

Die Constitution des Phloretins scheint mir aus meinen Resultaten mit ziemlicher Sicherheit hervorzugehen. Dasselbe ist kein oxydarter Körper, wie Schiff annahm, sondern der Phloroglucinester der Phloretinsäure von der Constitution $C_6H_3 \begin{matrix} (OH)_2 \\ \diagdown \\ O \end{matrix} . OC_2H_4 . C_6H_4OH$, eine Auffassung, die mit der Bildung des Triacetylderivats und den Eigenschaften des Phloretins übereinstimmt.

489. Th. Methner: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Chinaldin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung des Hrn. Professor Dr. A. Ladenburg untersuchte ich die Einwirkung von Formaldehyd auf Chinaldin.

Nach vielfachen Versuchen fand ich die folgende Versuchsanordnung als die zweckmässigste zur Darstellung von Chinaldinalkin, $C_9H_6N . CH_2 . CH_2(OH)$: Je 10 g Chinaldin wurden mit 9 g 40 procentiger Formaldehydlösung und 5 g Wasser eingeschmolzen und 8 Stunden im Wasserbade erhitzt. Dann wurde der gelblich oder rosa gefärbte Röhreninhalt schwach salzsauer gemacht und in einen Scheidetrichter gespült, damit hier durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether ein grosser Theil des unveränderten Formaldehyds und etwa vorhandene Schmierer entfernt werden konnten. Dann wurde alkalisch gemacht, die ausgeschiedene Base mit Aether, in dem sie sich nicht leicht löst, mehrmals ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit kohlen-saurem Kali getrocknet und der Aether abdestillirt. Man erhält dann die Base als festen Krystallkuchen und zwar 70—80 pCt. des angewandten Chinaldins.

Bemerken muss ich noch, dass es mir einmal plötzlich nicht gelang, den Inhalt einer grösseren Zahl von Röhren fest werden zu lassen, obgleich ich genau nach der angegebenen Vorschrift gearbeitet hatte. Ich erhielt immer nur einen dicken, zähen Syrup, der selbst nach $2\frac{1}{2}$ monatlichem Stehen über Schwefelsäure im luftleeren Exsiccator nicht fest wurde und auch durch kein anderes Mittel fest zu erhalten war. Spätere, genau nach derselben Vorschrift verarbeitete Röhren ergaben wieder glatt die feste Base.

Die Base ist in kaltem Wasser, trockenem Aether, Benzol und verdünntem Alkohol fast unlöslich. Löslich ist sie in heissem Wasser, feuchtem Aether, heissem Benzol, absolutem Aethyl- und Methylalkohol. Aus Aether krystallisirt sie in weissen bis gelblichen, stark glänzenden Blättchen und Nadelchen, bei langsamem Verdunsten in

dicken, zu Rosetten angeordneten Nadeln; aus Benzol in krystallinischen Warzen. Schmp. 94—95°. Die Bildung vollzieht sich nach der Gleichung: $C_9H_6NCH_3 + HCHO = C_9H_6NCH_2 \cdot CH_2(OH)$.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}ON$.

Procente: C 76.30, H 6.36, N 8.09.

Gef. » » 76.32, » 7.04, » 8.22.

Das salzsaure, brom- und jodwasserstoffsaurer Salz konnten nur als dicke Syrupe erhalten werden, die nicht zur Krystallisation zu bringen waren.

Das Quecksilberdoppelsalz, $[(C_{11}H_{11}ONHCl) 3 Hg Cl_2]$, fällt beim Zusatz von kalter, gesättigter Sublimatlösung zu der kalten, salzsäuren Lösung der Base in weissen Flocken aus. Es ist in kaltem Wasser ziemlich unlöslich, in kochendem löst es sich leicht. Unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisirt, schießt es in feinen, weissen Nadeln an, die bei 135—136° schmelzen.

Analyse: Ber. für $[(C_{11}H_{11}ON \cdot HCl) 3 Hg Cl_2]$.

Procente: C 12.91, H 1.18, Hg 58.68.

Gef. » » 13.03, » 1.25, » 58.78.

Das Golddoppelsalz, $C_{11}H_{11}ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt als Oel, wird jedoch bald krystallinisch fest. Es krystallisirt in breiten, gelben Nadeln bezw. langen, vierseitigen Prismen. Beim Erhitzen wird es roth und schmilzt bei 134—135°.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{11}ONHCl) AuCl_3$.

Procente: C 25.78, H 2.34, Au 38.37.

Gef. » » 25.90, » 2.65, » 38.50.

Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}ONHCl)_2 PtCl_4$, fällt als voluminöser Niederschlag, der in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist. Aus heissem, stark salzsäurehaltigem Wasser, in dem es nicht allzu löslich ist, krystallisirt es in breiten, orangegelben Blättchen. Es schmilzt bei 208—209°, nachdem es bei 200° braun geworden ist.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{11}ON \cdot HCl)_2 PtCl_4$.

Procente: C 34.95, H 3.18, Pt 25.74.

Gef. » » 35.06, » 3.36, » 25.74.

Das Pikrat, $C_{11}H_{11}ONC_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich ölig ab, wenn man zu der alkoholischen Lösung der Base gesättigte Pikrinsäurelösung fügt. Die Oeltropfen verdichten sich alsbald zu feinen, gelben Nadelchen. Aus heissem Wasser — in kaltem ist es sehr schwer löslich — gewinnt man es in charakteristischen, langen, biegsamen, eigenthümlich verfilzten Nadeln von schwefelgelber Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}ON \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Procente: N 13.93.

Gef. » » 14.21.

Abspaltung von Wasser aus dem Alkin:

Vinylchinolin, $C_9H_6NCH:CH_2$.

Es wurden je 5 g Alkin mit 25 ccm einer Mischung von $\frac{2}{3}$ rauchender Salzsäure und $\frac{1}{3}$ Eisessig eingeschmolzen und 5 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Dann wurde der Röhreninhalt alkalisch gemacht und das gebildete Vinylchinolin mit Wasserdämpfen übergetrieben, wodurch es von unverändertem Alkin, das mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, getrennt wurde.

Die Base selbst konnte nicht rein dargestellt werden, da die Rohbase bei dem Versuch, sie bei 10 mm Druck zu destilliren, vollkommen verharzte. In unreinem Zustande stellt sie ein hellgelbes Oel dar, das einen angenehmen, an Chinaldin erinnernden Geruch besitzt und stärker alkalisch ist als das Alkin.

Das salzsaure Salz. Neutralisirt man die Base mit Salzsäure und lässt die Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure stehen, so erhält man das salzsaure Salz als weisse, strahlig-krystallinische Masse, die an der Luft begierig Wasser anzieht und alsbald zerfliesst.

Das Quecksilberdoppelsalz, $(C_{11}H_9NHCl)HgCl_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, weissen Nadeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Es schmilzt bei 151—152° unter Rothwerden.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_9NHCl)HgCl_2$.

Procente: C 28.54, H 2.16, Hg 43.24.

Gef. » » 28.50, » 2.54, » 43.36.

Das Golddoppelsalz, $C_{11}H_9NHCl \cdot AuCl_3$, fällt als dickes Oel, das sich sogleich zu gelben Nadelchen verdichtet. Es zersetzt sich leicht und scheidet Gold ab; es wurde deshalb nur im Exsiccator getrocknet. Es schmilzt bei 152—153° unter Zersetzung, nachdem es sich schon bei 100° verändert hat und bei 113—114° zu einer olivenfarbigen Masse zusammengebacken ist.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_9NHCl)AuCl_3$.

Procente: C 26.71, H 2.02, Au 39.70.

Gef. » » 26.92, » 2.35, » 39.84.

Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_9NHCl)_2PtCl_4$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base ölig aus, krystallisirt aber sofort in langen, prismatischen Nadeln von orangerother Farbe, die in kaltem Wasser fast, in Aether-Alkohol ganz unlöslich sind. Beim Erhitzen wird das Salz bei 182° braun bis schwarz, ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_9NHCl)_2PtCl_4$.

Procente: C 36.70, H 2.78, Pt 27.01

Gef. » » 36.89, » 2.85, » 27.16.

Versuche, das Alkin zu reduciren.

Da die Ladenburg'sche Reductionsmethode mit metallischem Natrium und absolutem Alkohol in der Pyridinreihe so ausgezeichnete Resultate liefert¹⁾, wandte auch ich sie zunächst an, obwohl schon bei der Reduction von Chinolin und Chinaidin beobachtet worden ist, dass diese Methode in der Chinolinreihe keine guten Resultate liefert, dass dagegen Zinn und concentrirte Salzsäure Chinolinderivate gut zu reduciren vermögen.

Reduction mit Natrium und Alkohol.

Je 5 g Alkin wurden in 200 g absolutem Alkohol gelöst und in bekannter Weise mit 11 g Natrium (vierfache theoretische Menge) der Reduction unterworfen. Die Operation dauerte $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde; Ammoniakdämpfe oder sonstige Zersetzungsproducte liessen sich am oberen Kühlerende nicht nachweisen. Nachdem der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, wurde der Alkohol vollständig abdestillirt. Derselbe enthielt keine basischen Substanzen. Aus dem Destillationsrückstande liess sich mit Aether, leichter mit Chloroform, eine Base ausschütteln, die nach Verdunsten des Lösungsmittels einen, dem Ausgangsproduct sehr ähnlichen, jedoch nicht ganz trockenen, sondern etwas schmierigen Krystallkuchen darstellte. Da die hieraus dargestellten Doppelsalze denen des Alkins in Bezug auf Löslichkeit sehr nahe standen, verwandelte ich die reducirte Base in die Nitrosoverbindung, von der ich jedoch nur sehr wenig erhielt. Dieses wenige aber verharzte vollkommen, jedesmal wenn ich aus ihm die secundäre Base regeneriren wollte.

Reduction mit Zinn und Salzsäure.

Zunächst war die Beschaffung geeigneten Zinns schwierig. Das gewöhnliche granulirte Zinn des Laboratoriums löste sich zu langsam, als dass eine energische Reduction erwartet werden durfte; 15 g lösten sich erst nach 12stündigem Erhitzen auf dem Sandbade. Zinndrehspähne erforderten immer noch 2—3 Stunden. Sehr glatt und schnell verläuft dagegen die Reaction bei Anwendung von Zinnfolie. Zur Reduction wurden 10 g Base in etwa 120 g rauchender Salzsäure gelöst und 50 g Zinn zugegeben. Ein Blatt Zinnfolie nach dem anderen — jedes wog 5 g — wurde zusammengeknittert, ein Würstchen von etwa 10 cm Länge daraus hergestellt und in die salzsaure Lösung, die allmählich auf dem Wasserbade erwärmt wurde, geworfen. In $\frac{1}{2}$ Stunde waren 10 Blatt gelöst.

Nun wurde die überschüssige Salzsäure verdampft, der Rückstand mit viel Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt; diese Operation muss oft wiederholt werden, ehe alles Zinn

¹⁾ Diese Berichte 27, 78.

aus der Lösung entfernt ist. Das zinnfreie Reductionsproduct wurde eingedampft, jedoch gelang es nicht, das salzsaure Salz zum Krystallisiren zu bringen. Platinchlorid und Quecksilberchlorid fällten Doppelsalze, die jedoch weder einen glatten Schmelzpunkt zeigten, noch stimmende Analysen ergaben. Die Resultate der letzteren standen zwischen den für das Alkin und für Tetrahydrochinaldin erforderlichen, und die weitere Untersuchung zeigte, dass in der That eine Mischung beider Basen vorlag; eine glatte Reduction des Alkins war nicht eingetreten.

Um die Basen selbst darzustellen, versetzte ich das salzsaure Salz mit Kalilauge. Die Flüssigkeit trübte sich, ein gelbliches Oel schied sich ab, färbte sich jedoch grünlich und wurde in kurzer Zeit tief dunkelblau. Diese blauen Tropfen lösten sich in Aether nicht, dagegen wurden sie in kurzer Zeit fest. Leider war es nicht möglich, daraus eine Substanz mit einheitlichem Schmelzpunkt zu isoliren.

Versetzte ich das Reductionsproduct vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff mit Kalilauge, so schied sich ein gelbliches Oel ab, das an der Luft beständig war. Durch Wasserdämpfe liess sich daraus eine Base abtreiben, die als Tetrahydrochinaldin charakterisirt wurde.

Analyse des Platinsalzes: Ber. für $C_9H_{10}NCH_3HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 27.61.

Gef. » » 27.53.

Der Destillationsrückstand enthielt ebenfalls eine, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Base, welche keine Nitrosoverbindung lieferte, also keine secundäre Base war. Sie liess sich mit Aether und Chloroform ausschütteln und wurde nach Verdampfen des Lösungsmittels fest. Base sowohl wie Quecksilber- und Platindoppelsalz erwiesen sich als identisch mit dem zur Reduction verwandten Alkin. Die Analyse des Platinsalzes bestätigte dies.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{11}ONHCl)_2PtCl_4$.

Procente: C 34.95, H 3.18, Pt 25.74.

Gef. » » 35.02, » 3.35, » 25.59.

Eine Reduction des Chinaldylalkins ist also nicht möglich gewesen.