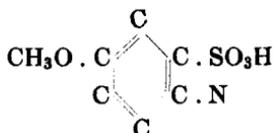


den interessanten Gesetzmässigkeiten, welche Marckwald¹⁾ über die Ringschliessung bei den Synthesen von Chinolinderivaten nach den Methoden von Skraup, sowie von Doebner und v. Miller beobachtet hat, würde sich dann erklären, dass eine derartige Sulfosäure, die den Atomcomplex



enthält, nicht mehr zur Schliessung eines Pyridinringes befähigt ist.

Wie aus der folgenden Mittheilung hervorgeht, ist es Hrn. Dr. Jaeglé gelungen, das gewünschte γ -Phenyl-*p*-methoxychinaldin auf einem anderen Wege darzustellen.

214. W. Koenigs und Georg Jaeglé: Ueber γ -Phenyl-*p*-Methoxy-Chinaldin und eine neue Bildungsweise der γ -Phenyl-chinaldinsäure.

[Aus dem chem. Laborat. der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 2. Mai.)

Das dem Chinin nahestehende Apochinin habe ich als ein Derivat des γ -Phenyl-*p*-Oxychinolins, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_9\text{H}_6(\text{OH})\text{N}$, erkannt. Vergebens versuchten Hr. Meimberg und ich das *p*-Anisidid des Benzoylacetons in γ -Phenyl-*p*-Methoxychinaldin überzuführen, welches dann zur Gewinnung des γ -Phenyl-*p*-Oxychinolins dienen sollte. Die Darstellung der letztgenannten Verbindung aus dem γ -Phenyl-*p*-Amidochinolin²⁾ liess sich wegen der schlechten Ausbeute, in welcher diese Verbindung aus dem γ -Phenyl-*p*-Nitrosotetrahydrochinolin entsteht, nicht durchführen.

Die Synthese des γ -Phenyl-*p*-Methoxychinaldins gelang schliesslich nach der älteren Methode zur Darstellung des γ -Phenylchinaldins, welche C. Beyer³⁾ angegeben hat.

In eine Mischung von 50 g Acetophenon und 29 g Paraldehyd wird unter Kühlen mit kaltem Wasser gasförmige Salzsäure eingeleitet. Man lässt das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur zwei Tage stehen und leitet dann in das dunkel und zähflüssig gewordene Product unter Kühlen nochmals Salzsäure-Gas ein. Hierauf lässt man die Flüssigkeit langsam einfließen in eine Mischung von 56 g *p*-Anisidin,

¹⁾ Marckwald, Ann. d. Chem. 274, 331 und 279, 1.

²⁾ vergl. die vorhergehende Mittheilung.

³⁾ Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) 33, 420.

21 g Nitrobenzol und 33 g concentrirte Salzsäure unter tüchtigem Umschütteln. Ist Alles eingetragen, so erwärmt man das Gemenge vier Stunden lang im Wasserbad am Rückflusskühler. Das mit Wasser verdünnte Reactionsproduct wird durch Filtriren und Ausäthern von Nitrobenzol und nicht basischen Producten befreit, darauf alkalisch gemacht, die Basen in Aether aufgenommen und das nach Verjagen des Aethers zurückbleibende Basengemisch so lange mit Wasserdampf destillirt, bis eine Probe des Destillats mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure keine Violetfärbung sowie Chinongeruch mehr hervorruft, bis also alles unveränderte *p*-Anisidin überdestillirt ist. Der Destillations-Rückstand wird angesäuert, durch Behandlung mit Natriumnitrit und Ausäthern von secundären Basen (resp. Nitrosaminen) befreit. Aus der sauren Flüssigkeit wird die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt, in Aether aufgenommen und nach Verjagen des Aethers mittels überhitzten Wasserdampfs bei 160° überdestillirt, wobei das gebildete γ -Phenyl-*p*-Methoxychinaldin langsam übergeht. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren seines salzsauren Salzes aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Die freie Base krystallisirt aus Benzol in schönen dicken Tafeln vom Schmelzpunkt 76°. Zur Analyse wurde dieselbe nochmals aus Aether umkrystallisirt und im Vacuum-Exsiccator getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}NO$.

Procente: C 81.93, H 6.02, N 5.62.

Gef. » » 81.7, » 6.39, » 5.79.

Das γ -Phenyl-*p*-Methoxychinaldin ist leicht löslich in den gewöhnlichen Solventien ausser in Wasser. Die Ausbeute ist keineswegs glänzend, aus 50 g Acetophenon wurden etwa 9—10 g rohes salzsaures Salz erhalten.

Die Salze sind meist in Wasser ziemlich leicht löslich. Die verdünnten Lösungen derselben zeigen eine schön blaue Fluorescenz, ähnlich der des Chinins, wie dies ja bekanntlich auch die *p*-Methoxyderivate des Chinolins und Chinaldins thun. Das Hydrochlorat schmilzt bei 205.5°, das Sulfat bei 201°, das Nitrat, schöne Nadelchen, bei 169—170° unter Zersetzung, das Pikrat, welches aus Alkohol in sehr schönen kleinen gelben Kryställchen erhalten wird und in Wasser sehr schwer löslich ist, unscharf bei 185—190°. Das Platindoppelsalz, schöne goldgelbe Blättchen aus verdünnter Salzsäure, in welcher es in der Kälte sehr schwer löslich ist, schmilzt bei 232—234° unter Zersetzung. Das bei 120° getrocknete Salz hinterliess 21.26 pCt. Pt (ber. für $(C_{17}H_{15}NO, HCl)_2PtCl_4$ 21.43 pCt. Pt).

Durch Oxydation des Phtalons oder der Benzylidenverbindung des Phenylmethoxychinaldins würde man voraussichtlich zur entsprechenden Chinaldinsäure und durch Erhitzen der letzteren über den Schmelzpunkt zum γ -Phenyl-*p*-Methoxychinolin gelangen können.

Bei längerem Kochen mit 7—8 Theilen concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) spaltet das γ -Phenyl-*p*-Methoxychinaldin Brommethyl ab und geht fast quantitativ über in die *p*-Oxyverbindung. Dieselbe wird durch Lösen in Natronlauge, Fälln mit Kohlensäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das γ -Phenyl-*p*-Oxychinaldin schmilzt bei 248°; zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}NO$.

Procente: C 81.70, H 5.53.

Gef. » » 81.78, » 5.96

Leicht löslich in überschüssiger Natronlauge. Das bromwasserstoffsäure Salz schöne Nadeln, salzsaures Salz gelbliche Nadeln, ziemlich leicht löslich, Sulfat schöne schwach gelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, schmilzt gegen 250° unter Zersetzung. Das Pikrat dunkelgelbe glänzende Nadeln, in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich.

Das Platindoppelsalz, prächtige goldgelbe Blättchen, schmilzt unscharf bei 196—200° unter Zersetzung, schwer löslich in Wasser und in Salzsäure, enthält 2 Mol. Wasser, die erst nach längerem Erwärmen auf 140—150° entweichen.

Analyse: Ber. für $(C_{16}H_{13}NO, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 3.93, Pt 21.24.

Gef. » » 3.49, » 20.99.

Zur Gewinnung des γ -Phenylchinolins und seiner Derivate ist man nach den verschiedenen bisher bekannten Methoden immer gezwungen, zunächst das höhere Homologe, das γ -Phenylchinaldin resp. Substitutionsproducte desselben darzustellen, das in der α -Stellung befindliche Methyl zur Carboxylgruppe zu oxydiren und dann durch Erhitzen der so gewonnenen Säure über ihren Schmelzpunkt die Kohlensäure abzuspalten. Da nun die Oxydation des Methyls durchaus nicht leicht erfolgt und man den Umweg über das Condensationsproduct des betreffenden Chinaldins mit Phtalsäureanhydrid oder Benzaldehyd machen muss, so ist die Darstellung der Phenylchinolinderivate immerhin bedeutend umständlicher als die der entsprechenden Chinaldinderivate.

Vergebens haben schon L. Claisen und L. Fischer¹⁾ versucht, ausgehend vom Anilid des Benzoylacetaldehyds, der sich ja nach Claisen's eleganter Methode leicht aus Acetophenon und Ameisensäureäther mittels Natriumäthylat darstellen lässt, durch Behandlung mit Schwefelsäure oder sonstigen wasserentziehenden Mitteln direct zum γ -Phenylchinolin zu gelangen. Dieses negative Resultat ist vielleicht in der leichten Spaltbarkeit des Benzoylacetaldehyds begründet, vielleicht aber auch dem Umstande zuzuschreiben, dass demselben nicht Formel I,

¹⁾ Diese Berichte 20, 2193, 21, 1135.

sondern die schon von Claisen in Betracht gezogene Formel II zukommt, dass der Benzoylacetaldehyd ebenso wenig wie der Formylcampher ¹⁾, Formylessigäther ²⁾ u. s. w. die Formylgruppe .CHO, sondern die Oxymethylengruppe :CHOH enthält:



Claisen ³⁾ und L. Fischer führen zu Gunsten der Formel II schon an, dass der Benzoylacetaldehyd nicht nur mit primären Aminen, z. B. Anilin, sondern auch mit secundären Basen, wie z. B. Methyl- und Benzylanilin, in durchaus analoger Weise unter Abspaltung von einem Molekül Wasser zusammentritt.

Es ist uns nun gelungen, die γ -Phenylchinaldinsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{COH}$, direct zu gewinnen, indem wir die Benzoylacrylsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche von Pechmann ⁴⁾ zuerst durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol und Maleinsäureanhydrid dargestellt hat, mit Anilin, Nitrobenzol und Salzsäure erhitzten. Indessen lässt die Ausbeute soviel zu wünschen übrig, dass dieses Verfahren gegenüber dem alten keinen Fortschritt bedeutet. Im günstigsten Fall erhielten wir nach der folgenden Vorschrift 15—20 pCt. der angewandten Benzoylacrylsäure an Phenylchinaldinsäure.

In eine Lösung der Benzoylacrylsäure in 5 Theilen concentrirter Salzsäure wird unter Erwärmen auf dem Wasserbad zwei Stunden lang ein langsamer Strom von Salzsäuregas eingeleitet, das Gemisch dann einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, hierauf nochmals kurze Zeit Chlorwasserstoff eingeleitet und dann eine der angewandten Benzoylacrylsäure gleiche Menge Anilin, in concentrirter Salzsäure gelöst, sowie die halbe Menge Nitrobenzol hinzugegeben. Dieses Gemisch wird ca. 10 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, darauf mit Wasser verdünnt, vom ausgeschiedenen Oel (Nitrobenzol u. s. w.) abfiltrirt, mit Aether ausgeschüttelt, mit einem Ueberschuss von Natronlauge versetzt, das Anilin, Acetophenon u. s. w. durch Destillation mit Wasserdampf entfernt und die gebildete Phenylchinaldinsäure in Form ihres Natronsalzes abgeschieden, welches in überschüssiger Alkalilauge schwer löslich ist.

Die aus Alkohol umkrystallisirte Säure zeigte nahezu den richtigen Schmp. 169° (statt 171°). Ihr Platindoppelsalz, schöne gelbe, ziemlich leicht lösliche Nadeln, schmolz gleichzeitig mit dem Salz der nach der Methode von Koenigs und Nef ⁵⁾ dargestellten Phenylchinaldinsäure bei 233—234° unter Zersetzung. Zu weiterer Identificirung wurde unsere Säure auf 180—190° erhitzt; es entwich Kohlen-

¹⁾ Claisen, Sitzungsberichte d. math.-phys. Klasse d. k. bayr. Akad. d. Wissensch. 1890, 445; ferner Claisen, diese Berichte 25, 1776.

²⁾ von Pechmann, diese Berichte 25, 1040.

³⁾ Diese Berichte 20, 2193; 21, 1135.

⁴⁾ Diese Berichte 15, 885.

⁵⁾ Diese Berichte 19, 2427.

säure und das Platinsalz der gebildeten Base, schöne gelbe, schwer lösliche Kryställchen, zeigte den Schmp. 244° und den Platingehalt der γ -Phenylchinolinverbindung.

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{11}N, HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 23.72.

Gef. » » 23.81.

215. C. J. Lintner und E. Kröber: Zur Kenntniss der Hefeglycase.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Emil Fischer¹⁾ hat bekanntlich gezeigt, dass Maltose durch Hefeauszug in Glycose gespalten werden kann. Die gleiche Beobachtung hat der Eine²⁾ von uns schon früher gelegentlich von Versuchen über die Vergährbarkeit der Isomaltose gemacht und dann später anknüpfend an dieselben die Ansicht³⁾ ausgesprochen, dass das Maltose spaltende Enzym nicht identisch sei mit Invertin, sondern möglicherweise der Glycase näher stehe. In ähnlicher Weise, jedoch bestimmter, insofern er das fragliche Enzym mit der Glycase idendificirte, sprach sich Röhmann⁴⁾ aus. Emil Fischer, der schon in seiner ersten Mittheilung die Möglichkeit einer Verschiedenheit des maltosespaltenden Enzyms und des Invertins ins Auge gefasst hat, weist eine solche in der zweiten Mittheilung⁵⁾ bestimmt nach. Den Hauptbeweis dafür erblickt er in dem Umstande, dass beim Auslaugen der frischen Hefe mit Wasser nur das Enzym in Lösung geht, welches den Rohrzucker spaltet, das Invertin. Die Annahme Röhmann's, dass das maltosespaltende Enzym mit der im Mais enthaltenen Glycase identisch ist, bezeichnet er als verfrüht. Zur Unterscheidung des ersteren Enzymes von anderen »glycasischen« schlägt er die Bezeichnung »Hefeglycase« vor. Die unten mitgetheilten Versuche zeigen nun, dass in der Hefeglycase thatsächlich ein von der Maisglycase und dem Invertin verschiedenes Enzym vorliegt; denn während nach Kjeldahl⁶⁾ für das Invertin das Temperaturoptimum bei 52—53° und für Glycase nach Geduld⁷⁾ bei 57—60° liegt, ergab sich für das Maltose invertirende Enzym, dass sein Optimum weit niedriger, bei etwa 40° liegt. Dass bei einer

¹⁾ Diese Berichte 27, 2988.

²⁾ Z. f. ges. Brauwesen 1892, 106.

³⁾ ebenda 1894, 414.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 3479.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 3251.

⁶⁾ Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 3, 1881 186; Z. f. ges. Brauw. 1881, 457.

⁷⁾ Nach »Distillerie Française«, Wochenschrift f. Brauerei 1891, 545; vgl. auch Z. f. ges. Brauw. 1892, 123.