

von der α -Verbindung unterscheidet. Die Darstellung geschah aus dem α -Cuminildioxim, von dem ich einen Theil mit 2 Theilen absolutem Alkohol auf 140° (bei höherer Temperatur trat Verharzung ein) im zugeschmolzenen Rohre 10 bis 12 Stunden lang erhitzte. Nach dem Abfiltriren und Verdunsten des Alkohols resultirte eine klebrige Masse, die nach mehrfachem Umkrystallisiren nadelförmige Krystalle gab. Diese waren leicht löslich in Alkohol, sowie farblos löslich in Natronlauge. Ihr Schmelzpunkt lag bei 227° .

I. 0.1812 g Substanz gaben 0.4931 g Kohlensäure und 0.125 g Wasser.

II. 0.1690 g Substanz gaben 12.9 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	74.07	74.29	— pCt.
H	7.41	7.67	— »
N	8.64	—	8.73 »

Die Diacetylverbindung des β -Cuminildioxims wurde in verschiedenen Versuchen stets als eine syrupartige Masse erhalten und deshalb nicht eingehender untersucht.

Durch diese Versuche ist nachgewiesen, dass das Cuminil sich in Bezug auf die Bildung von Dioximen den bisher untersuchten Benzilen anschliesst.

Auf das Studium der Monoxime habe ich wegen der Kostbarkeit des Materials verzichtet.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

329. M. Buddeberg: Beiträge zur Kenntniss der Substituierbarkeit der Methylenwasserstoffatome im Desoxybenzoïn und Benzylcyanid. Eine neue Synthese substituierter Chinoline.

(Eingegangen am. 2. Juli.)

Bei den von V. Meyer und seinen Schülern über die Reactionsfähigkeit der Methylenwasserstoffatome im Desoxybenzoïn und Benzylcyanid angestellten Untersuchungen sind in diese Verbindungen bisher nur gesättigte Radicale eingeführt worden. Alle diese Versuche haben gezeigt, dass das eine der beiden Methylenwasserstoffatome in gleichem Sinne befähigt ist, sich durch Metalle vertreten zu lassen, wie es schon seit längerer Zeit von den Methylenwasserstoffatomen im Malonsäureäther und Acetessigester bekannt war. Dagegen haben sich alle

Bemühungen, das zweite Methylenwasserstoffatom des Desoxybenzoïns zu ersetzen, als vergeblich erwiesen.

Es fragte sich nun, ob nicht die Einführung eines ungesättigten Radicals von irgend welchem Einfluss auf das Verhalten des zweiten Methylenwasserstoffatoms sein konnte.

Zur näheren Beantwortung dieser Frage studirte ich das

Verhalten des Desoxybenzoïns gegen Natriumalkoholat
und Allyljodid.

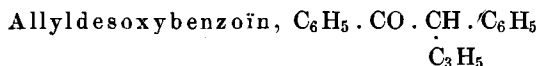
Zu 1 Atom Natrium gelöst in 10 Theilen absolutem Alkohol wurde 1 Molekül Desoxybenzoïn hinzugegeben und das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die röthlich braune Flüssigkeit mit etwas mehr als der zur Ersetzung eines Wasserstoffatoms erforderlichen Menge Allyljodid versetzt. Es tritt augenblicklich unter Abscheidung von Kochsalz eine lebhafte Reaction ein, die nach einige Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade beendet ist. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Alkohols wurde das übrig bleibende Product in Wasser gegossen und das sich ausscheidende Oel in Aether aufgenommen. Das nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers hinterbleibende gelblichbraun gefärbte Oel ging bei der fractionirten Destillation der Hauptmenge nach von 335—337° C. über.

Dasselbe besitzt einen etwas weniger intensiven Geruch als das Allyljodid und ist in Alkohol leicht löslich.

0.1599 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.5053 g Kohlensäure und 0.0942 g Wasser.

	Berechnet	
für $C_6H_5 \cdot CO \cdot \underset{\cdot}{C}H \cdot C_6H_5$	C_3H_5	Gefunden
C	86.44	86.18 pCt.
H	6.78	6.57 »

Das Oel erwies sich demnach als



Zur näheren Charakterisirung desselben versuchte ich ein Oxim und Hydrazon darzustellen. Ich erhielt jedoch in beiden Fällen statt der zu erwartenden festen Körper Oele, deren durch Analyse festgestellter Stickstoffgehalt um ein Beträchtliches von dem berechneten abwich. Es lagen jedenfalls in diesen unreine Producte vor, denen noch unangegriffenes Allyldesoxybenzoïn beigemischt war.

Die vom Oximöl gemachten Stickstoffbestimmungen lieferten z. B. folgende Zahlen:

- I. 0.1987 g Substanz gaben bei 16° C. und 742 mm Druck 6.1 cem feuchten Stickstoff.
 II. 0.2534 g Substanz gaben bei 15° C. und 754 mm Druck 8 cem feuchten Stickstoff.

Berechnet		Gefunden	
für C ₆ H ₅ . C . CH . C ₆ H ₅		I.	II.
	NOH C ₃ H ₅		
N	5.58	3.49	3.67 pCt.

Ein weiterer Versuch, das Oxim und Hydrazon in reiner Form zu erhalten, wurde wegen der damit verbundenen Schwierigkeit aufgegeben.

Versuch, das zweite Methylenwasserstoffatom im Allyldesoxybenzoïn durch einen Alkylrest zu ersetzen.

Zu 0.3 g Natrium gelöst in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols wurden 3 g Allyldesoxybenzoïn hinzugesetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade bildete sich wieder eine homogene röthlichbraun gefärbte Flüssigkeit. Nach dem Erkalten wurde die berechnete Menge Benzylchlorid (1.6 g) hinzugesetzt — ohne dass hierbei eine Einwirkung zu beobachten war — und dann eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das Gemisch wurde alsdann in Wasser gegossen, das sich abscheidende Oel in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen und Verdunsten des letzteren der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmengen gingen von 180—200° und von 332—340° C. über — ein Beweis — dass sich statt des Benzylallyldesoxybenzoïns nur Benzyläther gebildet hatte und das Allyldesoxybenzoïn unangegriffen geblieben war.

Es lässt sich somit aus diesem negativen Resultat entnehmen, dass auch die Ersetzung des einen Methylenwasserstoffatoms durch ein ungesättigtes Radikal keinen wesentlich anderen Einfluss auf das zweite Methylenwasserstoffatom ausübt.

Einwirkung von Allyljodid auf Benzylcyanid.

20 g Benzylcyanid (1 Molekül), 7 g festes Aetznatron (1 Molekül), das vorher geschmolzen und in einem Mörser fein verrieben war und 29 g Allyljodid (1 Molekül) wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben 2—3 Stunden lang im Oelbade auf eine Temperatur von 150—160° C. erhitzt. Um nach dem Erkalten aus dem Reactionsproduct unangegriffenes Benzylcyanid zu entfernen, wurde dasselbe mit Benzaldehyd und Natriumäthylat condensirt, wodurch das

Benzylcyanid in Phenylzimmtsäurenitril, $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown CH \end{matrix} \cdot C_6H_5$, überge-

führt wird, das seines hohen Siedepunktes wegen leicht von dem alkylirten Benzylcyanid durch fractionirte Destillation entfernt werden

kann. Auf diese Weise erhielt ich ein farbloses Oel, welches zwischen 260° und 270° C. siedete und dessen Analyse folgende auf die Formel eines Allylbenzylcyanids stimmende Zahlen lieferte:

0.1609 g Substanz gaben bei 16° C. und 765 mm Druck 11.8 ccm feuchten Stickstoff.

0.1980 g Substanz gaben 0.6081 g Kohlensäure und 0.1312 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CH \cdot CN$	Gefunden
	C_3H_5	
N	8.92	8.61 pCt.
C	84.07	83.76 »
H	7.01	7.36 »

Die Ausbeute an gebildetem Allylbenzylcyanid erwies sich sowohl bei Anwendung von festem Aetznatron als auch von Natriumalkoholat als eine sehr schlechte, sodass von einer Ueberführung desselben in die Allylphenyleessigsäure Abstand genommen wurde. Die auch in diesem Falle wieder zu Tage getretene verhältnissmässig schwere Angreifbarkeit des Benzylcyanids steht in vollem Einklange mit der schon früher von V. Meyer¹⁾ gemachten Beobachtung, dass die gemeinschaftliche Wirkung einer Phenyl- und einer Cyangruppe derjenigen zweier Phenyl- und einer Carboxylgruppe, wie sie im Desoxybenzoin vorhanden sind, nicht ganz äquivalent ist.

Versuch, das zweite Methylenwasserstoffatom im Allylbenzylcyanid durch einen Alkylrest zu ersetzen.

0.44 g Natrium gelöst in der 10 fachen Menge absoluten Alkohols und 3 g Allylbenzylcyanid wurden kurze Zeit erwärmt und dann einige Stunden lang mit 2.5 g Benzylchlorid erhitzt. Schon nach wenigen Augenblicken beginnt eine beträchtliche Kochsalzabscheidung. Als das Reactionsproduct nach der üblichen Behandlung mit Wasser und Aufnahme in Aether etc. der fractionirten Destillation unterworfen wurde, ging der grösste Theil desselben schon vor 300° C. über und nur ein geringer Rest konnte von 320 — 330° C. aufgefangen werden.

Die Analyse dieser Fraction gab folgende nicht genau auf die Formel eines benzylirten Allylbenzylcyanids stimmende Zahlen:

0.1928 g Substanz gaben bei 250° C. und 749 mm Druck 11.2 ccm feuchten Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CN$	Gefunden
	$CH_2 \cdot C_6H_5$	
	C_3H_5	
N	5.67	6.38 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 534.

Diese Differenz zwischen dem berechneten und gefundenen Stickstoffgehalt findet ihre Erklärung darin, dass dem analysirten Product wahrscheinlich noch geringe Mengen unangegriffenen Allylbenzylcyanids beigemischt waren. Ein ganz reines Product darzustellen, war wegen der äusserst geringen Ausbeute zu schwierig und zeitraubend.

Es dürfte indess wohl kaum ein Zweifel über stattgehabte Benzylirung vorhanden sein, da das Benzylcyanid in Bezug auf die Ersetzbarkeit des zweiten Methylenwasserstoffatoms ein vom Desoxybenzoïn etwas verschiedenes Verhalten zeigt. Es ist nämlich von A. Rossolym o¹⁾ experimentell nachgewiesen, dass die Substituierbarkeit des zweiten Methylenwasserstoffatoms im Benzylcyanid im Allgemeinen von der Moleculargrösse des ersteingetretenen Substituenten abhängt. Methyl- bis einschliesslich Amylbenzylcyanid können ihr zweites Wasserstoffatom gegen Benzyl austauschen, während diejenigen Benzylcyanide, in welche höhere Alkylreste eingeführt sind, diese Fähigkeit nicht besitzen. Nur wenn ein solches höheres Radical negativen Charakter besitzt, wie z. B. das Phenyl oder Tolyll, bleibt die Reactionsfähigkeit des zweiten Wasserstoffatoms erhalten. Da nun das Allyl nahezu das gleiche Moleculargewicht besitzt wie das Propyl, so ist nicht einzusehen, weshalb sich das Allylbenzylcyanid nicht benzyliren lassen sollte.

Weitere Versuche, das zweite Methylenwasserstoffatom im Desoxybenzoïn ersetzbar zu machen, sind von mir durch Einführung eines möglichst sauren Radicals angestellt. Hierfür geeignet erschien die

Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Desoxybenzoïn.

o-Nitrobenzylchlorid reagirt mit Natriumdesoxybenzoïn äusserst heftig. Bringt man ersteres in festem, pulverförmigem Zustande mit der alkoholischen Natriumdesoxybenzoïnlösung zusammen, so findet eine so starke Wärmeentwicklung statt, dass das ganze Reactionsproduct in ein Harz übergeht, aus dem sich das nitrobenzylirte Desoxybenzoïn nicht isoliren lässt. Es empfiehlt sich daher, das *o*-Nitrobenzylchlorid stets in alkoholischer Lösung einwirken zu lassen. Bei meinen ersten Versuchen verfuhr ich in der gleichen Weise, wie bei der Darstellung des Allyl-desoxybenzoïns; es zeigt sich aber, dass beim Eingiessen des Reactionsproducts in Wasser das sich ausscheidende Oel schon nach kurzer Zeit manchmal in einen festen, manchmal aber nur in einen zähflüssigen Zustand überging, sodass auf diese Weise ein sicheres glattes Darstellungsverfahren nicht zu erzielen war.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1233.

Ich habe später folgende Methode als die einfachste und ergiebigste gefunden:

5 g Desoxybenzoïn werden mit 0.6 g Natrium und der zehnfachen Menge absoluten Alkohols kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine homogene röthlich braune Flüssigkeit entstanden ist. Man lässt alsdann erkalten und verdünnt ungefähr mit einem gleichen Volum Alkohol. Diese verdünnte Natriumdesoxybenzoïnlösung giesst man nach und nach unter Umschütteln in die alkoholische Lösung des Nitrobenzylchlorids, indem man eventuell bei auftretender Erwärmung mit Wasser abkühlt. Ausser Kochsalz scheidet sich nach einiger Zeit ein reicher Krystallbrei ab; derselbe wird auf ein Filter gebracht, scharf abgezogen, mit Alkohol und zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so nadelförmige Krystalle, welche den Schmelzpunkt 100—102°C. zeigen. Dieselben zersetzen sich bei der Destillation theilweise unter Bräunung und Hinterlassung einer schwarzen kohligen Masse. Sie sind in Alkohol, Aether, Eisessig u. s. w. leicht löslich.

Die durch Analyse gefundenen Zahlen stimmten auf die Formel eines *o*-nitrobenzylirten Desoxybenzoïns.

0.1765 g Substanz gaben bei 18° C. und 764 mm Druck 6.9 ccm feuchten Stickstoff.

0.1828 g Substanz gaben 0.5082 g Kohlensäure und 0.0895 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
	für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot C_6H_5$	
	$CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$	
N	4.23	4.53 pCt.
C	76.13	75.83 »
H	5.14	5.44 »

Ebenso leicht wie die Orthoverbindung erhält man auch das *p*-nitrobenzylirte Desoxybenzoïn.

Dasselbe lässt sich zum Unterschied von der Orthoverbindung ebenso gut nach der bei der Darstellung dieser, als der beim Allyl-desoxybenzoïn gegebenen Methode darstellen. Bequemer ist jedoch immerhin die erstere.

Das *p*-nitrobenzylirte Desoxybenzoïn krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 110—112° C. Es ist nicht unzersetzt destillirbar und etwas schwerer in Alkohol löslich als die Orthoverbindung.

0.1600 g Substanz gaben bei 22° C. und 750 mm Druck 6.3 ccm feuchten Stickstoff.

1.1932 g Substanz gaben 0.5362 g Kohlensäure und 0.0859 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot C_6H_5$		
	$CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$	
N	4.23	4.40 pCt.
C	76.13	75.68 »
H	5.14	4.94 »

Versuch, das zweite Methylenwasserstoffatom im *o*-nitrobenzylirten Desoxybenzoïn zu ersetzen.

Auf das *o*-nitrobenzylirte Desoxybenzoïn liess ich in der üblichen Weise Benzylchlorid einwirken. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen; es schied sich hierbei ein fester Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Bestimmung des Schmelzpunktes sich als identisch mit dem unangegriffenen *o*-nitrobenzylirten Desoxybenzoïn erwies.

Es war also auch in diesem Falle trotz der Einführung der stark sauren Nitrobenzylgruppe das zweite Methylenwasserstoffatom nicht reactionsfähiger geworden.

Verhalten des Benzylcyanides gegen *o*-Nitrobenzylchlorid.

Zu 1.9 g Natrium, gelöst in der 10fachen Menge absoluten Alkohols, wurden 10 g Benzylcyanid hinzugefügt und das Gemisch einige Zeit erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die in Alkohol gelöste berechnete Menge von *o*-Nitrobenzylchlorid hinzugegeben. Die ersten Tropfen desselben bringen eine dunkelblaue Färbung hervor, die alsbald in eine dunkelbraune übergeht; zugleich beobachtet man eine ziemliche Temperaturzunahme. Bei längerem Stehenlassen schied sich aus der Lösung ein Niederschlag aus, in welchem ausser Kochsalz auch noch feine Nadelchen zu bemerken waren. Zunächst wurde derselbe scharf abgesogen, alsdann zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser gewaschen und zu wiederholten Malen unter Zusatz von Thierkohle aus viel Alkohol umkrystallisirt. Die auf diese Weise erhaltenen nadelförmigen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt $196^{\circ} C$.

Ich vermuthete in ihnen das gebildete *o*-nitrobenzylirte Benzylcyanid.

0.1616 g Substanz gaben bei $16^{\circ} C$. und 744 mm Druck 14.8 ccm feuchten Stickstoff.

0.1826 g Substanz gaben 0.4153 g Kohlensäure und 0.0657 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5 \cdot CH \cdot CN$		
	$CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$	
N	11.11	10.45 pCt.
C	71.43	62.02 »
H	4.76	3.99 »

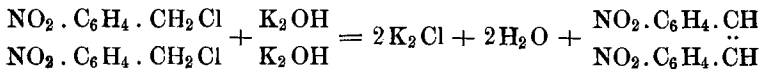
Wie ersichtlich, stimmte keine der durch die Analyse gefundenen Zahlen mit den für ein *o*-nitrobenzylirtes Benzylcyanid berechneten überein, vielmehr liessen dieselben auf einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2O_2$ schliessen.

Ber für $C_{14}H_{10}N_2O_4$	Gefunden
N 10.37	10.45 pCt.
C 62.22	62.02 »
H 3.70	3.99 »

Diese Formel besitzt das von Elbs¹⁾ durch Erhitzen von *o*-Nitrobenzylchlorid mit wässriger Kalilauge auf 200^o dargestellte

o-Dinitrostilben.

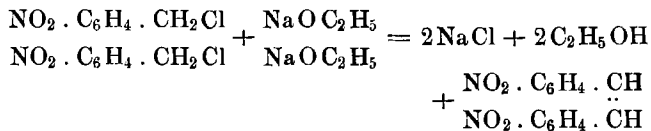
Die Bildung desselben geht nach folgender Gleichung vor sich:



C. A. Bischoff²⁾ hat diesen Körper durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von *o*-Nitrobenzylchlorid mit einer Lösung von Aetzkali in Alkohol erhalten und denselben einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Er erhielt zwei isomere Dinitrostilbene, von denen das eine bei 196^o C., das andere bei 126^o C. schmolz und nannte das erstere *Trans*- das letztere *Cis*dinitrostilben.

Der von mir als Nebenproduct erhaltene Körper stellte sich somit als das *o*-*Trans*dinitrostilben heraus.

Die unerwartete Bildung desselben erklärt sich leicht aus der Einwirkung des nicht mit dem Benzylcyanid in Reaction getretenen Natriumalkoholats auf das *o*-Nitrobenzylchlorid, wie folgende Gleichung zeigt:



Die Menge des gebildeten Nebenproductes war eine ziemlich beträchtliche und überraschte mich die Bildung desselben um so mehr, als bei Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Desoxybenzoin das Auftreten des *o*-Dinitrostilbens nie beobachtet wurde.

Falls sich nun überhaupt *o*-nitrobenzylirtes Benzylcyanid gebildet haben sollte, so musste dieses noch in der von den Krystallen und dem Kochsalz abgesaugten Mutterlauge vorhanden sein. Letztere wurde in Wasser gegossen und das sich abscheidende Oel in Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb ein

¹⁾ Journ. für pract. Chemie XXXIV, 340.

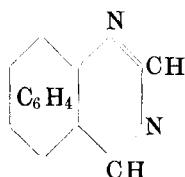
²⁾ Diese Berichte XXI, 2071.

dunkelbraunes Oel, aus welchem sich bei längerem Stehen noch feine Nadelchen von *o*-Dinitrostilben abschieden. Das Oel selbst ging auch nach Monaten nicht in einen festen Zustand über. Ein Versuch durch Destillation unter vermindertem Druck das *o*-nitrobenzylirte Benzylcyanid aus demselben zu erhalten, scheiterte an der Zersetzung.

Es wurden demnach weitere Versuche, ein reines Product zu erhalten, aufgegeben.

Ueberführung des *o*-nitrobenzylirten Desoxybenzoïns in α - β -Diphenylchinolin.

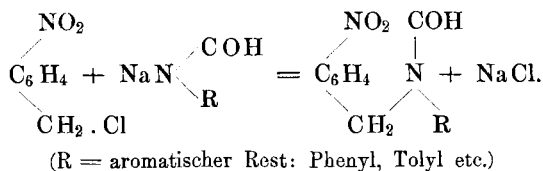
In dem Hefte 13 des 22. Jahrganges dieser Berichte findet sich eine Arbeit von C. Paal und M. Busch, in der über eine neue Synthese von Chinazolinderivaten berichtet wird. Genannte Forscher studirten die Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf die Natriumverbindungen des Form- und Acetanilids in der Absicht, auf diesem Wege zu Abkömmlingen des Chinazolins



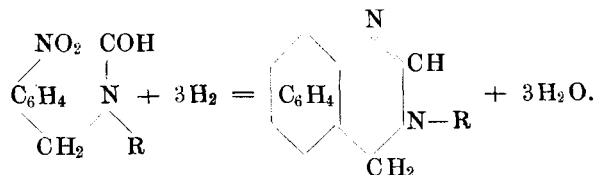
zu gelangen.

Sie fanden, dass *o*-Nitrobenzylchlorid nur mit den Natriumverbindungen formylirter aromatischer Basen glatt reagirt, nicht aber mit denen des Acetanilides, Acetoluides u. s. w.

Der Process verläuft nach folgender Gleichung.

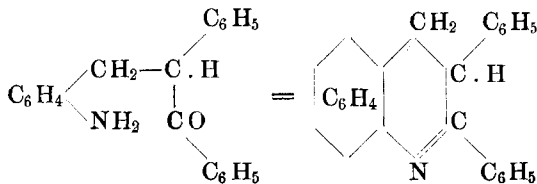


Durch Reduction der so entstandenen *o*-Nitrobenzylaminderivate bildeten sich unter Wasserabspaltung und Ringschliessung die entsprechenden monosubstituirten Chinazolinderivate:



Auf Veranlassung des Herrn Geheimrath V. Meyer versuchte ich nun, ob durch Reduction des *o*-nitrobenzylirten Desoxybenzoïns, in welchem ja auch zwei Atomcomplexe in der Orthostellung zu einander gebunden sind, in analoger Weise eine Ringschliessung zu erhalten war. Der Verlauf des hierbei stattfindenden Processes liess sich in folgender Weise annehmen:

Zunächst konnten die beiden Sauerstoffatome der Nitrogruppe durch zwei Wasserstoffatome ersetzt werden; alsdann konnte weiter durch Austritt der beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe mit dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe eine Ringschliessung im Sinne folgender Gleichung stattfinden:



Auf diese Weise musste man zu dem Dihydro- α - β -diphenylchinolin gelangen.

Reduction des *o*-nitrobenzylirten Desoxybenzoïns.

Bei den Versuchen, das *o*-nitrobenzylirte Desoxybenzoïn zu reduciren, erwies sich die Reducionsmethode mit Eisenpulver und Eisessig als die beste. Andere Methoden, wie solche mit Zinnchlorür und Salzsäure, Zink- und Salzsäure in alkoholischer Lösung, Eisessig und Zinkstaub zeigten sich mehr oder weniger als nicht brauchbar.

5 g *o*-nitrobenzylirtes Desoxybenzoïn wurden in einem mit Steigerrohr versehenen Kolben in überschüssigem Eisessig gelöst, in die heisse Lösung etwas mehr als die theoretische Menge Eisenpulver (3 g) in kleinen Portionen eingetragen und das Ganze über freier Flamme solange erhitzt, bis alles Eisen gelöst war. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt in Wasser gegossen, der sich abscheidende Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Eine Probe desselben zeigte sich in verdünnter Salzsäure löslich, ein Beweis, dass die Reduction stattgefunden haben musste. Zur Reinigung der gebildeten Base wurde der Niederschlag in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und aus dieser mit Quecksilberchlorid das Quecksilberdoppelsalz gefällt.

Durch Zersetzen des letzteren mit Schwefelwasserstoff und Fällen der vom Schwefelquecksilber abfiltrirten salzsauren Lösung mit Natronlauge schied sich ein feinkörniger, weisser Niederschlag ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden grosse, prachtvolle, wasserhelle Krystalle von starkem Lichtbrechungsvermögen erhalten.

Der Körper schmilzt bei 95—96° C. und destillirt unzersetzt bei ca. 420° C. Nach dem Erkalten erstarrt das übergegangene Destillat zu einer glasigen Masse. Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. löslich.

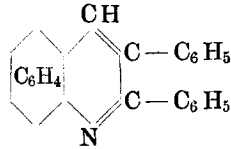
0.1764 g Substanz gaben bei 19° C. und 737 mm Druck 8.4 ccm feuchten Stickstoff.

0.1835 g Substanz gaben 0.5998 g Kohlensäure und 0.0863 g Wasser.

0.1832 g Substanz gaben 0.6040 g Kohlensäure und 0.0885 g Wasser.

Ber. für $C_{21}H_{17}N$		Gefunden	
N	4.95	5.35	— pCt.
C	89.05	89.16	89.90 »
H	6.00	5.23	5.37 »

Da, wie aus den gefundenen Zahlen ersichtlich, beide Male über 0.6 pCt. Wasserstoff zu wenig gefunden wurde, so erscheint für den Körper die Formel des Dihydrodiphenylchinolins unbedingt ausgeschlossen. Dagegen stimmen die für Wasserstoff gefundenen Werthe sehr gut für Diphenylchinolin:



Ber. für $C_{21}H_{15}N$		Gefunden	
H	5.34	5.23	5.37 pCt.

Als solches möchte ich den Körper vorläufig ansprechen. Die Bildung desselben lässt sich dadurch erklären, dass noch 2 weitere Wasserstoffatome durch den Sauerstoff der Nitrogruppe oxydirt und als Wasser entfernt worden sind. Diese Erscheinung ist übrigens bereits früher bei mehreren Chinolinsynthesen beobachtet worden, so z. B. bei der Döbner-Miller'schen¹⁾ und bei der Beyer'schen²⁾.

Um die Moleculargrösse der Base festzustellen, wurde eine Dampfdichtebestimmung in einer Wasserstoffatmosphäre mit Eimerchen aus Wood'schem Metall beim Siedepunkt des Schwefels ausgeführt.

Angewandte Substanz = 0.1018 g Volum = 9.1 ccm bei 23° C. und 769 mm Druck.

Berechnete Dichte	Gefunden bei 448° C.
9.799	9.852

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2464.

²⁾ Diese Berichte XX, 1767.

Zur weiteren Charakterisirung der Base stellte ich verschiedene Salze dar. Das salzsaure Salz krystallisirt aus salzsaurer Lösung in schönen, dünnen Blättchen, welche mit reinem Wasser sich schon in der Kälte zersetzen. Es gehört demnach einer schwachen Base an.

Das Quecksilberdoppelsalz fällt aus der Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Quecksilberchlorid. Es löst sich nur in einem sehr grossen Quantum mit etwas Salzsäure angesäuerten, siedend heissen Wassers und krystallisirt aus demselben in langen, feinen Nadelchen, die sich an der Luft etwas gelblich färben.

Die Base liefert ferner ein schwer lösliches Chromat und ein

Platindoppelsalz.

Man erhält dasselbe in alkoholischer Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid als orangegelbes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser und Alkohol äusserst schwierig, dagegen leichter in salzsäurehaltigem Alkohol löslich ist.

0.4143 g des Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0.0836 g Platin.

Ber. für $(C_{21}H_{16}NCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 20.00	20.08 pCt.

Es war nun interessant, auch das Verhalten der entsprechenden Paraverbindung des nitrobenzylirten Desoxybenzoïns bei der Reduction zu untersuchen. Da im Allgemeinen nur die Orthoverbindungen die Eigenschaft zeigen, eine Ringschliessung einzugehen, so liess sich erwarten, dass man in diesem Falle nur ein einfaches Amidderivat erhalten würde.

Reduction des *p*-nitrobenzylirten Desoxybenzoïns.

Zunächst wurde der Versuch gemacht, dasselbe genau in derselben Weise, wie die Orthoverbindung zu reduciren. Als jedoch das Reactionproduct in Wasser gegossen wurde, schied sich ein Niederschlag ab, der sich als in Säuren unlöslich und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Bestimmung des Schmelzpunktes als unangegriffenes *p*-nitrobenzylirtes Desoxybenzoïn erwies. Ein besseres Resultat lieferte folgende Methode:

5 g *p*-nitrobenzylirtes Desoxybenzoïn wurden in Alkohol gelöst, die heisse Flüssigkeit mit einer alkoholischen Lösung von Zinnchlorür (10 g) und überschüssiger concentrirter Salzsäure versetzt und circa 1 Stunde lang auf dem Sandbade erhitzt. Hierauf wurde die heisse Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, und in der Wärme das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Aus der vom niedergeschlagenen Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit schieden sich nach kurzer Zeit feine, weisse Nadelchen aus. Eine kleine Probe derselben gab am Kupferoxydstäbchen die Reaction auf Chlor. Es lag somit in den Krystallen das

salzsaure Salz vor. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlages wurde derselbe zur Isolirung der freien Base mit Natriumcarbonatlösung gekocht. Die Base scheidet sich hierbei als körniges Pulver ab, das aus Alkohol in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 140—141° C. krystallisirt und unzeretzt destillirbar ist. In gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich.

0.1860 g Substanz gaben bei 19° C. und 757 mm Druck 8 ccm feuchten Stickstoff.

0.1910 g Substanz gaben 0.5844 g Kohlensäure und 0.1052 g Wasser.

Berechnet		
für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot C_6H_5$		Gefunden
$CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$		
N	4.65	4.93 pCt.
C	83.72	83.46 »
N	6.31	6.13 »

Die Ergebnisse der Analyse zeigten also, dass, wie angenommen, kein Wasseraustritt stattgefunden hatte und in dem erhaltenen Körper nur das *p*-amidobenzylirte Desoxybenzoin vorlag.

Salzsaures Salz.

Dasselbe wurde, wie oben erwähnt, durch Zerlegen des bei der Reduction entstehenden Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadelchen, in absolutem Alkohol ist es sehr leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser erleidet es Zersetzung unter Abscheidung der freien Base.

0.4315 g Substanz lieferten 0.1604 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{21}H_{19}N \cdot HCl$	Gefunden
HCl 9.73	9.46 pCt.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.