

**195. Alfred Einhorn: Ueber die Py-1-Chinoly- α -Oxypropion-
säure.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie d. Wissensch.
zu München.]

(Eingegangen am 13. April.)

Im 18. Hefte des vorigen Jahrganges dieser Berichte haben die HH. von Miller und Spady ¹⁾ einerseits und ich ²⁾ andererseits eine Verbindung beschrieben, welche bei der Einwirkung von Chloral auf Chinaldin entsteht. Dieses Reactionsproduct vermochten die HH. von Miller und Spady durch Behandlung mit wässrigem kohlsaurem Kali in das Alkalisalz der Chinolyacrylsäure überzuführen, welches bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali den Chinolin-(Py)- α -Aldehyd lieferte. Ich hatte aus dem erwähnten gechlorten Reactionsproduct, dem nach meinen neueren Untersuchungen ebenfalls die Formel $C_{12}H_{10}NOCl_3$ statt der früheren $C_{12}H_8NCl_3$ zukommt, damals mit verdünnter alkoholischer Natronlauge ein orangefarbenes Natronsalz erhalten. Dasselbe besitzt nach jetzigen Analysen die Formel $C_{12}H_{10}NO_3Na$ und aus seiner wässrigen Lösung lässt sich mit Mineralsäuren eine wasserhaltige Säure von der empirischen Zusammensetzung $C_{12}H_{13}NO_4$ fällen. Die HH. von Miller und Spady ³⁾ haben beim Wiederholen meiner Versuche gefunden, dass dabei auch Chinolyacrylsäure entsteht, eine Beobachtung, welche ich inzwischen ebenfalls machte. Die von mir früher analysirte Säure, die durch das salzsaure Salz isolirt worden war und Werthe gab, welche zu der Formel $C_{12}H_{11}NO_3$ passten, habe ich jetzt, nachdem mir die Isolirung der Säuren $C_{12}H_{13}NO_4$ und $C_{12}H_9NO_2$ gelungen ist, nicht mehr erhalten, weshalb es wahrscheinlich ist, dass sie ein Gemisch beider war. Was endlich den Aldehyd anbelangt, den ich durch Oxydation des orangefarbenen Natronsalzes gewonnen habe, welchen ich früher für den Chinolin-(Py)- α -Aldehyd ansprach, so haben genaue analytische Untersuchungen ergeben, dass er die Zusammensetzung $C_{11}H_9NO$ hat.

**Einwirkungsproduct von Choral auf Chinaldin,
Py-1-(ω -Trichlor- α -Oxy)-Propylchinolin.**

Bei der Beschreibung dieser Verbindung habe ich darauf hingewiesen, dass es vorthellhaft ist, das Chloral mit dem Chinaldin in Gegenwart von wenig Chlorzink zu condensiren. Die HH. von Miller und Spady, welche diesen Versuch wiederholt haben, halten

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3402.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3465.

³⁾ Diese Berichte XIX, 130.

nach ihren dabei gemachten Erfahrungen den Zusatz von Chlorzink für wenig vortheilhaft. Sie geben an, unter diesen Umständen eine starke Verharzung beobachtet zu haben, und dass schon nach $\frac{1}{4}$ Stunde alles in eine kohlige Masse verwandelt zu sein schien, aus welcher sich bei der Behandlung mit absolutem Alkohol nur schwierig das gesuchte Product isoliren liess. Ich glaube nicht irre zu gehen, wenn ich diese ungünstigen Resultate einem zu grossen Zusatz von Chlorzink zuschreibe, denn ich habe jetzt schon häufiger als 20 Mal die Condensation ausgeführt, ohne auch nur ein einziges Mal eine Verkohlung zu beobachten.

Wenn man 20 g Chinaldin vom Siedepunkt $139-143^{\circ}$ mit 21 g Chloral und etwa 1 g Chlorzink auf dem Wasserbade, Anfangs unter Umschütteln, erhitzt, so findet etwa im Verlaufe $\frac{1}{4}$ Stunde eine Temperatursteigerung bis zu circa 115° statt. Dann beginnt die Temperatur von selbst wieder zu fallen, und wenn man die Flüssigkeit nun noch etwa $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade stehen lässt, so erstarrt sie zu einer festen, krystallisirten Masse. Zur Reinigung derselben kann ich auch nach meinen neueren Erfahrungen heissen, absoluten Alkohol wieder empfehlen. Ich habe bei 5 derartigen Versuchen aus 20 g Chinaldin stets 23—25 g rohes, krystallisirtes Condensationsproduct erhalten, welches nach dem Reinigen durch weiteres Umkrystallisiren aus Alkohol den schon früher beobachteten Schmelzpunkt 148° zeigte.

Bei der Bestimmung des Chlorgehaltes des Körpers, welche ich früher habe ausführen lassen, ist ein Fehler begangen worden, auf den die HH. von Miller und Spady schon hingewiesen haben. Neue Chlorbestimmungen haben auch mir Resultate ergeben, welche mit den von den HH. von Miller und Spady gefundenen übereinstimmen.

0.3340 g Substanz gaben 0.4883 g Chlorsilber.

0.2994 g » » 0.4464 g »

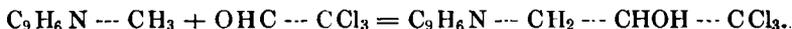
Ber. für $C_{12}H_{10}NOCl_3$

Gefunden

Cl 36.62

36.15 36.89 pCt.

Demnach kommt dem Einwirkungsproducte von Chloral auf Chinaldin die Formel $C_{12}H_{10}NOCl_3$ zu, und es ist, wie aus den weiter unten beschriebenen Verbindungen noch des Näheren hervorgehen wird, nicht anders aufzufassen als ein Py-1-(ω -Trichlor- α -Oxy)-Propylchinolin, dessen Bildung die folgende Formel erläutern möge:



Einwirkung von verdünnter alkoholischer Natronlauge auf Py-1-(ω -Trichlor- α -Oxy)-Propylchinolin.

Da es den HH. von Miller und Spady bei der Wiederholung meiner hierüber angestellten Versuche, vermuthlich in Folge zu langen Erhitzens, nicht gelungen ist, das von mir früher beschriebene orange-

farbene Natronsalz zu isoliren, trotzdem dasselbe mit einer selten guten Krystallisationsfähigkeit begabt ist, so will ich im Folgenden die Bedingungen, welche ich bei der Reaction einzuhalten für gut befunden habe, genau mittheilen und gleich bemerken, dass weder ein Ueberschuss von Wasser noch von Alkohol das Gelingen der Reaction in Frage stellt.

Wenn man 10 g des chlorhaltigen Körpers in 35 g heissem, absolutem Alkohol löst und dazu 40 g Wasser giebt, so fällt das Chlorid in recht fein vertheiltem Zustande aus und ist dann zur Zersetzung mit Natronlauge geeignet. Zu dem Zwecke erwärmt man den Krystallbrei auf dem Wasserbade, wodurch eine theilweise Lösung bewirkt wird, und giebt dazu dann 35 g einer etwa 23 procentigen Natronlauge. Dieselbe bewirkt bald eine stürmische Reaction, der chlorhaltige Körper verschwindet, die Lösung wird braun-roth. und wenn man etwa 5—10 Minuten lang das Erwärmen auf dem Wasserbade fortgesetzt hat, ist die Reaction beendet. Durch Eindampfen oder auch direct durch starkes Abkühlen und Zusetzen von absolutem Alkohol lässt sich nun eine fast vollständige Abscheidung des orangefarbenen Natronsalzes bewerkstelligen, welches man unter Anwendung von Glaswolle abfiltrirt und auf einer porösen Platte trocknet, wobei man dann 2—2.5 g des Salzes gewinnt.

Die Mutterlauge enthält im Wesentlichen das Natronsalz der Chinolylacrylsäure. Zur Isolirung dieser Säure kocht man zunächst den Alkohol fort und säuert darauf mit conc. Salzsäure an; beim Abkühlen scheidet sich dann nach einiger Zeit die Hauptmenge des salzsauren Salzes der Säure aus. Den Rest kann man entweder nach weiterem Eindampfen ebenfalls als salzsaures Salz oder nach Entfernung einiger schmierigen Producte durch Neutralisation als freie Chinolylacrylsäure isoliren. Die Ausbeute beträgt 1—2 g.

Py-1-chinolyl- α -oxypropionsäure.

Das orangerothe Natronsalz, dessen Darstellung soeben beschrieben wurde, lässt sich aus heissem Wasser, in welchem es mit braunrother Farbe löslich ist, oder aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiren und wird dabei häufig in mehrere Centimeter langen, prismatischen, glänzenden Nadeln erhalten, welche krystallwasserhaltig sind. Beim Trocknen und schon beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wird die Farbe des Salzes in Folge des Austritts von Krystallwasser gelb. Die Analyse des aus Wasser umkrystallisirten Salzes gab Werthe, welche genau für die Formel $C_{12}H_{10}NO_3Na + 3H_2O$ stimmen.

0.28875 g Natronsalz gaben bei 110° getrocknet 0.054 g Wasser ab.

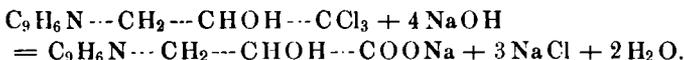
0.23475 g trocknes Natronsalz gaben 0.07175 g Natriumsulfat.

0.124 g trocknes Natronsalz gaben 0.036 g Natriumsulfat.

Ber. für $C_{13}H_{10}NO_3Na + 3H_2O$	Gefunden
H_2O 18.43	18.70 pCt.

Ber. für $C_{12}H_{10}NO_3Na$	Gefunden
Na 9.62	9.90 9.40 pCt.

Dieses analytische Resultat macht es sehr wahrscheinlich, dass das vorliegende Salz Py-1-chinoly- α -oxypropionsaures Natrium ist, dessen Bildung aus dem Py-1-(ω -trichlor- α -oxy)-propylchinolin durch die folgende Gleichung erläutert wird:



Von den Eigenschaften des Salzes will ich nochmals besonders hervorheben, dass die wässrige Lösung auf Zusatz von Silbernitrat einen gelben Niederschlag liefert, der sich sehr schnell in Folge einer stattfindenden Silberreduction schwärzt. Ganz ähnlich verhält sich eine Lösung von Mercuronitrat. Mit der genauen Untersuchung aller hierbei entstehenden Körper bin ich noch beschäftigt.

Ferner ist noch bemerkenswerth, dass das Natriumsalz beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure ein Gas entwickelt, welches mit bläulicher Flamme brennt und wahrscheinlich Kohlenoxyd ist. Versetzt man die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit einer Mineralsäure, so fällt eine Säure aus, welche sich aus Wasser, dem man zweckmässig ein wenig Alkohol zugeibt, in prachtvollen, gelbrothen Krystallen ausscheidet, die bei 123—125° unter Zersetzung schmelzen.

Ich habe diese Säure erst jetzt verschiedentlich analysirt und dabei stets Werthe erhalten, welche zur Formel $C_{12}H_{11}NO_3 + H_2O$, aber nicht zur Formel $C_{12}H_{11}NO_3$ stimmen.

0.192 g der Säure gaben 0.42975 g Kohlensäure und 0.101 g Wasser.

0.13175 g » » » 0.29325 g » » 0.07 g »

0.20125 g » » » 0.453 g » » 0.1045 g »

0.2455 g Säure lieferten 13.6 ccm Stickstoff bei 6.5° und 720 mm

Druck.

Ber. für $C_{12}H_{11}NO_3 + H_2O$		Gefunden			
C 61.27	61.04	60.7	61.38	—	pCt.
H 5.53	5.84	5.89	5.76	—	»
N 5.95	—	—	—	6.37	»

Aus diesen Analysen geht hervor, dass die Py-1-chinoly- α -oxypropionsäure sich in wasserhaltigem Zustand aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes ausscheidet, und zwar ist es ganz gleichgültig, ob dieses Salz etwa vorher durch Erhitzen auf 110° entwässert wurde, denn es nimmt mit grosser Leichtigkeit wieder Wasser auf, ein Vorgang, welcher sich übrigens sehr leicht verfolgen lässt, wenn man das entwässerte gelbe Salz nur ganz kurze Zeit an die Luft bringt, wobei

es sich wieder röthet. In welcher Form das eine Molekül Wasser in der freien Säure vorhanden ist, darüber vermag ich noch keine entscheidende Auskunft zu geben und will nur bemerken, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, ohne tiefer eingreifende Zersetzungen dasselbe zu entfernen. Beim Verweilen der freien Säure im Exsiccator über Schwefelsäure oder beim gelinden Erwärmen nimmt sie zwar an Gewicht ab, verschmiert aber dabei. Die Anwendung von Lösungsmitteln, aus denen die Substanzen sich nicht mit Krystallwasser auszuschcheiden pflegen, wie Benzol u. s. w., führten bis jetzt ebenfalls nicht zum Ziele, jedoch bin ich mit solchen Versuchen noch zur Zeit beschäftigt.

Wenn man die rothe Säure, welche gleichzeitig sauer und bitter schmeckt, einige Zeit an der Luft liegen lässt, so verliert sie ihre Farbe und geht nach und nach in einen schön krystallisirten, farb- und geschmacklosen Körper über. Erhitzt man sie über freier Flamme, so zersetzt sie sich unter Aufschäumen und Abgabe von Wasser. Ohne dass dabei auch nur die geringste Verkohlung stattfindet, erhält man dann ein nur schwach braun gefärbtes, öliges Destillat, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt und nach der Behandlung mit etwas verdünntem Ammoniak beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in prächtigen, dünnen, viereckigen, farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 184° erhalten wird, deren Untersuchung noch aussteht.

Py-1-Chinolylacrylsäure.

Diese Säure, über welche die HHrn. v. Miller und Spady schon ausführlich berichtet haben, stellte ich aus der wässrigen Lösung des mehrfach umkrystallisirten salzsauren Salzes durch Ausfällen mit Aetzalkali her; sie wurde, aus Alkohol umkrystallisirt, in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten, welche bei 193° unter Zersetzung schmelzen.

Eine Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0.2225 g Säure lieferten 0.589 g Kohlensäure und 0.095 g Wasser.

	$C_{12}H_9NO_2$ verlangt	Gefunden
C	72.36	72.19 pCt.
H	4.52	4.74 »

Was die Eigenschaften dieser Verbindung betrifft, so kann ich die Angaben der HHrn. von Miller und Spady lediglich bestätigen, nur habe ich bei der Oxydation der Säure in alkalischer Lösung mit Permanganat in Gegenwart von Benzol den Chinolin-(Py)- α -aldehyd nach dem Verdunsten des Lösungsmittels sofort krystallisirt erhalten; er schmilzt gereinigt bei 70° .

Py-1-Chinolyl-acetaldehyd.

Den bei $103-104^{\circ}$ schmelzenden Aldehyd, welcher bei der Oxydation des Py-1-Chinolyl- α -oxypropionsauren Natrons mit übermangan-

saurem Kali in Gegenwart von Benzol entsteht, habe ich jetzt vollständig analysirt und dabei, wie schon erwähnt, Zahlen erhalten, welche besser für die Formel $C_{11}H_9NO$ als für $C_{10}H_7NO$ passen.

Die Reindarstellung des Aldehyds ist deshalb schwierig, weil bei der Oxydation neben dem Aldehyd offenbar in ganz geringer Menge noch ein anderer Körper entsteht, an dessen Isolirung zwar nicht gedacht werden konnte, der jedoch die analytischen Resultate nicht unwesentlich beeinflusst. Um den Aldehyd analysenrein zu erhalten, krystallisirt man ihn am besten aus heissem, absolutem Alkohol, welcher ihn sehr leicht auflöst, verschiedene Male um und verwendet dann nur die ersten Krystallisationen. Die letzteren liefern bei der Analyse nämlich stets um 1 pCt. zu hohe Werthe für den Kohlenstoff und für den Wasserstoff Zahlen, welche um 0.5 pCt. zu hoch liegen. Das Gleiche gilt sowohl von der aus heissem Wasser als aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten Verbindung.

Ich will hier noch nachfragen, dass der reine Aldehyd einen bitteren Geschmack besitzt.

0.247 g Aldehyd gaben 0.69525 g Kohlensäure und 0.1195 g Wasser.

0.2445 g Aldehyd gaben 0.68975 g Kohlensäure und 0.1195 g Wasser.

0.199 g Aldehyd gaben 14.6 ccm Stickstoff bei 4° und 720 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_{10}H_7NO$	für $C_{11}H_9NO$			
C	76.43	77.19	76.76	76.93	— pCt.
H	4.46	5.27	5.37	5.43	— »
N	8.92	8.19	—	—	8.53 »

Da die analytischen Werthe, welche Substanzen von den Formeln $C_{11}H_9NO$ und $C_{10}H_7NO$ verlangen, sehr nahe bei einander liegen, so habe ich es nicht für überflüssig erachtet, noch das Pikrat des Aldehyds zu analysiren, weil dabei für den Kohlenstoff Zahlen erhalten werden mussten, welche die empirische Zusammensetzung des Aldehyds noch deutlicher erkennen liessen.

Die Herstellung des Pikrates geschieht durch Zusammengiessen einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure mit einer alkoholischen Lösung des Aldehyds. Es fällt dabei die Pikrinsäureverbindung aus und wird beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in schwefelgelben Krystallen vom Schmelzpunkte 212° erhalten.

0.14375 g Pikrat gaben 0.27075 g Kohlensäure und 0.04425 g Wasser.

0.21875 g Pikrat gaben 0.4105 g Kohlensäure und 0.06525 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{16}H_{10}N_4O_8$	für $C_{17}H_{12}N_4O_8$		
C	49.74	51	51.36	51.17 pCt.
H	2.59	3	3.42	3.31 »

Aus den mitgetheilten analytischen Daten ergibt sich demnach mit Bestimmtheit die Formel $C_{11}H_9NO$ für den Aldehyd.

Eine sehr interessante Bildungsweise desselben aus der wasserhaltigen Py-1-Chinoly- α -Oxypropionsäure habe ich beobachtet, als ich die Säure in heissem Benzol gelöst, einige Zeit zum Kochen erhitzte, wobei die anfangs rothe Flüssigkeit nach und nach erblasste und fast ganz farblos wurde, als man sie nach dem Erkalten einige Tage stehen liess. Schüttelte man sie nun mit verdünnter Sodalösung und destillirte nach dem Entfernen der wässerigen Flüssigkeit das Benzol ab, so hinterblieb ein schwach gelb gefärbter, krystallisirter Körper, welcher sich aus verdünntem Alkohol in glänzenden, weissen Krystallen abscheidet, die bei $103-104^0$ schmelzen, bitter schmecken und nichts anderes sind als der Aldehyd $C_{11}H_9NO$. Zur besseren Charakterisirung habe ich denselben noch in die bei $198-199^0$ schmelzende Phenylhydrazinverbindung und in das gelbe Platindoppelsalz verwandelt, welches letzteres bei der Krystallwasser- und Platin-Bestimmung folgende Resultate lieferte.

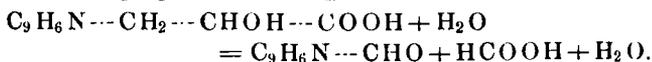
0.0985 g Salz gaben bei 110^0 getrocknet, 0.0045 g Wasser ab.

0.094 g trocknes Salz lieferten 0.024 g Platin.

$(C_{11}H_9NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ verlangt	Gefunden
H_2O 4.58	4.56 pCt.

$(C_{11}H_9NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ verlangt	Gefunden
Pt 25.9	25.53 pCt.

Wenn man die Sodalösung, welche ab und zu von etwas unveränderter Py-1-Chinoly- α -Oxypropionsäure noch ein wenig gefärbt ist, mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und dann mit Wasserdämpfen destillirt, so geht mit diesen eine flüchtige Säure über, welche auf salpetersaures Silber reducirend einwirkt und wahrscheinlich Ameisensäure ist. Demnach stehe ich nicht an, die Bildung des Körpers $C_{11}H_9NO$ aus der freien, wasserhaltigen Py-1-Chinoly- α -Oxypropionsäure beim Kochen mit Benzol — und ich will hier einschalten, dass ich dieselbe auch beim Erwärmen mit Wasser beobachtet habe, — einfach anzusehen als eine directe Spaltung der Säure in Ameisensäure und den Aldehyd, welcher demzufolge der Py-1-Chinolyacetaldehyd wäre. Dieser Vorgang lässt sich folgendermassen formuliren:



Die Frage nach der Entstehung dieses Aldehyds bei der Oxydation des Py-1-Chinoly- α -oxypropionsauren Natrons bietet ebenfalls

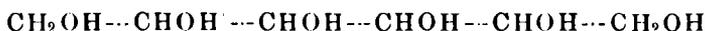
kaum Schwierigkeiten, wenn man annimmt, dass das Oxydationsmittel das α -Kohlenstoffatom angreift, wodurch die Abspaltung des Endkohlenstoffatoms unter gleichzeitiger Bildung des Py-1-Chinolyaldehyds ermöglicht wird. Hierdurch lässt sich dann zugleich die schon früher beobachtete Thatsache erklären, dass die Reaction verhältnismässig wenig Oxydationsmittel erfordert.

Diese Arbeit wird fortgesetzt.

196. F. W. Dafert: Ueber die Producte der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium.

(Eingegangen am 14. April.)

Fr. Iwig und O. Hecht veröffentlichten vor Kurzem¹⁾ unter der obenstehenden Ueberschrift eine Abhandlung, deren Gegenstand auch von mir seit längerer Zeit bearbeitet wird²⁾. Sie fassen das Ergebniss ihrer Versuche in den Worten zusammen: »Bei der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung und nach den in unserer früheren Mittheilung³⁾ angegebenen Mengenverhältnissen entstehen also Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Weinsäure und Erythritsäure. Die Spaltung des Mannitmoleküls findet sonach an der in der Formel



bezeichneten Stelle statt. Der eine Theil wird zu Oxalsäure, der andere zu Erythritsäure oxydirt. Letztere selbst aber unterliegt zum grössten Theil der weiteren Oxydation zu Weinsäure, Oxalsäure, Ameisensäure u. s. w., da die erhaltene Menge der Erythritsäure im Verhältniss zum angewandten Mannit immer eine sehr kleine war.« Die Erythritsäure ist das Product, welches sie früher als Zucker anzusehen geneigt waren⁴⁾.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 468.

²⁾ Diese Berichte XVII, 227, und Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzucker-Ind. d. deutschen Reiches 1884, S. 574 ff.

³⁾ Dieselbe ist enthalten in diesen Berichten XIV, 1760. Dafert.

⁴⁾ Sie schrieben dort (S. 1764): » . . . es dürfte sonach kaum zweifelhaft sein, dass bei der Oxydation des Mannits ein Zucker (Glycose, Mannitose?) gebildet wird . . . «