

65. O. Doebner: Die Synthese der α -Alkyl- β -naphthocinchoninsäuren, eine spezifische Reaction auf Aldehyde, insbesondere zum Nachweis derselben in ätherischen Oelen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

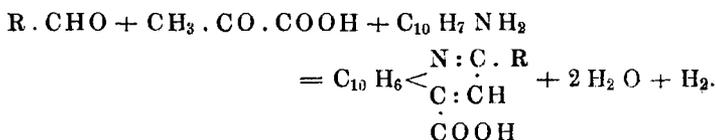
(Eingegangen am 29. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die bekannten Reactionen, welche zum Nachweis von Aldehyden Anwendung finden, treten, abgesehen davon, dass sie nicht in allen Fällen sichere Resultate liefern, mit wenigen Ausnahmen auch bei Ketonen ein, sind daher nicht als spezifische Reactionen auf Aldehyde anzusehen. Im Verlaufe meiner Untersuchungen über die α -Alkylcinchoninsäuren¹⁾ habe ich in der Synthese der α -Alkyl- β -naphthocin-

choninsäuren, $C_{10}H_6$ $\begin{matrix} \beta \\ \text{N} : \text{C} \cdot \text{R} \\ \text{C} : \dot{\text{C}}\text{H} \\ \text{COOH} \end{matrix}$, durch Wechselwirkung von Al-

dehyden mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin eine spezifische Reaction auf Aldehyde gefunden, welche die letzteren leicht und sicher als solche zu erkennen, sie von den nahe verwandten Ketonen scharf zu unterscheiden und sie auch in Gemischen mit anderen indifferenten Körpern selbst in kleinen Mengen nachzuweisen gestattet²⁾. Angesichts des verbreiteten Vorkommens von Aldehyden in pflanzlichen Secreten, besonders in ätherischen Oelen, bietet diese Reaction ein sehr brauchbares diagnostisches Hilfsmittel dar.

Die Bildung der α -Alkyl- β -naphthocinchoninsäuren findet stets statt, wenn irgend ein Aldehyd (1 Mol.) mit Brenztraubensäure (1 Mol.) und β -Naphthylamin (1 Mol.) in alkoholischer oder ätherischer Lösung zusammentrifft, entsprechend der Gleichung:



Die Reaction geht schon in der Kälte, besonders in ätherischer Lösung, vor sich, wird aber durch Wärmezufuhr beschleunigt. Es ist zweckmässig, folgende Vorschrift zu befolgen:

Brenztraubensäure und der betreffende Aldehyd (je 1 Mol.), mit einem geringen Ueberschuss des letzteren — beziehungsweise eine hinreichende Menge des auf einen Aldehyd zu prüfenden Oels — werden in absolutem Alkohol gelöst, zu der Mischung wird β -Naphthylamin

¹⁾ Ann. d. Chem. 242, 265; 249, 98, 110; diese Berichte 23, 1228.

²⁾ Andere primäre Amine wie Anilin oder α -Naphthylamin liefern die betreffende Reaction ebenfalls, indess weniger glatt als β -Naphthylamin.

(1 Mol.), ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben, die Mischung etwa 3 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbad erhitzt.

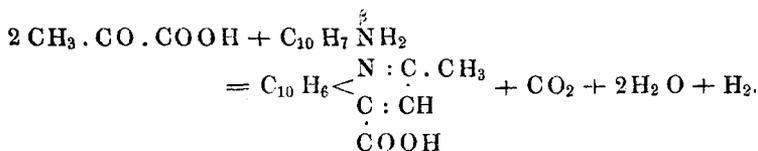
Nach dem Erkalten scheidet sich die α -Alkyl- β -naphhtocinchoninsäure, welche das in dem Aldehyd, (R) CHO, vorhandene Radical enthält, in krystallinischem Zustande aus und wird durch Auswaschen mit Aether gereinigt. Nur in wenigen Fällen erwies es sich als erforderlich, die Säure durch Lösen in Ammoniak von indifferenten Nebenproducten zu trennen und aus der filtrirten ammoniakalischen Lösung wieder durch Neutralisiren mit einer Säure abzuscheiden.

Die α -Alkyl- β -naphhtocinchoninsäuren sind in Wasser, absolutem Alkohol und Aether sehr schwer löslich, leichter in heissem Weingeist, und lassen sich daraus umkrystallisiren. Besonders gut krystallisiren sie aus einer heissen Mischung von Alkohol und concentrirter Salzsäure als salzsaure Salze aus; letztere besitzen meist eine citronengelbe bis orangegelbe Farbe und geben beim Kochen mit Wasser und auch beim Erhitzen auf etwa 120° ihre Salzsäure ab.

Die Schmelzpunkte der α -Alkyl- β -naphhtocinchoninsäuren liegen meist zwischen 200 und 300° und sind für die einzelnen Aldehyde charakteristisch. Ein weiteres Kennzeichen bieten die Schmelzpunkte der aus den Säuren durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von Kohlensäure entstehenden α -Alkyl- β -naphhtochinoline, $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N : C \cdot R \\ CH : CH \end{matrix}$, welche grösstentheils gut krystallisiren

und durch die Bildung gelbrother Bichromate als Chinolinbasen kenntlich sind. Nur wenige der Basen besitzen ölige Beschaffenheit.

Bei Ausführung der erwähnten Reaction ist zu berücksichtigen, dass bei Abwesenheit von Aldehyden die Brenztraubensäure allein unter partieller Spaltung in Acetaldehyd und Kohlensäure mit dem β -Naphhtylamin reagirt unter Bildung der α -Methyl- β -naphhtocinchoninsäure:



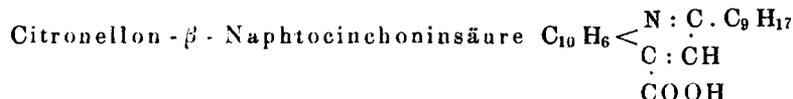
Letztere Säure krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 310° und geht beim Erhitzen in β -Naphhtochinaldin (Schmp.

82°), $C_{10}H_6 < \begin{matrix} \beta \\ \text{N} : \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH} : \text{CH} \end{matrix}$, über. Sind aber andere Aldehyde als Acetaldehyd in hinreichender Menge zugegen, so findet die Bildung der Methyl- β -naphhtocinchoninsäure nicht statt, vielmehr entstehen dann ausschliesslich die Säuren, welche das in den betreffenden Aldehyden enthaltene Alkoholradical in α -Stellung enthalten.

Durch eingehende Versuche wurde festgestellt, dass die genannte Reaction ausschliesslich den Aldehyden eigenthümlich ist, dass sie nicht bei den anderen Körpergruppen, die ebenfalls die Carbonylgruppe enthalten — den Ketonen, Lactonen und den Anhydriden zweibasischer Säuren —, eintritt. Wird ein Keton z. B. mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin in Reaction gebracht, so wirken allein die beiden letzteren Reagentien unter Bildung der α -Methyl- β -naphtocinchoninsäure auf einander ein.

Die Reaction wurde bei einer grossen Zahl von Aldehyden, besonders den im Pflanzenkörper vorkommenden, mit stets gutem Erfolg erprobt. Die betreffenden Säuren wurden im hiesigen Laboratorium untersucht und soll darüber demnächst Näheres berichtet werden.

Es zeigte sich namentlich, dass in ätherischen Oelen, welche einen Aldehyd, gemischt mit anderen Substanzen, enthalten, derselbe mittelst dieser Reaction sich mit Sicherheit nachweisen, ja sogar annähernd quantitativ bestimmen lässt. So wurde aus Citronellaöl (Sdp. 200—250°) in guter Ausbeute der Citronellaldehyd als



abgeschieden. Letztere krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmp. 225°.

Die aus Citral, $C_{10}H_{16}O$, gewonnene Citryl- β -Naphtocinchoninsäure, $C_{10}H_6 \begin{array}{l} < \text{N} : \text{C} \cdot C_9 H_{15} \\ & \text{C} : \text{CH} \\ & \text{COOH} \end{array}$, bildet citronengelbe Blätter vom

Schmp 197°.

Aus Citronenöl wurde neben der Citryl- β -Naphtocinchoninsäure (Schmp. 197°) auch die Citronellon- β -naphtocinchoninsäure (Schmp. 225°) erhalten und damit das Vorkommen von Citronellaldehyd im Citronenöl nachgewiesen.

Es war von besonderem Interesse, die Reaction für die Beurtheilung der Frage nach der Aldehydnatur der Zuckerarten zu verwerthen. Es ergab sich das überraschende Resultat, dass keine der untersuchten Zuckerarten, welche als Aldehyde aufgefasst werden, weder Dextrose, noch Galactose, obwohl die Versuche in der mannigfachsten Weise variirt wurden, diese für die Aldehyde so charakteristische Reaction eingehen; es gelang in keiner Weise, eine β -Naphtocinchoninsäure mit dem Radical der Glucosen, ($C_5 H_{11} O_5$), zu gewinnen, vielmehr wurde stets nur α -Methyl- β -naphtocinchoninsäure erhalten, indem die Zuckerarten nicht an der Reaction sich betheiligt hatten. Diese Beobachtung zeigt von neuem, dass die Zuckerarten von den wahren Aldehyden sich in mancher Beziehung abweichend verhalten.