

aromatische Geruch auf, wie er auch dem Dihydrobenzaldehyd eigen ist. Ob dabei nun wirklich dieser Aldehyd entsteht, ist eine offene Frage, die mich auf das Lebhafteste interessirt, weil im bejahenden Fall ein neuer Beweis für die zwischen dem Atropin und Cocain bestehenden genetischen Beziehungen erbracht wäre; mit der Beantwortung derselben habe ich mich aber seit dem Erscheinen der schon erwähnten Publication des Hrn. Ladenburg nicht weiter befasst, da aus letzterer immerhin die Möglichkeit herausgelesen werden kann, dass sich die Untersuchungen desselben auch auf das Tropicindibromid erstrecken sollen. Jedenfalls erscheint es im Interesse der Sache wünschenswerth, dass entweder von der einen oder von der anderen Seite die angeregte Frage möglichst bald zur Entscheidung gebracht wird.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, der Firma C. F. Boehringer in Waldhof, welche mir das zu dieser Arbeit nothwendige Atropin in liberalster Weise zur Verfügung gestellt hat, verbindlichst zu danken und auch Hrn. Dr. Albert Marquardt, der mir auch bei dieser Arbeit wieder helfend zur Seite stand, meinen besten Dank auszusprechen.

466. Eugen Carlier und Alfred Einhorn:
Ueber den Py-1-Chinolylessigsäurealdehyd, $C_9H_9N-CH_2-CHO$.
[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der königl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Zur Darstellung des Chinolylessigsäurealdehyds aus der Py-1-Chinoly- α -Milchsäure¹⁾ haben wir in letzter Zeit zwei neue Methoden aufgefunden. Die eine besteht darin, dass man die Säure in essigsaurer Lösung mit Hilfe des galvanischen Stromes spaltet, und die andere zweckmässigere beruht darauf, dass die Säure bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in Kohlenoxyd, Wasser und den Chinolylessigsäurealdehyd zerfällt.

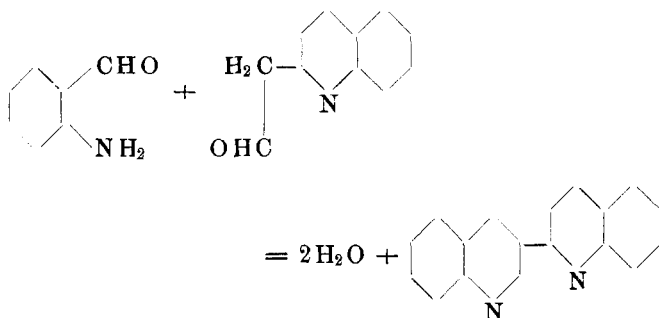
Lässt man in Eisessig auf die Chinoly- α -milchsäure Brom einwirken, so wird dieselbe nicht nur zum Aldehyd oxydirt, sondern es entsteht ein Substitutionsproduct, nämlich der aus Essigäther in Nadeln krystallisirende Dibromchinolylessigsäurealdehyd, welcher bei

¹⁾ Diese Berichte XIX, 904.

180° schmilzt und ein bei 168—169° schmelzendes, aus Alkohol in Prismen krystallisirendes Phenylhydrazon und ein Aldoxim vom Schmp. 235—237° bildet, welches sich aus Alkohol in weissen Nadeln abscheidet.

Behandelt man den Aldehyd mit Phosphorpentachlorid, so wird das Py-1- ω -Dichloräthylchinolin, $C_9H_6N-CH_2-CHCl_2$, gebildet, welches aus Aether oder Alkohol in weissen, bei 80° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Bei der Einwirkung von *o*-Amidobenzaldehyd auf den Py-1-Chinolyacetaldehyd entsteht in alkoholischer Lösung, auf Zusatz von Natronlauge, gemäss folgender Gleichung das Py- α -Py- β -Dichinolylyl, welches sich aus absolutem Alkohol in weissen Blättchen vom Schmp. 175.5° abscheidet.



Die Salze dieses Dichinolylyls, über dessen Constitution kein Zweifel herrschen kann, haben wir eingehend studirt und insbesondere gefunden, dass das Goldsalz bei 248°, das Platinsalz bei 278° schmilzt, dass das Dichlorhydrat mit 4 Molekülen Wasser krystallisirt und bei 100° ausser dem Krystallwasser auch ein Molekül Salzsäure verliert; ferner dass das Sulfat sich aus saurer Lösung in harten Körnern absetzt und nach Pfeffer schmeckt, und endlich dass die Verbindung beim Erwärmen mit Jodmethyl nur ein Molekül Alkylhalogen zu fixiren im Stande ist.

Ganz die gleichen Eigenschaften zeigen die Derivate des von Weidel¹⁾ bei der Einwirkung von Natrium auf Chinolin erhaltenen Dichinolylyls, welches derselbe in Gemeinschaft mit Strache²⁾ auf Grund des Studiums der verschiedenen Oxydationsproducte als Py-1-Py-1-Dichinolylyl angesprochen hat. Hr. Prof. Weidel hat die Freundlichkeit gehabt, uns eine Probe seines Dichinolylyls zur Verfügung zu stellen, wofür wir demselben auch an dieser Stelle verbindlichst danken, und Hr. Prof. Lehmann in Karlsruhe hat in

¹⁾ Wiener Monatshefte Bd. II, 491 ff.

²⁾ Wiener Monatshefte Bd. VII, 280 ff.

ebenso dankenswerther Weise die Weidel'sche Verbindung mit der unsrigen krystallographisch verglichen und identisch befunden, so dass kein Zweifel mehr darüber herrschen kann, dass wir es in beiden Fällen mit ein und derselben Verbindung zu thun haben.

Da durch die obige Synthese die Constitution des Dichinolyls unzweifelhaft festgestellt ist, so wird man wohl die Weidel'sche Formel aufgeben müssen, und es ergibt sich auch die Nothwendigkeit für einige Oxydationsproducte des Dichinolyls, z. B. für die Kyklothraustinsäure und die Pyridanthrylsäure neue Formeln aufzustellen.

Beim Schmelzen des Chinolylacetaldehyds mit Aetzkali und wenig Wasser, sowie bei der Oxydation desselben mit Silberoxyd einerseits und übermangansaurem Kali andererseits und endlich bei der Oxydation des Natronsalzes der Chinolyl- α -milchsäure mit übermangansaurem Kali erhielten wir die Py-1-Chinolylessigsäure, $C_9H_6N-CH_2-COOH$, welche aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt, bei 275° schmilzt und unzersetzt sublimirt.

Das salzsaure Salz dieser Säure scheidet sich aus Wasser in massiven langen Spiessen ab, deren Schmelzpunkt bei 243° liegt. Das Calciumsalz bildet ein weisses krystallinisches Pulver. Das Silbersalz krystallisirt aus verdünntem Ammoniak in weissen, lichtempfindlichen Schuppen. Beim Erhitzen mit Kalk liefert das Calciumsalz Chinaldin, ebenso das Silbersalz, wenn man es im Wasserstoffstrom destillirt.

Zu einer der Chinolylessigsäure homologen Verbindung gelangten wir durch Reduction der Chinolylacrylsäure mit Natriumamalgam, nämlich zu der Py-1-Chinolylpropionsäure, $C_9H_6N-CH_2-CH_2-COOH$.

Dieselbe ist sehr indifferent, und krystallisirt aus Wasser und Alkohol in Nadeln, die bei $115-116^{\circ}$ schmelzen.

Sie bildet zwar einen Aethylester, der sich aus Petroleumäther in weissen Nadelchen vom Schmp. 116° abscheidet, jedoch ist es uns nicht gelungen, weder mit Metallen noch mit Säuren Salze derselben darzustellen.

Durch Behandeln der in Eisessig gelösten Chinolylacrylsäure mit Brom entsteht die Py-1-Chinolyldibrompropionsäure, $C_9H_6N-CHBr-CHBr-COOH$, welche aus Eisessig in weissen bei $180-181^{\circ}$ schmelzenden Prismen krystallisirt und sich in kohlen-sauren Alkalien löst und hernach bei der Destillation mit Wasserdämpfen ein flüchtiges Oel liefert, welches nichts Anderes als das Py-1-Chinolylacetylen ist, da es gelingt, aus demselben das Py-1-Chinolyldibromäthylen, $C_9H_6N-CHBr=CHBr$, darzustellen, welches aus Aether in weissen Warzen vom Schmp. $63-64^{\circ}$ krystallisirt und mit überschüssigem Brom ein Perbromid bildet, welches sich aus bromhaltigem Eisessig in Prismen vom Schmp. $195-196^{\circ}$ abscheidet.

Oxydirt man die Chinolylacrylsäure bei möglichst niedriger Temperatur mit einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali, so erhält man die Py-1-Chinolylglycerinsäure, $C_9H_6N-CHOH-CHOH-COOH$, die aus Wasser und Alkohol in weissen Prismen vom Schmp. 113° krystallisirt.

Der Aethylester der Säure scheidet sich aus Wasser und Alkohol in Prismen ab und schmilzt bei 110.5° .

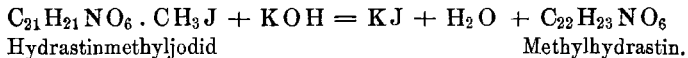
Ausführliche Mittheilungen über die hier skizzirten Versuche beabsichtigen wir demnächst in den Annalen der Chemie zu veröffentlichen.

**467. Martin Freund und Max Heim:
Zur Kenntniss des Hydrastins (IX).**

[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakolog. Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 15. August.)

Wie früher¹⁾ gezeigt worden ist, gehen die Halogenalkyladditionsproducte des Hydrastins unter dem Einflusse von Alkalien unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in alkylirte Hydrastine über:



Dieselbe Umwandlung lässt sich durch Ammoniak herbeiführen. Digerirt man festes Hydrastinmethyljodid mit starker Ammoniakflüssigkeit, so verändert sich die weisse Farbe des angewandten Jodmethylats bald in gelb, und nach dem Umkrystallisiren zeigt die Substanz dann den Schmelzpunkt des Methylhydrastins, nämlich 156° . Verändert man aber die Reactionsbedingungen in der Weise, dass man das Jodmethylat in Alkohol löst, hierzu einen sehr grossen Ueberschuss stärksten, wässrigen Ammoniaks fügt und dann einige Zeit unter Rückfluss kocht, so sondert sich aus der Flüssigkeit ein in weissen Blättchen krystallisirender Körper ab. Derselbe unterscheidet sich schon durch seinen Schmelzpunkt 180° , wie durch seine übrigen Eigenschaften völlig sowohl vom Methylhydrastin (Schmelzpunkt 156°) wie vom Hydrastinmethyljodid (Schmelzpunkt 208°). Die Elementaranalysen weisen auf die Formel $C_{22}H_{26}N_2O_6$.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 404.