

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  $100^{\circ}$  nur drei entweichen (W. H. Perkin jun.). Es schmilzt bei  $120^{\circ}$  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.<sup>1)</sup> 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 Bödeker<sup>2)</sup> 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 methyilirten 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

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, Ref. 195.

<sup>2)</sup> Ladenburg's Handwörterbuch 1, 399.

Condensationsproduct des Chinaldins mit Benzaldehyd näher. Ueber die Condensation der Base mit anderen Aldehyden schreiben sie wie folgt:

»*m*-Nitrobenzaldehyd, mit Hülfe von Kaliumbisulfat condensirt, ist eine in farblosen, bei 154—155° schmelzenden Nadeln krystallisirende Nitrobase. Ortho- und Para-Oxybenzaldehyd geben in Alkali leicht lösliche Producte, welche die Eigenschaften schöner gelber Farbstoffe zeigen. Die Ortho-Verbindung krystallisirt leicht in gelben, bei 209 bis 210° schmelzenden Blättchen; die selbst in heissem Alkohol schwer lösliche Para-Verbindung schmolz bei 264—265°.

Ich habe die beiden Basen aus Chinaldin und Salicylaldehyd, resp. Para-Oxybenzaldehyd, etwas eingehender untersucht und theile in Folgendem die erhaltenen Resultate mit.

#### Salicyläthylenchinolin.

Aus der Publication von Wallach und Wüsten, so wie der von Jacobsen und Reimer (diese Berichte Jahrgang 1883 S. 2606) geht hervor, dass Chinaldin mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Chlorzink sich derart condensirt, dass 2 Wasserstoffatome des Chinolinmethyls mit dem Aldehydsauerstoff als Wasser austreten und die zurückbleibenden Radicale sich zu einem Aethylenderivat verbinden. Genau so erfolgt die Condensation mit anderen Aldehyden. Zur Darstellung der Base aus Salicylaldehyd resp. aus Para-Oxybenzaldehyd und Chinaldin ist das folgende Verfahren das zweckmässigste. Aequivalente Mengen des Aldehyds und Chinaldin werden in einem Kölbchen mit  $\frac{1}{5}$  des Gewichtes von Chlorzink versetzt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Schmelze zu einer festen Masse erstarrt, was bei Anwendung von 12 g Salicylaldehyd nach 4 Stunden der Fall ist. Jetzt wird der Kolbeninhalt in Alkohol gelöst und in das 10—15 fache Volumen kalten Wassers gegossen, wobei sich die Base in krystallinischen Flocken ausscheidet. Das erhaltene Product wird abfiltrirt, auf dem Filter nachgewaschen, mit 2procentiger Sodaauslösung erwärmt und das Ungelöste durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch. Die Base krystallisirt in schönen, gelb gefärbten Nadeln (nicht Blättchen), die unzersetzt bei 209° schmelzen. Alkalien lösen sie mit orangegebor, Säuren mit orangerother Farbe auf. Die Base ist in Wasser und Alkalicarbonaten unlöslich, löst sich leicht in Alkohol, wenig in Chloroform, Aether und Benzol. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung keine Färbung. Die Analyse ergab: C 82.41 pCt., H 5.32 pCt., N 5.69 pCt. Die Formel  $C_{17}H_{13}NO$  verlangt C 82.59 pCt., H 5.26 pCt., N 5.65 pCt.

Das salzsaure Salz, erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter Salzsäure, krystallisirt in orangerother Nadeln, die unter Zer-

setzung zwischen 255 und 260° schmelzen. Das Salz löst sich leicht in Alkohol und kochendem Wasser; bei Abkühlen der wässrigen Lösung scheidet es sich in Form feiner Nadeln aus. Die Base besitzt ziemlich schwache salzbildende Eigenschaften, so dass die Salze bei längerem Kochen mit viel Wasser Säure abspalten und die freie Base sich abscheidet. Das salzsaure Salz, je nach der Concentration der angewandten Salzsäure, krystallisirt mit 1 oder 1½ Mol. Wasser. Ein Präparat, das ungefähr aus 10 procentiger Salzsäure umkrystallisirt war, ergab bei der Analyse folgende Zahlen: H<sub>2</sub>O 5.97 pCt., C 72.00 pCt., H 4.90 pCt., N 5.05 pCt.

Die Formel C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO . HCl + H<sub>2</sub>O verlangt H<sub>2</sub>O 6.08 pCt., C 71.97 pCt., H 4.93 pCt., N 4.93 pCt.

Ein anderes Product, das ich aus ungefähr 1 procentiger Salzsäure umkrystallisirt und bei 110° getrocknet habe, ergab: H<sub>2</sub>O 8.84 pCt., C 65.71 pCt., H 5.53 pCt., N 5.36 pCt.

Die Formel C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO . HCl + 1½ H<sub>2</sub>O verlangt H<sub>2</sub>O 8.72 pCt., C 65.37 pCt., H 5.47 pCt., N 5.47 pCt.

Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit den Alkaloidreagentien, wie Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure, Jodkalium-Jodquecksilber, Jodwismuth und Jodcadmium gelbe, bis braungelbe amorphe Niederschläge. Die Base in saurer oder alkalischer Lösung reducirt weder Kupfer- noch Silberlösungen. Das schwefelsaure, essigsäure, oxalsäure und weinsäure Salz, die ich dargestellt habe, sind alle in Wasser schwer löslich und schön krystallinisch. Metallisches Natrium reducirt die Base in alkoholischer Lösung zu Salicyläthyltetrahydrochinolin. Die Operation wird am zweckmässigsten auf folgende Weise ausgeführt. In einem Kolben, der mit Rückflusskühler versehen ist, löst man die Base in absolutem Alkohol auf und setzt nach und nach zu der stets kochenden Lösung durch das obere Ende des Kühlers metallisches Natrium in kleinen Stückchen hinzu. Bei Anwendung von 10 g der Base dauert die Reduction 6 — 8 Stunden. Nachdem die Reactionsmasse fast farblos geworden ist, löst man sie vorsichtig in viel Wasser auf, damit die etwa unzersetzt zurückgebliebenen Natriumstückchen nicht explodiren, und säuert mit Salzsäure an. Da das salzsaure Salz schwer zu isoliren ist, so wird die Lösung durch Zusatz von Soda schwach alkalisch gemacht, worauf sie milchig wird, und beim Stehen scheidet sich das Salicyläthyltetrahydrochinolin in Nadeln aus. Die Base wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 121° schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, weniger in Aether, Benzol und Chloroform, in Wasser ist sie selbst beim Kochen unlöslich. Bei der Elementaranalyse wurde folgende procentische Zusammensetzung gefunden: C 80.63 pCt., H 7.66 pCt. Die Formel C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO verlangt C 80.63 pCt., H 7.51 pCt., N 5.53 pCt.

Wird die concentrirte alkoholische Lösung der hydrirten Base mit Salzsäure versetzt, so fällt das Chlorhydrat der Base in blättrigen Krystallen oder Prismen aus, die zwischen 223 und 225° schmelzen. Das Salz ist in Alkohol leicht löslich, schwieriger in Wasser. Die Lösungen werden mit Eisenchlorid anfangs gelb, dann braun gefärbt. Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäuren bilden mit der wässrigen Lösung des Salzes weisse amorphe Niederschläge, Jodkalium-Jodwismuth, Kalium-Quecksilber und Kalium-Cadmiumjodid geben gelbe Niederschläge. Concentrirte Schwefelsäure löst die Base farblos auf, concentrirte Salpetersäure oxydirt sie, wobei ein rother Farbstoff entsteht. Fehling'sche Lösung reducirt die Base nicht, wohl aber alkalische und saure Silberlösung. Die Elementaranalyse des Chlorhydrates ergab: C 70.63 pCt., H 7.98 pCt., Cl 12.10 pCt. Die Formel  $C_{17}H_{19}NO \cdot HCl$  verlangt C 70.26 pCt., H 7.90 pCt., Cl 12.26 pCt.

#### Para-Oxybenzäthylenchinolin.

Auf ganz gleiche Weise wird die Base aus Para-Oxybenzaldehyd bereitet. Der Krystallkuchen wird durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser von Chlorzink befreit und die Base durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Base krystallisirt in gelben glänzenden Blättchen, die unter Zersetzung zwischen 258 — 259° schmelzen. Sie ist in Alkohol viel schwieriger löslich als das Product aus Salicylaldehyd; gegen andere Lösungsmittel verhält sie sich dem letzten aber ähnlich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult im Abel'schen Apparate, wobei Phenol als Lösungsmittel angewendet wurde, ergab eine Depression 4.06° für 1.270 g Substanz in 10.475 g Phenol, woraus unter Anwendung der Constante 76 für Phenol das Moleculargewicht 243 berechnet wurde. Nach der Formel  $C_{17}H_{13}NO$  berechnet, ist das Moleculargewicht 247. Ferner ergab die Elementaranalyse der Base C 82.26 pCt. und H 5.41 pCt., die obige Formel verlangt C 82.59 pCt. und H 5.26 pCt. Das salzsaure Salz ist in kochendem Wasser und Alkohol leicht löslich. Beim Erkalten der wässrigen Lösung scheidet sich das Salz in Form purpurrother Nadeln aus, die  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthalten, welches sowohl bei 100° wie schon im Exsiccator über Schwefelsäure entweicht.

Die Analyse des krystallwasserhaltigen Salzes ergab: C 65.12 pCt., H 5.66. Die Formel  $C_{17}H_{13}NO \cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$  verlangt C 65.37 pCt., H 5.47 pCt. Die im Exsiccator getrocknete Substanz ergab: C 71.71 pCt., H 4.61. Die Formel  $C_{17}H_{13}NO \cdot HCl$  verlangt C 71.97 pCt., H 4.93 pCt.

Das Salz schmilzt unter Zersetzung zwischen 264 und 266°.

Para-Oxyäthyltetrahydrochinolin wird auf ganz gleiche Weise, wie die ihr isomere Base aus Salicylaldehyd bereitet. Die Base krystallisirt in farblosen Rhomboëdern, die bei 115° schmelzen. Die

Elementaranalyse ergab: C 80.51 pCt., H 7.40 pCt., N 5.61 pCt. Die Formel  $C_{17}H_{19}NO$  verlangt C 80.63 pCt., H 7.51 pCt., N 5.53 pCt. Das salzsaure Salz der hydrirten Base krystallisirt in farblosen Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten und bei  $282^{\circ}$  schmelzen. Das Salz ist leicht in Alkohol und kochendem Wasser löslich; sehr schwer in kaltem Wasser. Die Verbrennungen lieferten folgende Zahlen: C 70.81 pCt., H 6.62 pCt., N 4.70 pCt., Cl 12.11 pCt. Die Formel  $C_{17}H_{19}NO \cdot HCl$  verlangt C 70.46 pCt., H 6.90 pCt., N 4.83 pCt., Cl 12.26 pCt.

Die Lösungen des Salzes geben mit Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure weisse Niederschläge, Jodkalium-Jodquecksilber fällt ölige Tropfen, Kalium-Cadmium und Kaliumwismuthjodid bilden keine Fällung. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung zuerst olivenbraun, dann purpurroth, wobei sich Eisenhydroxyd ausscheidet. Silberlösungen in sauren und alkalischen Lösungen werden beim Kochen reducirt.

Mit Brom giebt das Salicyl- wie das Para-Oxybenzäthylenchinolin je nach der Menge des zugesetzten Broms und der angewandten Lösungsmittel verschiedene Producte, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

### 374. S. Dzierzowski: Zur Kenntniss der aus Phenolen und halogensubstituirtten Fettsäuren erhaltenen Ester und Ketone.

[Aus dem chemischen Laboratorium des kaiserlichen Instituts für experimentelle Medicin zu St. Petersburg.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Im 1893er Jahrgang, Seite 154 und 275 des Journals der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft veröffentlichte ich zwei Arbeiten über die Condensationsproducte der halogensubstituirtten Fettsäuren mit Phenolen und über einige basische Producte, die durch Einwirkung verschiedener Amine auf diese Condensationsproducte entstehen. Aus Brenzcatechin und Chloressigsäure, Bromessigsäure,  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha$ -Brom-Propionsäure und  $\alpha$ -Brombuttersäure erhielt ich bei Anwendung von Phosphoroxychlorid als Condensationsmittel die entsprechenden halogensubstituirtten Ketone des Brenzcatechins; aus Phenol, Hydrochinon und Guajacol werden unter gleichen Bedingungen nicht Ketone, sondern halogensubstituirtte Ester erhalten. Resorcin, mit Phosphoroxychlorid und Chloressigsäure erhitzt, lieferte einen gelbrothen, stark grün fluorescirenden Farbstoff. Aus dem Chloracetobrenzcatechin und dem vom Professor Nencki dargestellten Chloracetopyrogallol habe ich durch Einwirkung von Ammoniak,