

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.

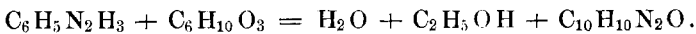
142. L. Knorr: Einwirkung von Acetessigester auf Hydrazinchinizinderivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

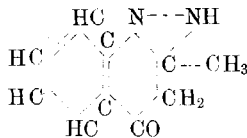
(Eingegangen am 12. März.)

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:



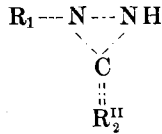
Obschon die Constitution des Condensationsproduktes nicht endgiltig festgestellt ist, so gebe ich doch, um eine rationelle Nomenklatur für die neue Körperklasse zu gewinnen, die hypothetische Formel:



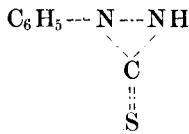
als wahrscheinlichsten Ausdruck für seine Constitution und nenne dasselbe:

Oxymethylchinizin.

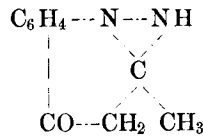
Das Oxymethylchinizin scheint die merkwürdige Atomgruppe:



zu enthalten, welche sich nach Fischer und Besthorn¹⁾ im Phenylsulfocarbizin vorfindet, mit dem es in seinen Eigenschaften eine grosse Uebereinstimmung zeigt:



Phenylsulfocarbyzin

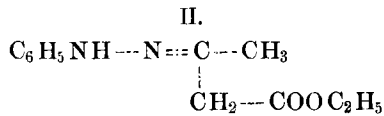
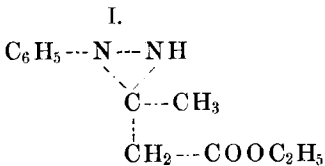


Oxymethylchinizin.

Die gegebene Formel wird durch folgende Thatsachen sehr wahrscheinlich gemacht.

Die Synthese des Oxymethylchinizins verläuft in 2 Phasen. Erst condensirt Acetessigäther unter Wasseraustritt mit Phenylhydrazin nach Emil Fischer's allgemeiner Reaction.

Für den hierbei gebildeten Phenylhydrazinacetessigester sind 2 Formeln möglich:



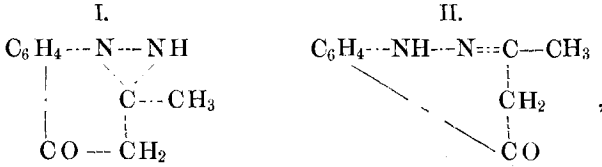
Dies Produkt wurde, weil schwer zu reinigen, nicht analysirt, wohl aber sein aus Paratolyldiazin gewonnenes Homologes.

Der Phenylhydrazinacetessigester erleidet beim Erhitzen weitere Condensation unter Alkoholaustritt.

Ohne Zweifel tritt dabei die Aethoxygruppe mit einem Wasserstoffatom des Benzolkerns und nicht mit dem dritten am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatom als Alkohol aus, da das neue Condensationsprodukt noch ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom enthält, das sich durch Alkyl- und Schwefelsäureradikale und Metalle substituiren lässt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 332.

Für die Constitution des Oxymethylchinizins wären demnach wieder 2 Formeln möglich:



von denen ich der ersten den Vorzug gebe, da es mir bis jetzt nicht gelang, aus den sekundären Hydrazinen die alkylierten Chinizinabkömmlinge zu gewinnen, was nach der II. Formel wohl zu erwarten wäre.

Die Thatsache, dass das tertiäre Dimethyloxychinizin keine sauren Eigenschaften mehr besitzt, macht es wahrscheinlich, dass der Sauerstoff nicht in Form eines Hydroxyls, wie im γ -Oxychinaldin, gebunden ist.

Die eingehende Diskussion der Constitution verschiebe ich, bis weiteres experimentelles Material sicheren Aufschluss über dieselbe gebracht haben wird.

Im Folgenden werde ich ganz kurz eine Reihe von Chinizinderivaten beschreiben, um die allgemeine Anwendbarkeit der Reaktion zu zeigen.

Oxymethylchinizin.

Die Eigenschaften dieses Körpers habe ich a. a. O.¹⁾ bereits mitgeteilt, ich beschränke mich daher darauf, kurz einige Reaktionen desselben zu erwähnen.

Salpetrige Säure reagirt mit dem Oxymethylchinizin unter Bildung eines braungefärbten, stark sauren Körpers, der die Liebermann'sche Reaktion nicht zeigt.

Oxydationsmittel, wie Permanganat, Eisenchlorid, wirken in der Kälte lebhaft ein.

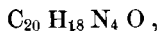
Salpetersäure liefert ein braunes Nitroprodukt, daneben einen blauen, ätherlöslichen Farbstoff.

Durch Einwirkung von Benzaldehyd, Phtalsäureanhydrid u. s. w. bei Gegenwart condensirender Mittel entstehen orangefarbene, meist schwach basische oder indifferente Farbstoffe.

Beim Erwärmen mit Benzotrighlorid beobachtet man charakteristische Farbenreaktionen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2597.

Durch Erhitzen ¹⁾ mit überschüssigem Hydrazin entsteht ein prächtig krystallisirendes Anhydrid von der Formel



das schon früher beschrieben worden.

Durch Erhitzen mit Halogenalkylen und Säurechloriden lassen sich Alkohol- und Säureradikale einführen.

Zum Beispiel gewinnt man das Dimethyloxychinizin beim Erhitzen eines Gemenges gleicher Theile Methyloxychinizin, Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr auf 100°. Die Reaktionsmasse wird durch Kochen mit schwefliger Säure entfärbt, der Alkohol abdestillirt und durch Zusatz von concentrirter Natronlauge das Dimethyloxychinizin als schweres Oel abgeschieden.

Durch Ausschütteln mit viel Aether, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, und Eindampfen der ätherischen Lösung erhält man die Base in schönen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 113°.

Einfacher aber nicht so rein gewinnt man das Produkt durch Ausschütteln mit Chloroform oder Benzol. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man es zweckmässig aus Toluol. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Aether und Ligroin.

Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. In verdünnter Lösung erzeugt salpetrige Säure eine sehr charakteristische blaugrüne Färbung, in concentrirter dagegen Ausscheidung grüner, derber Krystalle.

Diese Reaction ist für alle tertiären Chinizine charakteristisch.

Orthotolyldiazin und Acetessigester.

Die Condensation verläuft genau wie beim Phenylhydrazin. Gleiche Moleküle Hydrazin und Acetessigäther wurden gemischt. Nach einigen Stunden wurde das Oel vom ausgeschiedenen Wasser abgehoben und 1—2 Stunden auf 130—140° erhitzt. Es destillirten reichliche Mengen Alkohol über.

Sobald die Masse breiartig geworden, wurde sie in Aether eingegossen und mit Aether gut ausgewaschen.

¹⁾ Aehnliche Reactionen scheinen beim Erhitzen anderer Carboketon-säuren mit überschüssigem Phenylhydrazin stattzufinden. Brenztraubensäure zum Beispiel liefert mit überschüssigem Hydrazin erhitzt einen Körper vom Schmelzpunkt 240°, Lävulinsäure einen vom Schmelzpunkt 190°. Beide Körper wurden noch nicht eingehender untersucht. Man verfährt zur Gewinnung derselben genau ebenso, wie es für die Darstellung des Oxymethylchinizin-anhydrids beschrieben wurde.

Das so erhaltene Produkt zeigt aus Alkohol krystallisirt den Schmelzpunkt 183° und hat die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}N_2O$.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O$
N	14.85	14.89 pCt.

Ich nenne es Orthotoluoxymethylchinizin. Es zeigt in allen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit dem Oxymethylchinizin. Mit Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr auf 100° erhitzt, geht es in das *o*-Toludimethyloxychinizin, einen schönen Körper vom Schmelzpunkt $96-97^{\circ}$, über.

Paratolyhydrazin und Acetessigester.

Mischt man gleiche Moleküle beider Körper, so tritt sofort Wasserabspaltung ein und es krystallisirt der Paratolyhydrazinacetessigester in schönen derben Krystallen.

Aus Aether oder Ligroin erhält man ihn in schön ausgebildeten Krystallen, welche den Schmelzp. $91-93^{\circ}$ und die Zusammensetzung $C_{13}H_{18}N_2O_2$ haben.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{18}N_2O_2$
C	66.03	66.66 pCt.
H	7.53	7.69 »

Erhitzt man dieses Produkt auf $130-140^{\circ}$, so geht es unter Alkoholabgabe über ins Paratolumethyloxychinizin, das mit Aether gewaschen und aus Alkohol krystallisirt den Schmelzpunkt 140° zeigt.

Durch Einwirkung von Jodmethyl und Methylalkohol bei 100° wurde das entsprechende Paratoludimethyloxychinizin als ein schön krystallisirter Körper vom Schmelzpunkt 137° gewonnen.

β -Naphthylhydrazin und Acetessigester.

Das β -Naphthylhydrazin wurde nach der neuen Methode von Victor Meyer durch Diazotiren des β -Naphtylamins in stark saurer Lösung mit Natriumnitrit und Reduktion der Diazoverbindung durch Zinnchlorür mit sehr guter Ausbeute gewonnen.

Es vereinigt sich mit Acetessigester unter Wasseraustritt zu einem krystallisirten Condensationsprodukt, das bei 101° schmilzt und beim weiteren Erhitzen auf 130° unter Alkoholabgabe wieder fest wird. Die Reaktionsmasse zeigt aus Alkohol oder Benzol krystallisirt den Schmelzpunkt 190° und die dem β -Naphto-oxymethylchinizin entsprechende Zusammensetzung $C_{14}H_{12}ON_2$.

	Gefunden	Berechnet
N	12.45	12.50 pCt.

Das auf die gewöhnliche Weise erhaltene β -Naphthodimethyloxychinizin vom Schmelzpunkt 129° gleicht den vorher beschriebenen am Stickstoff methylirten Chinizinen im allgemeinen Verhalten, nur ist es schwerer löslich in Wasser und destillirt nicht mehr unzersetzt.

Seine Verbrennung ergab die Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	75.45	75.6 pCt.
H	5.9	5.88 »

α -Naphthylhydrazin reagirt ganz ähnlich mit Acetessigester. Das entsprechende α -Naphthomethyloxychinizin schmilzt etwa bei 190° . Es wurde bis jetzt nicht weiter untersucht.

Phenylhydrazin und Succinylobernsteinsäureester.

Um zu sehen, ob die Reaktion auf Acetessigester beschränkt oder für alle Carboketonsäureester der Formel $R_1\text{---C O---CHR}_2\text{---COOR}_3$ gültig sei, studirte ich die Einwirkung des Succinylobernsteinsäureester auf Phenylhydrazin.

Der Succinylobernsteinsäureester enthält zweimal die Atomgruppierung $\text{---CO---CH---COOC}_2\text{H}_5$, ich liess daher einen Ueberschuss von Phenylhydrazin einwirken.

Es scheint gleichgültig, ob die Condensation bei Wasserbadtemperatur oder bei höheren Temperaturen erfolgt — immer findet schon in der Wärme Ausscheidung eines schönen schwach grüngelb gefärbten Körpers statt, der in den meisten üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist und durch Auskochen mit Alkohol leicht rein erhalten wird.

Er theilt die meisten Eigenschaften des Methyloxychinizins, löst sich in Alkalien mit intensiv purpurrother Farbe, wird aber aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure wieder gefällt.

In der alkalischen Lösung scheint sich der Körper schon durch den Sauerstoff der Luft zu oxydiren, denn Säuren fällen nach einiger Zeit einen blauen, in Chloroform löslichen Farbstoff, der grosse Aehnlichkeit mit einem durch Einwirkung von salpetriger Säure quantitativ gewonnenen blauen Körper zeigt.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Condensationsproduktes beim Erhitzen.

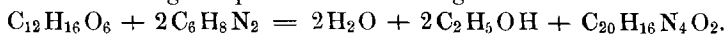
Es ist bei Temperaturen weit über 300° noch beständig und zersetzt sich bei sehr hoch liegender Temperatur, ohne zu schmelzen, unter Verkohlung und Abgabe purpurrother Dämpfe und eines blauen Sublimates.

Diese Beständigkeit gegen Hitze ist leicht verständlich, wenn man ins Auge fasst, dass der Körper sehr wahrscheinlich sieben condensirte Atomringe enthält.

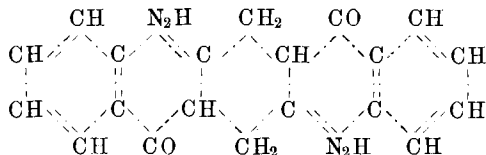
Er hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}N_4O_2$:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_4O_2$
C	69.34	69.77 pCt.
H	4.76	4.65 »
N	16.42	16.28 »

Seine Bildung entspricht der Gleichung:



Seine Constitution würde dementsprechend durch folgende Formel wiedergegeben:



Durch die glatte Bildung dieses Körpers wird es sehr wahrscheinlich gemacht, dass alle Carboketonsäureester der allgemeinen Formel $R_1-CO-CHR_2-COOR_3$ analog dem Acetessigester mit Hydrazinen reagieren können.

Ich habe bereits eine Reihe weiterer Versuche mit Substituirten des Acetessigesters, mit Benzoylessigester, Diacetbernsteinsäureester u. s. f. in Angriff genommen, durch welche ich diese Frage endgiltig zu entscheiden hoffe.

Eine ausführliche Beschreibung der hier kurz skizzirten Körper soll an anderer Stelle folgen, wenn diese Arbeiten zum Abschlusse gelangt sein werden.

143. O. Miller: Zur Geschichte der α -Oxyphthalsäure.

(Eingegangen am 12. März.)

In diesen Berichten S. 1962 für das Jahr 1883 beschreibt Hr. Oscar Jacobsen eine neue Oxyphthalsäure unter dem Namen β -Oxyorthophthalsäure. Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass ich diese Säure schon vor mehr als 2 Jahren in einem Artikel »Ueber einige Phthalsäurederivate« (Ann. Chem. Pharm. Bd. 208, S. 247) als vorläufig beschrieben habe. Sie wurde durch Reduktion der α -Nitrophthalsäure erhalten und bildet sich gleichfalls, in geringen Mengen, bei der Oxydation von α -Naphthol, weshalb ich sie α -Oxyphthalsäure genannt habe. Hr. O. Jacobsen scheint diese Angabe entgangen zu sein.

Moskau, den $\frac{5. \text{März}}{22. \text{Februar}}$ 1884.