

372. M. Nencki: Synthesen hydroxylierter aromatischer Basen.

(Eingegangen am 10. Juli).

Die von mir und Dr. Dzierzowski¹⁾ aus den halogensubstituierten Fettsäuren und Pyrogallol, respective Brenzcatechin erhaltenen Oxyketone reagieren glatt mit Aminen unter Bildung basischer Producte, von denen schon eine Reihe dargestellt und beschrieben wurde. Nachträglich will ich noch über einige hierhergehörige Chinolinderivate berichten, da sie wegen ihres chemischen Verhaltens einiges Interesse beanspruchen.

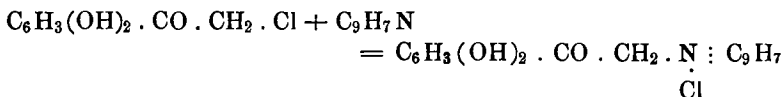
Durch Einwirkung des Chloracetyropyrogallols, resp. des Chloracetyropyrocatechins auf Chinolin wurden schon von Dzierzowski²⁾ die Chloride der quaternären Basen: $C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N : C_9H_7$ und $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N : C_9H_7$ erhalten. Gegen

Cl

Cl

Alkalien erwiesen sich die beiden Chloride als höchst unbeständig. Alkalicarbonate zerlegen sie beim Kochen unter Abspaltung von Chinolin, Aetzalkalien bewirken diese Zerlegung schon in der Kälte. Werden diese Chloride in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst, so entweicht keine Salzsäure, sondern es bildet sich schwefel-saures Chinolin und das Chloroxyketon wird regenerirt.

Ganz anders verhalten sich die entsprechenden Derivate des Isochinolins. Aus Chloracetyropyrocatechin und Isochinolin erhält man das Chlorid der quaternären Base, wenn Isochinolin mit etwa dem gleichen Volumen absoluten Alkohols verdünnt, mit der äquivalenten Menge des gechlorten Ketons versetzt und auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt wird. Die Reaction, welche glatt im Sinne der Gleichung:



verläuft, ist ziemlich heftig und die Flüssigkeit erstarrt nach vollendeter Einwirkung zu einem Krystallbrei des Chlorids. Nach dem Erkalten wird das Chlorid mit Alkohol, worin es nur wenig löslich ist, durchgeschüttelt, auf ein Filter gebracht und mit Alkohol gewaschen, hierauf aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. In reinem Zustande ist das Chlorid schneeweiss, und an der Luft getrocknet enthält es ein halbes Molekül Krystallwasser, das es, bei 110—115° getrocknet, vollständig verliert. Das getrocknete Salz ergab bei der Analyse: C 64.34 pCt. H 4.46 pCt. u. Cl 11.2 pCt.

¹⁾ Diese Berichte 1893, Ref. S. 587.

²⁾ Diese Berichte 1894, Ref. S. 812.

Man könnte geneigt sein, die Abspaltung von Wasser durch Alkalien aus dem Chlorid einer quaternären Base im Sinne der A. W. Hofmann'schen Reaction zu deuten. Mir ist die Anhydridform wahrscheinlicher. Die freie Base mit verdünnter wässriger Lösung von Salzsäure, Schwefelsäure, Weinsäure, Oxalsäure u. s. w. in der Kälte geschüttelt, löst sich darin zu farblosen, krystallinischen Salzen auf und kann aus diesen Lösungen durch genaue Neutralisation mit Soda wieder unverändert ausgefällt werden. Durch Eisenchlorid wird ihre alkoholische Lösung anfangs roth gefärbt und erst beim Ueberschuss des sauer reagirenden Eisensalzes tritt die grüne Färbung auf. Durch Alkalien im Ueberschuss wird sie rasch unter Bildung brauner amorpher Producte zersetzt. Alles das spricht zu Gunsten der Anhydridform einer leicht veränderlichen quaternären Base.

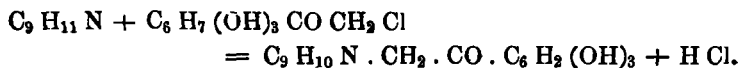
Ganz auf die gleiche Weise wie aus Chloracetypyrokatechin wird aus Chloracetypyrogallol und Isochinolin das Chlorid der quaternären Base, $C_{17}H_{13}NO_4HCl$, erhalten. Aequivalente Mengen Isochinolin und Chloracetypyrogallol, letzteres vorher mit ein wenig absolutem Alkohol vermischt, werden auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt und nach vollendeter Einwirkung der entstandene Krystallbrei abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Die auf Fliesspapier getrockneten Krystalle werden aus heissem Wasser, unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich das in Wasser nur wenig lösliche Chlorid in feinen weissen Nadeln ab. Die weitere Untersuchung dieser Substanz wurde von Hrn. mag. pharm. W. Schulz ausgeführt, der mir darüber Folgendes mittheilte:

Das Chlorid im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, ergab bei der Analyse C 61.73 pCt., H 4.14 pCt., N 4.25 pCt. und Cl 10.56 pCt. Die Formel: $C_{17}H_{13}NO_4HCl$ verlangt C 61.54 pCt., H 4.22 pCt., N 4.22 pCt., Cl 10.71 pCt. Die wässrige Lösung des Chlorids giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $(C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N : C_9H_7HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Das Platindoppelsalz erhält man krystallinisch in Form von kleinen, gelben Nadeln, und zwar aus kalt gesättigter Lösung mit 4 Molekülen, aus heisser Lösung mit 3 Mol. Krystallwasser. In Alkohol und kaltem Wasser sind die Krystalle schwer, in heissem Wasser viel leichter löslich und können aus dem letzteren Lösungsmittel gut umkrystallisirt werden. Die nach erstem Verfahren erhaltenen Krystalle verloren bei 110° getrocknet 6.79 und 6.86 pCt. an Gewicht. Die obige Formel mit 4 Mol. Krystallwasser verlangt einen Gewichtsverlust von 6.72 pCt. Die aus heisser Lösung abgeschiedenen Krystalle verloren bei 110° 5.58 und 5.52 pCt. an Gewicht. Der Gewichtsverlust für 3 Mol. Krystallwasser ist gleich 5.13 pCt. Das bei 110° getrocknete Salz enthielt Pt 19.13 pCt. und Cl 21.01 pCt. Die Formel $(C_{17}H_{13}NO_4HCl)_2PtCl_4$ verlangt Pt 19.46 pCt. und Cl 21.31 pCt.

Wird die kalt gesättigte Lösung des Chlorids tropfenweise mit Sodalösung versetzt und die Flüssigkeit fleissig umgeschwenkt, so scheidet sich sehr bald die freie Base krystallinisch ab. Das Pyrogallolglykoisochinolin bildet ein dunkel rosenrothes, aus sechseckigen Tafeln bestehendes Krystallpulver, das in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt. Durch Alkalien wird es rasch oxydirt und spaltet Isochinolin ab; auch beim Liegen an der Luft färbt es sich bald dunkelbraun, wobei der Geruch nach Isochinolin bemerkbar wird.

Mit Tetrahydrochinolin verbinden sich die beiden Chloroxyketone zu krystallinischen Producten, die ihrer Entstehung nach als tertiäre Basen aufzufassen wären, die aber keine basischen Eigenschaften haben und mehr indifferente Körper sind.

Reines salzsaures Tetrahydrochinolin wurde mit wässriger Kalilauge zersetzt, die dabei freigewordene Base mit Aether ausgeschüttelt und nach Abdestilliren des Aethers mit der äquivalenten Menge des Chloracetyropyrogallols, bei Anwendung von 10—20 g des $C_9 H_{11} NH Cl$, $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser übergossen und die ausgeschiedene Verbindung zwecks Beseitigung des entstandenen salzsauren Tetrahydrochinolins, resp. des noch unveränderten Chlorketons mit heissem Wasser ausgekocht, auf Fliesspapier getrocknet und aus 60 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene gelbe, schön krystallisirende Verbindung ist in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether und Chloroform. Sie enthält kein Chlor, schmilzt bei 177—178° und über Schwefelsäure getrocknet, ergab sie bei der Analyse mit der Formel $C_{17} H_{17} NO_4$ übereinstimmende Zahlen. Gefunden C 68.42, H 5.98, N 4.75 pCt.; berechnet C 68.23, H 5.69, N 4.68 pCt. Die Reaction fand also statt im Sinne der Gleichung:



Nur wurde nicht das erwartete salzsaure Salz erhalten, da die Substanz sich weder mit organischen noch Mineralsäuren zu Salzen verbindet; hingegen vermöge ihrer Hydroxyle, in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Bleiacetat- oder Chlorzinklösung versetzt, gelb gefärbte, amorphe, in Alkohol unlösliche Metallsalze bildet. Wird diese Verbindung, die wir Hydrochinolinglycopyrogallol nennen wollen, mit dem 6fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zu vollständiger Lösung und beginnender Entwicklung von Schwefeldioxyd erwärmt, hierauf mit etwa 20 Th. Wasser versetzt, so krystallisirt beim Erkalten in Form weisser Blättchen die Sulfosäure des Körpers aus, welche auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser nachgewaschen

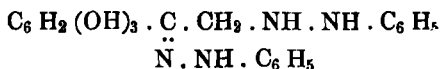
wird. In Alkohol und kaltem Wasser ist diese Sulfosäure schwer, leichter in siedendem Wasser löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 188°.

Bei der Elementaranalyse wurde gefunden: C 53.79, H 4.77, SO₃ 21.24 pCt. Die Formel C₁₇H₁₆NO₄·SO₃H verlangt: C 53.83, H 4.48, SO₃ 21.11 pCt.

Interessant ist das Verhalten des Hydrochinolinglycopyrogallols gegen Phenylhydrazin. In der Absicht, das Phenylhydrazon dieses Körpers darzustellen, habe ich unter verschiedenen Modificationen der Versuchsbedingungen Phenylhydrazin darauf einwirken lassen, stets aber ein und dasselbe Product erhalten, dessen Elementaranalysen zu der empirischen Formel C₂₀H₂₀N₄O₃ führten. Am zweckmässigsten wird diese Verbindung auf folgende Weise dargestellt. 5 g Hydrochinolinglycopyrogallol, 10 g Phenylhydrazin und 10 g Eisessig werden allmählich zum Kochen erhitzt. Sobald die Flüssigkeit siedet, wird die Flamme entfernt und man lässt unter Umrühren sich die Reaction vollenden. Beim Erkalten krystallisiert das neue Product aus. Es wird auf dem Filter mit Alkohol gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Der Körper bildet feine, seidenglanzende, gelbe Nadeln, die bei 214—215° schmelzen, in Wasser unlöslich und in Alkohol schwer löslich sind.

Die Elementaranalysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben: C 65.89, H 5.62 u. C 65.70, H 5.52, N 15.07 u. 15.36 pCt. Die Formel C₂₀H₂₀N₄O₃ verlangt: C 65.93, H 5.49, N 15.38 pCt.

Die Zahlen der Analyse erklären sowohl den Verlauf der Reaction, wie auch die Constitution der neuentstandenen Verbindung. Es geht aus ihnen hervor, dass in ihrem Molekül zwei Phenylhydrazin-gruppen enthalten sind und ihre Constitution der Formel:



entspricht.

Es ist dies ein ähnlicher Vorgang, wie es z. B. nach den Untersuchungen von A. Bischler¹⁾ bei der Bildung der substituirten Indole aus Ketonen der Fall ist. Das Hydrochinolin wird durch das Phenylhydrazin verdrängt und gleichzeitig oder vielleicht erst in der zweiten Phase reagirt ein zweites Molekül Phenylhydrazin mit dem Ketonsauerstoff.

Auf ganz gleiche Weise wie aus Chloracetopyrogallol wird aus Chloracetopyrokatechin und Tetrahydrochinolin das Hydrochinolinglycopyrokatechin, C₁₇H₁₇NO₃, erhalten. Der Körper bildet glänzende, gelbe Blättchen, die bei 170° schmelzen und in Alkohol lös-

¹⁾ Diese Berichte 25, 2863.

lich, in Wasser unlöslich sind. Auch dieser Körper giebt mit Säuren keine Salze. Mit dem 6 fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt wird er in eine krystallinische Sulfosäure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{16}NO_3SO_3H$ verwandelt, die durch Eisenchlorid oder Salpetersäure tiefroth gefärbt wird.

Aus Chloracetypyrokatechin und Tetrahydroisochinolin gelang es mir nicht die entsprechende Verbindung, die ich des Vergleichs halber darstellen wollte, zu erhalten. Bei der Einwirkung des Chlorketons wird das Tetrahydroisochinolin rasch oxydirt und es entsteht vorwiegend das Chlorid der quaternären Base, die aus Chloracetypyrocatechin und Isochinolin erhalten und oben beschrieben wurde.

II.

Weder in den gechlorten Oxyketonen, noch in den aus Chloroxyketonen und Aminen erhaltenen Basen gelang es uns, den Keton-sauerstoff zu reduciren.

Bei Anwendung der verschiedensten Reductionsmittel wurden diese Körper entweder nicht angegriffen oder es erfolgt eine Sprengung des ganzen Moleküls, so dass ich meine Absicht, zu sauerstoffhaltigen Basen zu gelangen, welche den natürlich vorkommenden verwandt wären, auf diesem Wege zu realisiren, aufgegeben habe. Nach manchen Versuchen habe ich einen anderen Weg eingeschlagen, der wie die bisherigen Resultate zu schliessen gestatten, mehr versprechend ist.

So viel mir bekannt, waren es Wallach und Wüsten¹⁾, welche zuerst aromatische Aldehyde mit Chinaldin condensirten. Kurz darauf erschien die interessante Mittheilung von Jacobsen und Reimer²⁾, und es ist bekannt, mit wie schönen Erfolgen diese Reaction von Miller, Ladenburg und ihren Schülern verwerthet worden ist. Ich habe die Einwirkung aromatischer Oxyaldehyde auf tertiäre Basen, die in der Seitenkette Methyl enthalten, genauer untersucht und war erstaunt, mit welcher Leichtigkeit gerade Chinaldin mit diesen Aldehyden reagirt. Aus Protokatechualdehyd, Vanillin, Piperonal, Furfurol werden mit Chinaldin schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade in fast quantitativer Ausbeute schön krystallisirende, meistens gelb gefärbte Basen erhalten, die durch Einwirkung des metallischen Natriums in alkoholischer Lösung leicht in ebenfalls schön krystallisirende, farblose Hydrobasen sich überführen lassen. Am eingehendsten habe ich die aus Vanillin und Chinaldin erhaltene Base untersucht und will sie hier zunächst beschreiben. In kleinem Maassstabe wird diese Base, die ich Vanilloäthylenchinolin nennen will, erhalten, wenn man äquivalente Mengen der beiden Substanzen, also z. B. 13 g Vanillin und 14 g

¹⁾ Diese Berichte 16, 2007.

²⁾ Diese Berichte 16, 2602 u. ff.

Chinaldin in einem offenen Kölbchen unter Zusatz von 3—5 g Chlorzink auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 4—6stündigem Erhitzen wird die anfangs flüssige Schmelze fest und krystallinisch, während die im Halse des Kölbchens sich ansammelnden Wassertropfen den hier stattfindenden Vorgang andeuten. Zweckmässig ist es, etwas länger, etwa 8—10 Stunden, das Erhitzen fortzusetzen, bis die Schmelze ganz hart geworden. Bei Anwendung der zehnfachen Menge Vanillin, resp. Chinaldin musste das Erhitzen 3 Tage lang fortgesetzt werden. Nach vollendeter Reaction wird die Schmelze mit verdünnter Salzsäure auf dem warmen Wasserbade digerirt, bis der Krystallkuchen sich von der Wand des Kolbens löst, worauf er im Mörser zerrieben und in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst wird. Aus der heissfiltrirten Lösung krystallisirt in rothen Nadeln das salzsaure Salz der Base aus, das abfiltrirt, zwischen Fliesspapier abgepresst und noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde.

Die Elementaranalysen des lufttrockenen Salzes ergaben, dass es nach der Formel $C_{18}H_{15}NO_2HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt ist: Es wurde gefunden: C 59.95, H 6.17 und Cl 9.94 pCt. Die obige Formel verlangt: C 60.25, H 5.85 und Cl 9.90 pCt. Bei 100° entweicht das Krystallwasser. Eine Chlorbestimmung in dem bei 100° getrockneten Präparate ergab Cl 11.24 pCt. Die Formel $C_{18}H_{15}NO_2HCl$ verlangt 11.32 pCt. Cl.

Wird die salzsaure Lösung der Base mit wässrigem Platinchlorid im Ueberschuss versetzt, so entsteht sofort ein voluminöser, rother, amorpher Niederschlag, der sorgfältig ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet 20.47 pCt. Pt enthält. Die Formel $(C_{18}H_{15}NO_2HCl)_2PtCl_4$ verlangt 20.42 pCt. Pt.

Aus dem chlorwasserstoffsäuren Salze wird die freie Base erhalten durch Fällung der kalt gesättigten Lösung des Salzes mit Sodalösung. Es entsteht ein voluminöser, gelber Niederschlag, der abfiltrirt, gut ausgewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und aus heissem Methyl- oder Aethylalkohol umkrystallisirt wird. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung scheidet sich die Base in gelben, glitzernden Blättchen aus, die an der Luft oder über Schwefelsäure getrocknet mit der Formel $C_{18}H_{15}NO_2$ übereinstimmende Zahlen ergaben. Gefunden C 78.18, H 5.71, N 5.20 pCt.; berechnet C 77.97, H 5.41, N 5.05 pCt.

Das Vanilläthylenchinolin, dessen Constitution zweifellos der Formel: $C_6H_3(OH)(OCH_3).CH:CH.C_9H_6N$ entspricht, ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Säuren, mit denen es gut krystallisirende Salze bildet. Da die Base ein freies Hydroxyl enthält, so löst sie sich in starker Natronlauge und bildet damit ein in gelben Nadeln krystallisirendes Salz. In concentrirtem Ammoniak ist sie nur wenig löslich; unlöslich in Alkalicarbonaten. Die alkoholische

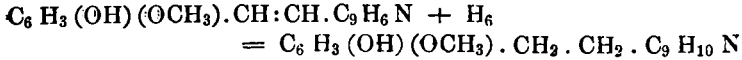
Lösung der Base wird durch Eisenchlorid gelbroth gefärbt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 182°. Mit Brom giebt sie ein Additionsproduct von der Zusammensetzung $C_{18}H_{15}Br_2NO_2$, das auf folgende Weise erhalten wurde. Eine abgewogene Menge der Base wurde mit Alkohol zu einem dünnen Brei angerührt und dazu allmählich unter Umschütteln ein Molekül Brom, in Chloroform gelöst, hinzugesetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich etwas, die Base geht in Lösung. Man filtrirt, so lange die Lösung noch warm ist, und aus dem klaren Filtrate scheiden sich im Laufe von 2—3 Tagen an den Wänden und am Boden des Gefässes gelbe Krystalle ab, welche abfiltrirt, mit Alkohol nachgewaschen, zwischen Fliesspapier, sodann über Schwefelsäure und vor Lichteinwirkung geschützt bis zu constantem Gewicht getrocknet werden. Eine Brombestimmung ergab darin 36.32 pCt. Br. Die Formel $C_{18}H_{15}Br_2O_2N$ verlangt 36.60 pCt. Br.

Im Capillarröhrchen erhitzt, bräunt sich das Bromid gegen 220°, ohne zu schmelzen. In conc. Schwefelsäure löst es sich auf, ohne Entwicklung von Bromwasserstoff.

Wird Vanilläthylenchinolin in einem Kolben am Rückflusskühler im absoluten Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und werden durch die obere Oeffnung des Kühlers kleine Stückchen metallischen Natriums in die Lösung eingetragen, so färbt sich die Flüssigkeit strohgelb und wird schliesslich fast farblos. Die Lösung wird jetzt mit Alkohol verdünnt, heiss filtrirt und allmählich unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure bis zu deutlich saurer Reaction versetzt. Jetzt wird die Flüssigkeit in einer flachen Schale bei gelinder Temperatur auf dem Wasserbade verdunstet, bis der Alkohol sich grösstentheils verflüchtigt, worauf beim Erkalten in schönen, schwach gelb gefärbten Nadeln das salzsaure Salz der hydrirten Base auskrystallisirt. Das abfiltrirte, mit Wasser ausgewaschene Salz wurde noch einmal aus verdünnter Salzsäure, worin es nur wenig löslich ist, umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Eine Chlorbestimmung ergab darin 10.77 pCt. Cl, was mit der erwarteten Formel $C_{18}H_{21}NO_2HCl$ ziemlich übereinstimmt (ber. 11.11 pCt. Cl).

Um die freie Base zu erhalten, wurde die kalt gesättigte, wässrige Lösung des Chlorhydrates mit Soda bis zu alkalischer Reaction versetzt. Es entstand eine milchige Trübung und am Boden des Becherglases sammelte sich ein Oel an, das nach mehrstündigem Stehen auf Eis krystallinisch erstarrte. Die erhaltenen Krystalle werden am besten aus 70procentigem Aethyl- oder auch Methylalkohol umkrystallisirt. Anfangs ist die Base etwas bräunlich gefärbt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhielt ich sie in ganz farblosen Krystalldrusen, die über Schwefelsäure getrocknet bei 88° schmolzen und bei der Verbrennung 76.16 pCt. C und 7.44 pCt. H ergaben, was mit der Formel $C_{18}H_{21}NO_2$ gut übereinstimmt.

Wie zu erwarten war, ist also das Vanilläthylenchinolin zu Vanilläthyltetrahydrochinolin entsprechend der Gleichung:



reducirt worden. Bei sorgfältiger Operation ist die Ausbeute an hydrirter Base eine sehr gute.

Die Base ist nicht giftig. Sehr charakteristisch für sie ist die fuchsinrothe Färbung, die die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Eisenchlorid oder verdünnter Salpetersäure zeigt und die namentlich bei gelindem Erwärmen hervortritt.

Auf ganz gleiche Weise wie aus Vanillin wird aus Piperonal und Chinaldin das Piperonäthylenchinolin, $\text{C}_{18} \text{H}_{13} \text{NO}_2$, erhalten. 6.0 g Chinaldin wurden mit 7.0 g Piperonal und einer Messerspitze Chlorzink in einem offenen Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach 3 Stunden erstarrte die Schmelze krystallinisch. Nach 6stündigem Erwärmen wurde der Krystallkuchen mit Alkohol ausgekocht und heiss filtrirt, worauf aus dem Filtrate die freie Base in kaum gelb gefärbten Nadelchen auskrystallisirte. Noch einmal aus heissem Alkohol, worin die Base nur wenig löslich ist, umkrystallisirt ergab das Piperonäthylenchinolin nach dem Trocknen im Exsiccator bei der Verbrennung C 78.45, H 4.78 und N 5.14 pCt. Die Formel $\text{C}_{18} \text{H}_{13} \text{NO}_2$ verlangt C 78.54, H 4.72 und N 5.08 pCt. Durch Eisenchlorid wird die Base nicht gefärbt. Sie schmilzt bei 155° . In Wasser ist sie unlöslich, nur wenig in Aether und Alkohol. Mit verdünnter Salzsäure giebt sie ein in rothen Nadeln krystallisirendes Salz, das gleich, wie das salzsaure Vanilläthylenchinolin, in Wasser nur wenig löslich ist.

Wie ich gefunden habe, reagiren auch die Aldehydsäuren in ebenso glatter Weise mit Chinaldin. Von den verschiedenen hier theoretisch zu erwartenden neuen Verbindungen hat mich namentlich das Verhalten der Opiansäure zu Chinaldin interessirt. 4 g Opiansäure und 3 g Chinaldin wurden mit etwas Chlorzink in einem offenen Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Schon die in den ersten Stunden im Halse des Kölbchens auftretenden Wassertropfen waren ein Zeichen, dass hier eine Einwirkung stattfindet. Nach 15stündigem Erwärmen wurde die Schmelze in verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt und mit Soda gefällt, wobei sich das Reactionsproduct in feinen, verfilzten, nur wenig gelb gefärbten Nadeln ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus 60 procentigem Alkohol oder wiederholtes Auflösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Soda werden die Krystalle völlig weiss erhalten. — Für die Gewinnung des neuen Productes ist der Zusatz von Chlorzink nicht absolut nothwendig. Bei wiederholter Darstellung mit einer grösseren Menge — es wurden 15 g Opiansäure mit der äquivalenten Menge Chinaldin 30 Stunden lang auf dem

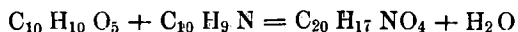
Wasserbade erwärmt — erhielt ich auch jetzt die gleiche Substanz, doch war die Ausbeute merklich geringer. — Wie schon das Isolierungsverfahren zeigt, hat dieser Körper basische Eigenschaften. Er ist in verdünnten Säuren und Alkohol leicht löslich, weniger in Aether. In Wasser und Alkalien ist er unlöslich; auch in Natronlauge nicht, selbst beim Erwärmen. — Beim längeren Kochen mit Natronlauge tritt der Geruch nach Chinolin auf. Die lufttrockene Substanz schmilzt im Capillarröhrchen bei 103° und ergab bei der Analyse 67.70 pCt. C und 5.38 pCt. H. Dasselbe Präparat, bei 105° bis 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet, verlor 4.97 pCt. an Gewicht und gab bei der Verbrennung 71.9 pCt. C, 5.06 pCt. H und 4.11 pCt. N. Die Formel $C_{20}H_{17}NO_3$ verlangt C 71.64 pCt., H 5.07 pCt. und N 4.18 pCt. Die Formel für die wasserhaltige Base $C_{20}H_{17}NO_4 + H_2O$ verlangt 67.96 pCt. C und 5.38 pCt. H und für ein Molekül Krystallwasser einen Gewichtsverlust von 5.09 pCt.

Die weisse, lufttrockene Substanz verwandelt sich nach dem Trocknen bei 105° in eine gelbe, homogene Masse, die, gepulvert im Capillarröhrchen erst bei $174-175^{\circ}$ schmilzt, in Alkohol nur wenig löslich ist und daraus beim Verdunsten in mikroskopischen gelben Krystallen sich abscheidet. Während die lufttrockene Substanz in Salzsäure leicht löslich ist, giebt sie nach dem Trocknen ein in Wasser ziemlich schwer lösliches Salz, das in gelben Nadeln krystallisirt. Die Lösung dieses Salzes, mit Soda neutralisirt, giebt wiederum die farblosen, verfilzten Nadeln des Hydrates. Das salzsaure Salz, anfangs an der Luft, dann bei 105° bis zu constantem Gewicht getrocknet, ergab bei der Verbrennung: C 64.67 pCt., H 5.25 pCt., Cl 9.76 pCt.

Die Formel $C_{20}H_{17}NO_4HCl$ verlangt C 64.62 pCt., H 4.84 pCt. und Cl 9.55 pCt. Eine concentrirte Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid versetzt, gab ein gelbes, amorphes Doppelsalz, das, bei 105° getrocknet, 18.13 pCt. Pt enthält. Die Formel $(C_{20}H_{17}NO_4HCl)_2PtCl_4$ verlangt 18.26 pCt. Pt.

Beim Vermischen verdünnter alkoholischer Lösung des Chlorhydrates mit alkoholischem Platinchlorid krystallisirt ein krystallwasserhaltiges Doppelsalz, welches, bei 105° getrocknet, ebenfalls 18.2 pCt. Platin enthält.

Aus den analytischen Daten geht also hervor, dass der Base die Zusammensetzung $C_{20}H_{17}NO_4$ zukommt und sie aus Opiansäure und Chinaldin nach der Gleichung:



entsteht. Da der Körper durchaus keine sauren, dagegen entschieden basische Eigenschaften hat, so ist hier jedenfalls die Carboxylgruppe der Opiansäure in Reaction getreten.

Die mögliche Constitutionsformel dieser Verbindung, die ich vorläufig Opianylchinaldin nennen werde, will ich dann besprechen, wenn ich die analogen Verbindungen aus anderen Aldehydosäuren genauer untersucht habe.

Mit diesem Körper ist das Berberin, das am meisten im Pflanzenreiche verbreitete Alkaloid, isomer. Dass das Opianylchinaldin mit dem Berberin nur isomer und nicht identisch ist, zeigt schon die oberflächliche Betrachtung der Eigenschaften der beiden Basen. Das Berberin krystallisirt mit $5\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, von welchen bei 100° nur drei entweichen (W. H. Perkin jun.). Es schmilzt bei 120° und ist in Wasser löslich. Dagegen haben die beiden Basen in vielen Punkten grosse Aehnlichkeit. So reagirt die alkoholische Lösung des Opianylchinaldins nicht alkalisch. Das salzsaure Salz schmeckt bitter und ist nicht giftig. Nach den Untersuchungen von W. H. Perkin jun.¹⁾ werden aus dem Berberin durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure zwei Methylgruppen abgespalten und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus dem Berberin Hemipinsäure. Einer älteren Angabe von Bödeker²⁾ zufolge soll bei der Destillation von Berberin mit Kalkmilch oder Bleihydroxyd Chinolin entstehen. — Ich habe auch das salzsaure Salz der Base unter Zusatz von einigen Tropfen wässriger Salzsäure in Alkohol gelöst und in einem empfindlichen Halbschattenapparat geprüft. Das Opianylchinaldin erwies sich, gleich wie das Berberin, als optisch inactiv. Mit Rücksicht auf die Constitution des Berberins wird die Darstellung des methylirten Isochinolins und daraus der dem Opianylchinaldin isomeren Base von grossem Interesse sein. — Diese Untersuchungen werden von mir fortgesetzt.

373. S. Dzierzowski: Ueber die Condensationsproducte von Salicyl- und Para-Oxybenzaldehyd mit Chinaldin.

[Aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Nencki im Kaiserlichen Institute für experimentelle Medicin zu St. Petersburg.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Im Jahrgang 1883 S. 2007 dieser Berichte haben die HH. Wallach und Wüsten mitgetheilt, dass sie durch Condensation von Anilin, Nitrobenzol und Milchsäure mittels concentrirter Schwefelsäure Chinaldin erhalten haben. Sie heben die wichtige Eigenschaft dieser Base, sich mit Aldehyden zu condensiren, hervor und beschreiben das

¹⁾ Diese Berichte 22, Ref. 195.

²⁾ Ladenburg's Handwörterbuch 1, 399.