen<sup>1)</sup>: »Das von W. beschriebene Reduktionsprodukt des Violets aus Chloranil ist wohl zweifellos identisch mit der Leukobase des Methylviolets.« Vielmehr hat man es mit Isomerien zu thun, die nicht ganz leicht zu deuten sein werden, und ich darf wohl von Neuem bitten, mir zur Bearbeitung dieses Gegenstandes die nöthige Zeit lassen zu wollen.

### 376. O. Wallach und M. Wüsten: Ueber die Condensation aromatischer Amine mit Milchsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 8. August.)

Der Gedanke, dass hydroxylirte Säuren sich mit aromatischen Aminen zu Körpern verdichten lassen könnten, welche dem Oxindol oder dem Chinolin nahe stehen, gab u. A. zu folgenden Versuchen Veranlassung.

100 g Anilin, 75 g Nitrobenzol, 250 g syrpförmige Milchsäure und 250 g concentrirte Schwefelsäure wurden während 5 Stunden im

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 709.

Sandbad am Rückflusskühler zu gelindem Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde durch die mit  $\frac{1}{2}$  L Wasser versetzte Masse ein Dampfstrom getrieben, um das nicht angegriffene Nitrobenzol zu verjagen, der wässrige Rückstand alsdann alkalisch gemacht und die freigewordenen basischen Produkte ebenfalls mit Wasserdampf abdestillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Nach Entfernung des Aethers wurden so 60 g einer chinolinartig riechenden Base erhalten. Dieselbe wurde von den sehr geringen Mengen noch darin enthaltenen Anilins durch Darstellung und Umkrystallisiren des schönen, schwerlöslichen Chlorzinkdoppelsalzes befreit, aus welchem letzteren dann die ganz reine Base als eine farblose, constant zwischen  $246-247^{\circ}$  siedende Flüssigkeit abgeschieden werden konnte.

Die Analyse des rothen, sehr schön krystallisirenden Platinsalzes ergab:

Berechnet für (C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N · HCl) <sub>2</sub> Pt Cl <sub>4</sub>	Gefunden	
Pt 28.33	28.10	28.22 pCt.

Daraus folgt für die Base die Formel C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N. Dieselbe bewies sich als eminent reaktionsfähig. Mit besonderer Leichtigkeit gelang es z. B. sie mit Aldehyden zu condensiren.

Bei 2stündigem Erhitzen gleicher Moleküle der Base mit Benzaldehyd und etwas Chlorzink auf  $120^{\circ}$  resultirte eine steinharte Schmelze, aus der leicht eine neue, schön krystallisirende basische Verbindung isolirt werden konnte. Dieselbe ist in rohem Zustande von gelblicher, in reinem von weisser Farbe, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei  $100^{\circ}$ .

Die Analyse der freien Base ergab:

Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N	Gefunden
C 88.31	88.03 pCt.
H 5.63	6.00 »

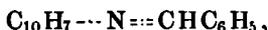
Die Salze der Base sind in Wasser meist schwer löslich. Das Chlorhydrat z. B. bedarf etwa 200 Theile kalten Wassers, um in Lösung gehalten zu werden. Das Platinsalz ist hellgelb, aus alkoholischer Salzsäure krystallirbar und enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

Berechnet für (C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N · HCl) <sub>2</sub> Pt Cl <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	Gefunden	
Pt 21.73	21.53	21.53 pCt.
H <sub>2</sub> O 3.95	4.03	— »

Die vorstehenden Analysen zeigen, dass 1 Molekül der bei  $246^{\circ}$  siedenden Base C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N sich mit 1 Molekül Benzaldehyd unter Wasseraustritt vereinigt hat. Ganz entsprechende Condensationsprodukte wurden auch bei Anwendung anderer Aldehyde erhalten.

*m*-Nitrobenzaldehyd, mit Hilfe von Kaliumbisulfat condensirt, lieferte eine in farblosen, bei 154—155° schmelzenden Nadeln krystallisirende Nitrobase. Ortho- und Para-Oxybenzaldehyd gaben in Alkali leicht lösliche Produkte, welche die Eigenschaften schöner, gelber Farbstoffe zeigten. Die Ortho-Verbindung krystallisirt leicht in gelben, bei 209—210° schmelzenden Blättchen, die selbst in heissem Alkohol schwer lösliche Para-Verbindung schmolz bei 264—265°.

Von den genannten Basen, welche sich alle ausnehmend leicht sulfuriren lassen, wurde die Benzaldehydverbindung etwas näher studirt. Wie gesagt, ist sie durch Condensation von 1 Molekül Aldehyd mit 1 Molekül der Base  $C_{10}H_9N$  entstanden. Condensationen in diesem Verhältniss sind, soviel wir wissen, bisher nur zwischen primären Basen und Aldehyden beobachtet worden, für tertiäre und sekundäre Basen findet sich sonst das Verhältniss von 2 Molekülen Base zu 1 Molekül Aldehyd bei der Condensation (und auch bei primären Basen ist das häufig der Fall). Man sollte also meinen, dass die Base  $C_{10}H_9N$  eine Amidogruppe enthält und dass das Benzaldehydprodukt,



zu formuliren sei. Diese Auffassung wird aber unwahrscheinlich wegen des Verhaltens letzterer Verbindung gegen Brom.

Von einer Auflösung der Benzaldehyd-Base in Schwefelkohlenstoff wird 1 Molekül Brom leicht und vollständig aufgenommen, ohne dass sich Bromwasserstoff entwickelt oder dass das bromwasserstoffsäure Salz einer Base entsteht. Vielmehr scheidet sich aus der Schwefelkohlenstofflösung sofort ein neues Produkt aus, welches den Charakter eines Brom-Additionsproduktes (nicht etwa eines Basen-Polybromids) besitzt. Dieser Körper krystallisirt aus Alkohol in weissen, irisirenden, bei 173—174° schmelzenden Blättchen.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{17}H_{13}NBr_2$	Gefunden
Br 40.92	40.28 pCt.

Es ist mithin das Vorhandensein einer doppelten Kohlenstoffbindung in der Benzaldehydbase mehr als wahrscheinlich, eine solche könnte aber nur zu Stande kommen, wenn die Base  $C_{10}H_9N$  eine Methylgruppe enthält. Damit drängt sich natürlich der Gedanke auf, dass die bei 246—247° siedende Base ein Methylchinolin ist und dass den beschriebenen Verbindungen die Formeln  $(C_9H_6N)CH \equiv CHC_6H_5$ ;  $(C_9H_6N)CHBr \cdots CHBrC_6H_5$  u. s. w. zukommen, d. h. dass sie Repräsentanten von Körpern sind, für die man bisher noch keine Analoga kennt und die weiter zu untersuchen nach mehr als einer Richtung von Interesse sein dürfte.

Ein Vergleich unseres Methylchinolins mit den schon bekannten Basen dieser Formel hat uns nun zu der Ueberzeugung geführt, dass

es trotz des um mehrere Grade höher gefundenen Siedepunktes (246—247° gegen 238—239°) identisch ist mit dem Chinaldin Döbner's.

Wie die Milchsäure bei unserer Reaktion wirkt, erklärt sich jetzt von selbst, wenn man bedenkt, dass sich unter dem Einfluss der Schwefelsäure Aldehyd aus derselben bilden kann; allerdings ist die Entstehung complicirter Zwischenprodukte nicht ausgeschlossen.

Um die Verwendbarkeit der Milchsäure, mit deren Hülfe sich Chinaldin jedenfalls vortheilhaft darstellen lässt, für derartige Reaktionen weiter zu prüfen, haben wir an Stelle des Anilins ein Gemenge von Orthonitro- und Orthoamidophenol in geeigneten Verhältnissen mit Milchsäure und Schwefelsäure erhitzt und sind so zu einem schön krystallisirenden, bei 74—75° schmelzenden Oxychinaldin gelangt. Von einer näheren Untersuchung desselben haben wir einstweilen abgesehen, da eine Darstellung dieser und ähnlicher Verbindungen möglicher Weise im Plan Hrn. Döbner's liegt, in dessen Arbeitsgebiet wir nicht störend einzudringen wünschen.

Indessen ist sogleich versucht worden, ob sich Amine mit Milchsäure (und mit Oxyssäuren überhaupt) nicht in anderer als der eben mitgetheilten Weise condensiren lassen, wenn man die Gegenwart oxydirender Agentien (also der Nitroverbindungen) ausschliesst. Es scheint das in der That möglich zu sein, die betreffenden Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen und soll später über dieselben berichtet werden. Vorläufig möchten wir nur noch hinzufügen, dass sehr erhebliche Mengen von Chinaldin sich auch bilden, wenn man Anilin, Milchsäure und Chlorzink zusammen erhitzt.

### 377. Hugo Schiff: Ein aldehydisches Oxydationsprodukt der Terebene.

(Eingegangen am 8. August.)

Die bei der Oxydation des Terpentins an der Luft sich bildenden sauerstoffhaltigen Körper sind schon oft Gegenstand der Untersuchung gewesen, aber, mit Ausnahme des Oxyterebenhydrats von Sobrero (1851) hat man keinen wohl charakterisirten Körper abcheiden können. Kingzett (1875) hat es wahrscheinlich gemacht, dass sich eine geringe Menge einer Säure von der Formel der Camphersäure bilde und Maly hat nachgewiesen, dass das an der Luft verharzte Terpentinsöl keine Abietinsäure enthalte. Gewöhnlich hat man bereits stark oxydirtes, verharztes Oel untersucht und es ist dabei eine Verbindung übersehen worden, welche sich bei der ersten Ein-