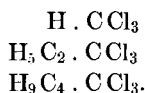


Es folgt aus diesen Untersuchungen, dass die Amylsulfonverbindungen mehr Neigung haben Chlorverbindungen zu bilden als die resp. niederen Homologe.

Wir wollen jedoch dadurch nicht behaupten, dass die Amylgruppe eine zu grosse sei, um sich dem Einflusse der Sulfongruppe ganz zu unterwerfen. Es geht nämlich aus der Natur der erhaltenen Chlorverbindungen hervor, dass bei der Substituierung eines Wasserstoffatoms im Molekül das Chlor stets an das mit der Sulfongruppe verbundene Kohlenstoffatom antritt: als Beweis diene die Nichtbildung des Taurins  $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , sondern die Entstehung eines Isomeren desselben  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHNH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  aus der Monochloräthylsulfonsäure; und dass die durch Austreibung der Sulfongruppe erhaltenen Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe sämmtlich Homologe des Chloroforms sind.



Diese Untersuchungen werden mit anderen Sulfonverbindungen weiter durchgeführt.

#### 141. Ludwig Knorr: Synthese von Chinolinderivaten.

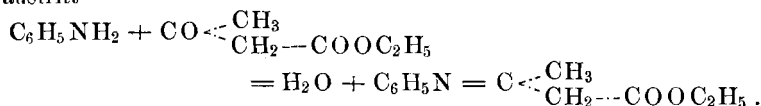
[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. März.)

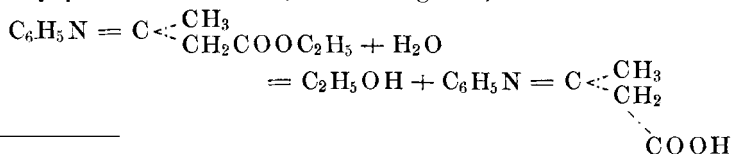
Vor Kurzem<sup>1)</sup> habe ich eine Synthese mitgeteilt, welche zu Chinolinderivaten führt, die sowohl im Benzol- als Pyridinkern substituiert sein können.

Es gelingt leicht, die Phasen der Reaktion einzeln zu verfolgen. Anilin und Acetessigester z. B. reagiren in folgender Weise:

1. In der Kälte schon condensiren gleiche Moleküle unter Wasserantritt

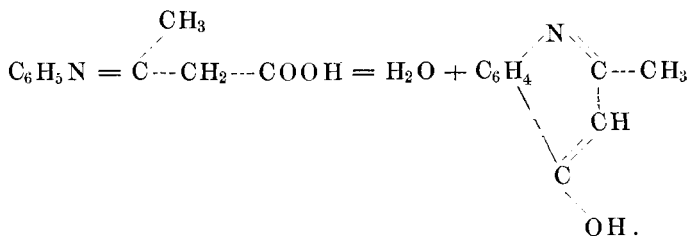


2. Beim Erhitzen unter Druck wirkt das gebildete Wasser verseifend auf die Aethergruppen und unter Alkoholaustritt entsteht die Phenyl- $\beta$ -imidobuttersäure (Anilacetessigsäure):



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2593.

3. Unter dem Einfluss condensirender Mittel greift die Carboxylgruppe condensirend in die Orthostellung des Benzolkerns ein unter Bildung des  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -methylchinolins:



Um die allgemeine Anwendbarkeit der Synthese zu erproben, habe ich mit Hilfe derselben eine Reihe weiterer Chinolinderivate dargestellt, die ich im Folgenden ganz kurz beschreiben werde, indem ich mir vorbehalte, die ausführliche Beschreibung an anderer Stelle zu bringen.

Es scheint in der That, dass ebenso wie Anilin und Acetessigester die meisten primären aromatischen Amine mit den Carboketon-säureestern der allgemeinen Formel  $\text{R}_1\text{---CO---CHR}_2\text{---COOR}_2$  reagiren können. Freilich wird diese Ansicht durch das bis jetzt gesammelte sehr lückenhafte Material noch keineswegs bewiesen und möchte ich mir durch diese Publikation nur die ungestörte Bearbeitung dieses umfangreichen Gebietes sichern.

#### Anilin und Acetessigester.

Zur Gewinnung der Phenyl- $\beta$ -imidobuttersäure erhitzt man am besten ein Gemisch gleicher Moleküle von Anilin und Acetessigester 4—5 Stunden im Rohr auf etwa 150—160°. Die Reaktionsmasse wird auf dem Wasserbade vom gebildeten Alkohol befreit, worauf sie leicht in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht werden kann.

Durch Waschen mit Benzol-Ligroine trennt man die Krystalle der anhängenden Mutterlauge und erhält sie durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol oder Ligroine in reinem Zustande.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$
C	67.58	67.71 pCt.
H	6.06	6.21 »

Die Substanz ist analog der Anilbrenztraubensäure constituirt, sie ist der erste Repräsentant der aromatisch substituirtten *p*-Imidosäuren. Sie steht in ihrem Verhalten den Amidosäuren sehr nahe, liefert mit Säuren und Basen Salze, von denen das grüne Kupfersalz besonders charakteristisch ist, wird wie alle Amidosäuren durch Eisenchlorid

dunkelviolett gefärbt, welche Farbe auf Zusatz von Salzsäure verschwindet. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol, Chloroform, heissem Benzol und Ligroine, schwer in kaltem Benzol und Ligroine.

Bei mehrstündiger Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure in der Kälte wird sie glatt in  $\gamma$ -Oxychinaldin verwandelt. Dieselbe Condensation erfolgt auch bei mehrstündigem Erhitzen mit 30proc. Salzsäure im Rohr auf 120°.

Die klare Lösung der Substanz in concentrirtem Alkali trübt sich beim Erhitzen ölig. Das gebildete Oel ist in Aether leicht löslich, riecht ähnlich dem Anilin, giebt aber die Chlorkalkreaktion nicht.

#### Orthotoluidin und Acetessigester.

Ganz in derselben Weise wie Anilin condensiren sich seine Homologen mit Acetessigester.

Gleiche Moleküle Orthotoluidin und Acetessigester wurden im Rohr auf 150° erhitzt. Aus der Reaktionsmasse krystallisirt nach dem Wegdunsten des Alkohols, die Orthotolyl- $\beta$ -imidobuttersäure in schönen flachen Nadeln. Dieselbe wurde nicht isolirt, sondern gleich durch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure in Orthotolu- $\gamma$ -oxychinaldin verwandelt. Dieses zeigt dieselben Eigenschaften wie das  $\gamma$ -Oxychinaldin. Es wird am leichtesten durch wiederholtes Auflösen in Alkali und Ausfüllen mit Essigsäure gereinigt. Ein Präparat vom Schmelzpunkt 185° gab die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> ON
C	75.80	76.3 pCt.
H	6.39	6.36 »

#### Paratoluidin und Acetessigester.

Ein Gemisch gleicher Moleküle beider Körper wurde im Rohr einige Stunden auf 160° erhitzt.

Die Reaktionsmasse schied in der Kälte schöne Krystalle der Paratolyl- $\beta$ -imidobuttersäure aus, die in ihrem Verhalten der Phenyl- $\beta$ -imidobuttersäure vollkommen gleichen.

Die Analyse ergab die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
C	68.69	69.01 pCt.
H	6.75	6.81 »

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wird die Säure glatt in Paratolu- $\gamma$ -oxychinaldin übergeführt.

Beim Verdünnen mit wenig Wasser scheiden sich schöne Nadeln des Sulfats aus, die durch mehr Wasser zerlegt werden. Das so er-

haltene Paratolu- $\gamma$ -oxychinaldin hat den Schmelzpunkt  $245^{\circ}$  und ist nach dem Ergebniss der Analyse sofort rein.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}ON$
C	76.16	76.30 pCt.
H	6.22	6.36 »

### $\beta$ -Naphtylamin und Acetessigester.

Beim  $\beta$ -Naphtylamin erfordert die Condensation etwas höhere Temperaturen als bei Anilin seinen Homologen.

Während Anilin schon bei  $120^{\circ}$  mit Acetessigester zu Phenyl- $\beta$ -imidobuttersäure condensirt, erhält man beim Naphtylamin unter diesen Bedingungen ein öliges Produkt unter Wasseraustritt.

Erhitzt man dagegen auf  $150$ — $180^{\circ}$ , so resultirt eine feste, krystallinische Masse, die man zweckmässig durch Auswaschen mit Alkohol von etwas anhaftender Mutterlauge trennt.

Der feste Körper ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich — er krystallisirt aus viel Benzol in Nadeln vom Schmelzpunkt  $200^{\circ}$ . Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_{24}H_{20}ON$
	I.	II.	
C	81.6	82.4	81.8 pCt.
H	5.9	5.7	5.7 »

Demnach stellt der Körper das Naphtalid der  $\beta$ -Naphtyl- $\beta$ -imidobuttersäure dar. Seine Reaktionen bestätigen diese Formel.

Kocht man das Naphtalid mit 4 procentiger Salzsäure, so verschwinden die Krystalle unter Bildung eines Oeles, das leicht in Aether geht, während sich in der sauren Lösung ziemliche Mengen  $\beta$ -Naphtylamin nachweisen lassen. Der Aetherrückstand krystallisirt aus Wasser in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt  $92^{\circ}$ .

Ein aus Lignoïn krystallisirtes Präparat gab die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}NO_2$
C	74.1	74.00 pCt.
H	5.79	5.73 »

Diese Zahlen und die Reaktionen des Körpers geben ihn als die  $\beta$ -Naphtyl- $\beta$ -imidobuttersäure zu erkennen.

Sie entsteht auch bei der Condensation von  $\beta$ -Naphtylamin und Acetessigester neben ihrem Naphtalid und wird aus der Mutterlauge desselben durch Eindampfen und Krystallisation gewonnen.

Löst man die Säure in concentrirter Salzsäure und erhitzt zum Kochen, so tritt plötzlich Ausscheidung feiner Nadeln ein. Dieselben stellen ein Hydrochlorat dar, das durch Waschen mit Wasser zerlegt wird. Die rückständige Base erhält man beim Umkrystallisiren aus Alkohol in flachen, glitzernden Nadeln vom Schmelzpunkt  $286^{\circ}$ . Die

Analyse giebt den Körper als  $\beta$ -Naphtho- $\gamma$ -oxychinaldin zu erkennen.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{11}NO$
	I.	II.	
C	80.56	80.34	80.38 pCt.
H	5.25	5.35	5.27 »

Das  $\beta$ -Naphtho- $\gamma$ -oxychinaldin kann auch direkt aus dem Naphtalid vom Schmelzpunkt  $200^{\circ}$  durch Kochen mit starker Salzsäure unter Naphtylaminabspaltung gewonnen werden.

Es verhält sich dem  $\gamma$ -Oxychinaldin ganz ähnlich, liefert prächtige Salze, die durch Wasser zersetzt werden und destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt. Das Destillat erstarrt in Nadeln.

Wird es mit der 20 fachen Menge Zinkstaub erhitzt, so resultirt ein öliges Destillat, das nach einiger Zeit in Nadeln erstarrt. Dieselben wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und durch Zusatz von chromsaurem Kali ein braunes, schmieriges Chromat gefällt, das aus Wasser in Drusen krystallisirt.

Aus dem Chromat wurde die Base durch Ammoniak frei gemacht, ausgeäthert, und so als strahlige Krystallmasse vom Schmelzpunkt  $88^{\circ}$  erhalten.

Sie zeigte alle Eigenschaften eines Naphtochinaldins.

Die Lösungen in Säuren fluoresciren concentrirt grün, verdünnt intensiv blau.

Das Platindoppelsalz ist schwer löslich in heisser verdünnter Salzsäure.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$
Pt	24.3	24.4 pCt.

Die Base destillirt unzersetzt und erstarrt wieder zu gelblichen Krystallen vom Schmelzpunkt  $88-89^{\circ}$ .

Aus Ligroïn krystallisirt hat sie den Schmelzpunkt  $91-92^{\circ}$ .

Mit Zinn und Salzsäure reducirt, liefert sie eine Hydrobase. Die Farbenreaktionen mit Benzotrichlorid und Phtalsäureanhydrid zeigt sie nicht.

Man durfte erwarten, nach der Methode von Döbner und Miller ein Chinaldin zu erhalten, welches mit dem von mir dargestellten identisch wäre. Ich habe dieses deshalb zum Vergleich dargestellt. Sonderbarer Weise sind beide Basen verschieden. Ich unterlasse weitere Angaben über die zum Vergleich dargestellte Base, um das Arbeitsgebiet genannter Herren nicht zu berühren.

Die Dampfdichte des von mir erhaltenen Chinaldins wird zeigen, ob ein einfaches Isomeres des  $\beta$ -Naphtochinaldins von Döbner und Miller vorliegt, oder ob bei der Zinkstaubdestillation 2 Moleküle zum Dichinaldin zusammengetreten sind.

Die Condensationsprodukte von  $\alpha$ -Naphtylamin mit Acetessigester sind noch nicht analysirt. Das  $\alpha$ -Naphto- $\gamma$ -oxychinaldin zeigt den Schmelzpunkt 292°.

#### Orthophenylendiamin und Acetessigester.

1 Molekül *o*-Phenylendiamin wurde in 2 Molekülen Acetessigester aufgelöst und das Gemisch im Rohr auf 170° erhitzt. Es resultirte ein Brei von Krystallen, die mit Benzol gewaschen und aus verdünntem Alkohol krystallisirt wurden. Die Substanz wurde so in prachtvollen Blättchen vom Schmp. 176° erhalten und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für die Phenylendiimidobuttersäure C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
C	60.47	60.87 pCt.
H	5.78	5.80 »

Die Substanz zeigt genau dieselben Reaktionen wie die Paratoly- $\beta$ -imidobuttersäure, ist Säure und Base, giebt ein prächtiges Hydrochlorat, Chloroplatinat, aber keine Reaktion mit Eisenchlorid.

Die weitere Condensation ist bis jetzt nicht gelungen..

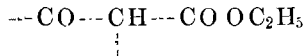
30 procentige Salzsäure regenerirt bei 120° Phenylendiamin.

#### Paratoluidin und Succinylobernsteinsäureäther.

Um die allgemeine Giltigkeit der von mir gefundenen Reaktion für die Carboketonsäureester der allgemeinen Formel



zu prüfen, studirte ich die Einwirkung primärer aromatischer Amine auf den Succinylobernsteinsäureester, in welchem sich zweimal die Atomgruppierung



findet.

In der That reagirt Succinylobernsteinsäureester mit primären Aminen unter Wasser und Alkoholaustritt.

Erhitzt man denselben mit überschüssigem Paratoluidin im Oelbad auf 200°, so tritt Wasserabscheidung ein. Sobald das durch's zurückfließende Wasser verursachte Prasseln aufgehört hat, lässt man die Masse erkalten und kocht den erstarrten Krystallbrei mit Alkohol aus. Man erhält so schöne Nadeln vom Schmp. 263°. Dieser Körper ist ausserordentlich beständig, siedet unzersetzt, ist unlöslich in Säuren, Alkalien und fast allen anderen Lösungsmitteln. Die Analyse ergiebt Zahlen, welche auf die Formel C<sub>31</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> stimmen.

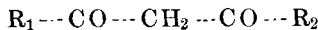
	Gefunden	Ber. für C <sub>31</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
C	75.09	75.15 pCt.
H	6.57	6.66 »

Demnach verläuft die Bildung der Substanz nach der Gleichung:  
 $C_{12}H_{16}O_6 + 3C_7H_7NH_2 = 2H_2O + C_2H_5OH + C_{31}H_{33}N_3O_3.$

Weitere eingehende Untersuchungen, namentlich über weitere Condensation dieses Körpers, würden wohl sicheren Aufschluss über seine Constitution bringen.

In ähnlicher Weise condensirt Succinylobernsteinsäureäther mit Anilin zu einem Produkt vom Schmp. 210°.

Eine Reihe weiterer Condensationen von primären Aminen mit Substitutionsprodukten des Acetessigesters, mit Benzoylessigester, Diacetbernsteinsäureester u. s. w. sind in Angriff genommen; auch hoffe ich bei Anwendung der Diketone von der Formel



direkt zu sauerstofffreien Körpern aus der Chinolinreihe zu gelangen.

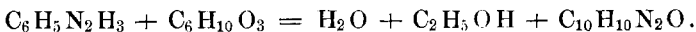
#### 142. L. Knorr: Einwirkung von Acetessigester auf Hydrazinchinizinderivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

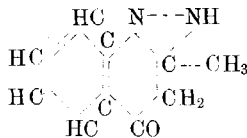
(Eingegangen am 12. März.)

Im Jahrgang XVI dieser Berichte, S. 2597, habe ich einen Körper von der empirischen Formel  $C_{10}H_{10}N_2O$  beschrieben, der als Repräsentant einer grossen Körperklasse wohl einiges Interesse verdient.

Er entsteht durch Condensation gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Acetessigester unter Wasser- und Alkoholaustritt nach der Gleichung:



Obschon die Constitution des Condensationsproduktes nicht endgiltig festgestellt ist, so gebe ich doch, um eine rationelle Nomenklatur für die neue Körperklasse zu gewinnen, die hypothetische Formel:



als wahrscheinlichsten Ausdruck für seine Constitution und nenne dasselbe: