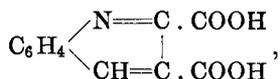


537. O. Doebner und J. Peters: Ueber α -Cinnamenylcinchoninsäure und α - γ -Chinolindicarbonsäure.

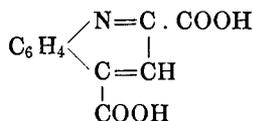
[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 2. November; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

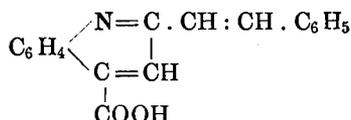
Von den drei von der Theorie angedeuteten Dicarbonsäuren des Chinolins, welche beide Carboxylgruppen im Pyridinkern enthalten, ist bis jetzt nur die α - β -Chinolindicarbonsäure,



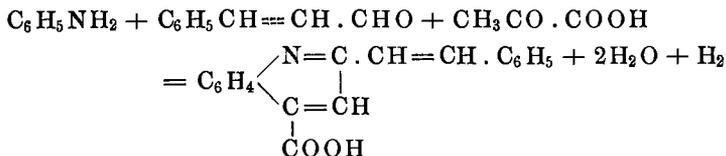
bekannt, welche von Gräbe und Caro¹⁾ durch Oxydation des Acridins mittelst Kaliumpermanganat erhalten und als Acridinsäure bezeichnet wurde. Die nachfolgend beschriebene α - γ -Chinolindicarbonsäure,



entsteht durch Oxydation der α -Cinnamenylcinchoninsäure,



welche letztere nach einem von dem Einen von uns schon vielfach zu Synthesen von α -Alkylocinchoninsäuren angewandten Verfahren²⁾ durch Einwirkung von Zimmtaldehyd und Brenztraubensäure auf Anilinderivat dargestellt wurde. Diese Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:

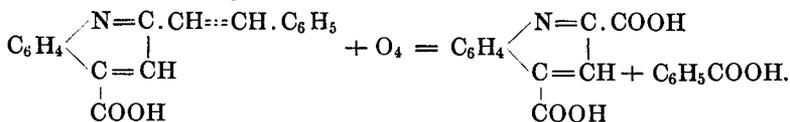


Die α -Cinnamenylcinchoninsäure wird durch Kaliumpermanganat

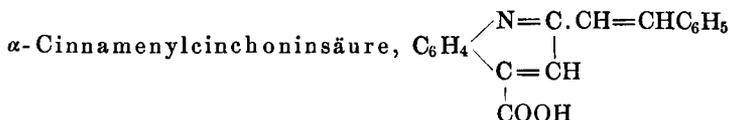
¹⁾ Gräbe und Caro, diese Berichte XIII, 100.

²⁾ O. Doebner, Ann. Chem. Pharm. 242, 265; 249, 98; diese Berichte XX, 277.

in alkalischer Lösung in der Kälte glatt zu α - γ -Chinolindicarbonsäure und Benzoësäure oxydirt:



Nachfolgend geben wir die Beschreibung der einzelnen Versuche.

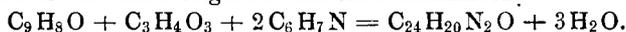


Behufs Darstellung der α -Cinnamenylcinchoninsäure wird 1 Mol. Zimmtaldehyd und 1 Mol. Brenztraubensäure in absolutem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung ganz allmählich (bei Anwendung von 50 g Brenztraubensäure, 52 g Anilin und 75 g Zimmtaldehyd etwa innerhalb 15 Minuten) eine alkoholische Lösung von Anilin mittelst Tropftrichters hinzugefügt. Die Flüssigkeit, welche hierbei sich erwärmt und weinrothe Färbung annimmt, wird sodann noch 4—5 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. War die alkoholische Lösung nicht allzu verdünnt, so scheidet sich nach dem Erkalten die α -Cinnamenylcinchoninsäure grösstentheils in Krystallen aus, eine weitere Menge gewinnt man durch partielles Eindampfen der Lösung. Die Krystalle werden durch Auswaschen mit Aether von anhaftenden harzartigen Nebenproducten befreit und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Wegen der überwiegenden Bildung amorpher Nebenproducte ist die Ausbeute an reiner Säure eine ziemlich ungünstige. Aus 50 g Brenztraubensäure wurden 10 g derselben gewonnen.

Die Cinnamenylcinchoninsäure entsteht auch — jedoch in noch geringerer Ausbeute — wenn Zimmtaldehyd, Brenztraubensäure und Anilin in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken. In diesem Falle scheidet sie sich neben einem indifferenten Körper aus, von welchem sie durch verdünnte Natronlauge getrennt werden kann. Dieser Körper krystallisirt aus Eisessig in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 194°, ist sehr schwer löslich in Alkohol und Aether und besitzt die Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	81.82	81.92	— pCt.
H	5.68	5.86	— »
N	7.96	—	8.31 »

Derselbe ist nach folgender Reaction entstanden:



Die α -Cinnamenyleinchoninsäure krystallisirt in gelben, glänzenden Nadeln, welche bei 295° unter Entwicklung von Kohlensäure schmelzen. Ihre Analyse ergab folgende Werthe:

Ber. für $C_{13}H_{13}NO_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	78.55	78.25	— pCt.
H	4.73	5.04	— „
N	5.09	—	5.18 „

Die Säure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, kaltem Alkohol, Benzol, Chloroform, Petroleumäther, kaltem Eisessig, leichter löslich in heissem Alkohol, besonders nach Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure. Letztere Lösung zeigt grüne Fluorescenz. In Alkalien und Alkalicarbonaten löst sie sich auf und wird durch Säuren wieder gefällt. Aus ihrer Lösung in Ammoniak scheidet sie sich beim Verdunsten des letzteren in seideglänzenden, gelben Nadeln aus. Concentrirte Mineralsäuren lösen sie beim Erwärmen auf.

Salze der α -Cinnamenyleinchoninsäure.

Das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz sind leicht löslich in Wasser. Das Calcium- und Baryumsalz fallen aus der Lösung des Ammoniumsalzes bei Zusatz von Chlorcalcium und Chlorbaryum in weissen Flocken aus.

Das Magnesiumsalz, $(C_{13}H_{12}NO_2)_2Mg$, krystallisirt aus Wasser in concentrisch gruppirten, seideglänzenden, gelben Nadeln.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
Mg	4.19	3.86	4.53 pCt.

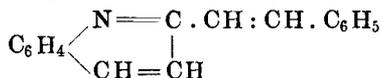
Das Silberosalz, $C_{13}H_{12}NO_2Ag$, wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat in weissen Flocken gefällt.

Berechnet		Gefunden	
Ag	28.27	28.31 pCt.	

Das Nickelsalz und Kupfersalz werden als gelbgrüne Niederschläge gefällt.

Das Zinksalz und Bleisalz sind gelbe Niederschläge.

α -Cinnamenylchinolin (Benzylidenchinaldin),



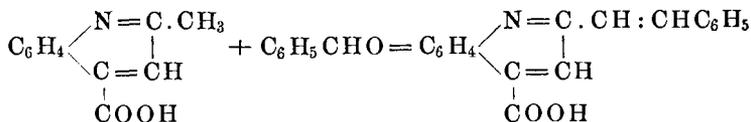
Die α -Cinnamenyleinchoninsäure spaltet sich bei der Destillation in Kohlensäure und Benzylidenchinaldin. Letzteres geht dabei als dunkelbraunes Oel über, welches beim Erkalten erstarrt. Von ge-

ringen Mengen unveränderter Säure durch verdünnte Natronlauge getrennt, wird die Base in heissem Alkohol gelöst und die Lösung mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Sie krystallisiert dann in weissen Nadeln aus, die bei 100° schmelzen.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₃ N	Gefunden
C	88.31	87.94 pCt.
H	5.63	5.73 »
N	6.06	— »

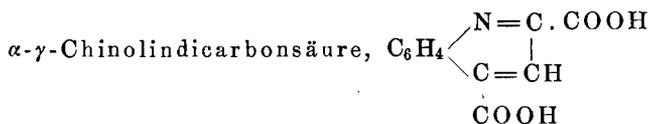
Die Base ist identisch mit dem Benzylidenchinaldin, welches Jacobsen und Reimer¹⁾ durch Erhitzen von Chinaldin mit Benzaldehyd und Chlorzink darstellten.

Es sei hierbei erwähnt, dass auch die α -Cinnamencynchoninsäure in ganz analoger Weise beim Erhitzen von α -Methylnchoninsäure (Aniluvitoninsäure) mit Benzaldehyd und Chlorzink erhalten wird:



Die auf diesem Wege gewonnene Säure wurde durch ihren Schmelzpunkt (295°), sowie durch die Analyse mit der aus Zimmtaldehyd dargestellten Säure identificirt.

Oxydation der α -Cinnamencynchoninsäure.



Die Oxydation der α -Cinnamencynchoninsäure wird in folgender Weise ausgeführt:

5 g der Säure werden in Natronlauge gelöst, die Lösung auf 1/2 L verdünnt. Zu dieser Lösung fügt man allmählich eine Lösung von 7.5 g Kaliumpermanganat in 1/2 L Wasser. Die Flüssigkeit nimmt sofort eine grüne Färbung an, es tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf, der dann wieder verschwindet. Nach 24stündigem Stehen filtrirt man die wasserhelle Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd ab und dampft sie bis auf 1/3 ihres Volumens ein. Die noch heisse Flüssigkeit wird mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich hierauf die α - γ -Chinolindicarbonsäure in Form kleiner Nadeln

¹⁾ Jacobsen und Reimer, diese Berichte XVI, 2606.

aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Die von der Säure abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt, welcher neben einer geringen Menge der Säure Benzoesäure aufnimmt. Letztere lässt sich von der α - γ -Chinolindicarbonsäure durch verdünnten Alkohol leicht trennen, in welchem diese unlöslich ist.

Die Benzoesäure wurde durch ihren Schmelzpunkt (120°) und durch die Analyse identificirt.

Die Analyse der neuen Säure gab die einer Chinolindicarbonsäure, $C_{11}H_7NO_4$, entsprechenden Zahlen.

Ber. für $C_{11}H_7NO_4$		Gefunden	
		I.	II.
C	60.83	60.39	— pCt.
H	3.23	3.31	— »
N	6.45	—	6.25 »

Die α - γ -Chinolindicarbonsäure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, farblosen Nadeln, die bei 246° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, sowie in Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroleumäther, löslich in heissem Amylalkohol. Alkalien und kohlen saure Alkalien lösen sie leicht auf, ebenso verdünnte Säuren beim Erwärmen.

Salze der α - γ -Chinolindicarbonsäure.

Das Calciumsalz, $C_{11}H_5NO_4Ca$ scheidet sich bei Zusatz von Chlorcalcium zur Lösung des Ammoniumsalzes der Säure nach einiger Zeit in feinen, weissen seideglänzenden Nadeln ab.

	Berechnet	Gefunden
Ca	15.70	16.09 pCt.

Das Baryumsalz, $C_{11}H_5NO_4Ba$, in gleicher Weise wie das Calciumsalz dargestellt, scheidet sich in langen, büschelförmig gruppirten Nadeln aus. Das bei 120° getrocknete Salz gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Ba	38.92	39.14 pCt.

Das Kupfersalz, $C_{11}H_5NO_4Cu + H_2O$, durch Fällung der Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfatlösung erhalten, bildet einen blaugrünen Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist. Das lufttrockene Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° entweicht.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	6.07	6.34 pCt.
Ber. für $C_{11}H_5NO_4Cu$		Gefunden
Cu	22.80	23.14 pCt.

Das Silbersalz, $C_{11}H_5NO_4Ag_2$ scheidet sich als weisser, sehr gelatinöser Niederschlag ab, der sich an der Luft bald schwärzt.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
Ag	50.12	49.80	50.58 pCt.

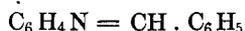
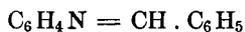
Das Zinksalz, Nickelsalz, Mangansalz und Bleisalz der Säure werden als weisse, in Wasser unlösliche Niederschläge gefällt.

Erhitzt man die α - γ -Chinolindicarbonsäure über ihren Schmelzpunkt, so zersetzt sie sich theilweise in Kohlensäure und Chinolin, während ein anderer Theil unzersetzt sublimirt. Durch Erhitzen mit Aetzkalk wird sie in Chinolin und Kohlensäure gespalten.

538. Jos. Reuland: Ueber Abkömmlinge des Diphenylins.

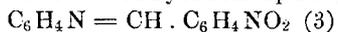
(Eingegangen am 15. November.)

I. Dibenzylidendiphenylin,



1 Mol. Diphenylin wird mit 2 Mol. Bittermandelöl mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Schon beim Zusammenbringen der beiden Körper tritt die Reaction unter Trübung ein. Man erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis alles Wasser verdunstet und das Reactionsproduct klar geworden ist. Dasselbe neigt sehr zur Harzbildung und ist als solches leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, schwieriger löslich in Ligroin. Aus der ätherischen Lösung scheiden sich auf Zusatz von Ligroin kleine rundliche Krystalle in sehr geringer Menge ab. Der so erhaltene Körper ist schwer löslich in Alkohol und Aether, löst sich jedoch leicht in Benzol und krystallisirt aus Benzol und Alkohol in gelben, seidenglänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt des reinen Körpers liegt bei 232—233°. Die Ausbeute war so gering, dass von einer Analyse abgesehen werden musste.

Dimetanitrobenzylidendiphenylin,



1 Mol. Diphenylin wird in wenig Alkohol gelöst und mit 2 Mol. Metanitrobenzaldehyd einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaction tritt sofort ein und ist nach kurzer Zeit beendet. Das aus-