

welche durch ihren Schmelzpunkt sowie durch den Schmelzpunkt des Jodcadmium- und des Platin-Doppelsalzes identificirt wurde. Das Letztere wurde auch noch analysirt.

0.3040 g Sbst.: 0.0727 g Pt.

(C₁₃H₁₅ON)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 23.96. Gef. Pt 23.91.

Demnach war das Methylol- α -Aethyl- β -Methylchinolin bei andauerndem weiteren Erhitzen mit concentrirter Formaldehyd-Lösung im Wasserbade unverändert geblieben.

Zum Schluss seien noch einige Versuche erwähnt, das β -Methylchinolin mit Aldehyden zu condensiren, welche indessen negativ ausfielen. Wir erhielten das β -Methylchinolin in befriedigender Ausbeute durch zwanzigstündiges Stehenlassen von *o*-Amidobenzaldehyd mit Propionaldehyd und einprocentiger Kalilauge. Die durch das Pikrat gereinigte Base erhitzen wir 10 Stunden mit überschüssiger vierzigprocentiger Formaldehyd-Lösung auf 130°; eine andere Probe erwärmen wir mit der äquimolekularen Menge Chloral 18 Stunden im Wasserbade und eine dritte Probe mit Benzaldehyd und Chlorzink 10 Stunden auf 200°. In keinem Falle liess sich die Bildung eines Condensationsproductes nachweisen, und immer konnte die Hauptmenge des β -Methylchinolins unverändert wiedergewonnen werden. Das β -Methylchinolin zeigt also den Aldehyden gegenüber dieselbe Indifferenz wie das β -Picolin.

**640. Wilhelm Koenigs und Ferdinand Stockhausen:
Ueber Condensation von β -Methylchinaldin und von Chinaldin- β -Carbonsäure mit Formaldehyd.**

(Eingegangen am 11. December 1901.)

Das zu diesen Versuchen nöthige β -Methylchinaldin¹⁾ und die Chinaldin- β -Carbonsäure²⁾ stellten wir nach dem eleganten Verfahren von Friedländer dar, indem wir *o*-Amidobenzaldehyd mit Aethylmethylketon resp. Acetessigester durch Zusatz von verdünntem Alkali condensirten. Den als Ausgangspunkt dienenden *o*-Amidobenzaldehyd gewannen wir aus *o*-Nitrobenzyl-Sulfanilsäure, welche die Direction der Farbwerke Höchst uns in liberalster Weise zur Verfügung stellte.

¹⁾ Friedländer und Eliasberg, diese Berichte 25, 1754 [1892].

²⁾ Friedländer und Göhring, diese Berichte 16, 1836 [1883]; vergl. auch Hantzsch, diese Berichte 19, 37 [1886].



2 g des schön krystallisirenden α - β -Dimethylchinolins (β -Methylchinaldins) vom Schmp. 67° wurden mit 10 ccm 40-procentiger wässriger Formaldehydlösung 45 Stunden im Einschmelzrohr im kochenden Wasserbade erhitzt. Die im Rohr enthaltene klare Lösung wurde in eine Schale gespült und auf dem Wasserbade 2—3 Mal nach jedesmaligem vorherigem Auffüllen mit Wasser eingedampft, wässriges Ammoniak hinzugefügt, nochmals zur Trockne gedampft und das beim Erkalten krystallinisch erstarrende gelbliche Oel aus heissem Wasser umkrystallisirt. Bei langsamem Erkalten schied sich das Condensationsproduct in schönen, langen, farblosen, wasserhellen Nadeln, bei gestörter Krystallisation in weissen Blättchen aus; die Ausbeute betrug 2.1 g. Das Dimethylol- β -Methylchinaldin schmilzt lufttrocken bei 85 — 86° und enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches bei vorsichtigem Erhitzen auf 70° und schliesslich auf 90 — 95° entweicht.

0.1990 g Sbst. verloren 0.0154 g an Gewicht oder 7.74 pCt., für 1 Mol. Krystallwasser berechnen sich 7.66 pCt.

Nach dem Trocknen schmilzt die wasserfreie Substanz bei 106 — 108° . Bei höherer Temperatur scheint dieselbe etwas flüchtig zu sein. Zur Analyse wurde die zwei Mal aus Wasser umkrystallisirte Substanz in reinem Essigester gelöst, durch Ligroïn gefällt und dann zunächst bei 70 — 72° , schliesslich bei 90 — 95° getrocknet.

0.1690 g Sbst.: 0.4465 g CO_2 , 0.1090 g H_2O . — 0.1860 g Sbst.: 10.7 ccm N (11.5° , 713 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 71.89, H 6.91, N 6.45.

Gef. » 72.05, » 7.17, » 6.41.

Demnach liegt ein Condensationsproduct von 2 Molekülen Formaldehyd mit 1 Molekül β -Methylchinaldin vor, also ein Dimethylol- β -methylchinaldin. Erhitzt man diese Base im trocknen Reagirrohr, so entweicht zunächst Wasser, die Base schmilzt und riecht bei stärkerem Erhitzen intensiv nach Formaldehyd. Sie wird von Wasser und Benzol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht aufgenommen. In Sprit, absolutem Alkohol, Chloroform und Essigester ist sie leicht löslich, in Aether und namentlich in Ligroïn nur schwer löslich; sie krystallisirt aus heissem Ligroïn beim Erkalten.

Das Platinsalz krystallisirt aus mässig concentrirter Lösung nach einiger Zeit in kleinen, gelben Nadelchen, die schwer löslich sind in kaltem Wasser und in Alkohol, und die unter vorheriger Dunkelfärbung und unter Zersetzung gegen 193° schmelzen. Das Salz erwies sich beim Trocknen bei 130° als krystallwasserfrei.

0.2088 g Sbst.: 0.0488 g Pt.

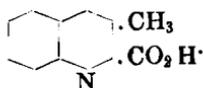
$(C_{13}H_{15}O_2N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.09. Gef. Pt 23.37.

Das salzsaure Salz des Dimethylol- β -methylchinaldins krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln, ist in Wasser sehr leicht löslich, bedeutend schwerer in Sprit, aus welchem es auf Zusatz von Aether krystallinisch ausfällt. Diese Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 200—201°.

In der wässrigen oder verdünnt-salzsaurer Lösung des Hydrochlorats erzeugt Goldchlorid zunächst eine milchig weisse Trübung, nach längerem Stehen scheiden sich gelbe Nadeln ab vom Schmelzpunkt 145°.

Das salzsaure Cadmiumchlorid-Doppelsalz stellt kleine, weisse Nadeln dar, die bei 207—209° unter Zersetzung schmelzen. Chlorzink rief in der verdünnten salzsaurer Lösung keine Fällung hervor, Sublimat erst nach langem Stehen eine Abscheidung kleiner weisser Nadeln vom Schmp. 136°. Zusatz von einprocentiger wässriger Pikrinsäure-Lösung ruft in der wässrigen Lösung der Base zunächst eine Trübung hervor, und nach kurzer Zeit scheidet sich beim Erkalten das Pikrat in langen, gelben, seidenartig glänzenden Nadeln vom Schmp. 170° ab.

0.2 g des Dimethylol- β -Methylchinaldins wurden mit 3 ccm reiner Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) im Wasserbade erwärmt, bis eine Probe mit überschüssigem Ammoniak keine Trübung mehr gab, was nach etwa zehnstündigem Erwärmen der Fall war. Die Lösung wurde darauf in einem Schälchen auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in ca. 7 ccm Wasser heiss gelöst, von wenig Ungelöstem abfiltrirt und das Filtrat mit Kupferacetat versetzt. Sofort fiel ein sehr voluminöser, grünlich gefärbter Niederschlag aus, der bei kurzem Erwärmen im Wasserbade dichter wurde. Dieses Kupfersalz wurde abgesaugt, gut ausgewaschen, in viel Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und darauf heiss filtrirt. Aus dem eingengten Filtrat krystallisirte beim Erkalten eine noch stark dunkel gefärbte Säure aus, welche, durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle entfärbt, bei 144° unter Kohlensäureentwicklung schmolz. Das Oxydationsproduct zeigt also in seinem Verhalten völlige Uebereinstimmung mit der β -Methylchinaldinsäure, für welche Doebner und von Miller¹⁾ den Schmp. 144° angeben

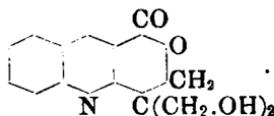


¹⁾ Diese Berichte 18, 1640 (1885).

Der Eintritt der zwei Methylolgruppen ist somit lediglich in die α -Methylgruppe erfolgt.

Bei einem Versuch, das krystallinische Dimethylol- β -Methylchinaldin (1 g) durch 45-stündiges Erhitzen mit 5 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung im Wasserbade noch weiter zu condensiren, wurde nichts Krystallinisches, ausser reichlichen Mengen unveränderten Ausgangsmaterials, erhalten. Dasselbe wurde durch den Schmelzpunkt $85-86^\circ$ des aus heissem Wasser umkrystallisirten Hydrats und durch den Schmelzpunkt $170-171^\circ$ des Pikrats identificirt.

Lacton der Trimethylol-Chinaldin- β -carbonsäure,



Die Chinaldin- β -Carbonsäure gewannen wir in vorzüglicher Ausbeute nach dem Verfahren von Friedländer und Göhring (l. c.). Da die Säure in Formaldehydlösung bedeutend schwerer löslich ist, als die bisher in dieser Richtung untersuchten Substanzen, so erhitzen wir je 1.7 g derselben mit 17 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung im Einschmelzrohr 96 Stunden im kochenden Wasserbade. Erst nach so langem Erwärmen war alles gelöst zu einer klaren, braunen Flüssigkeit. Der Rohrinhalt wurde in das mehrfache Volumen Wasser gegossen, wodurch eine weisse, milchige Trübung hervorgerufen wurde, dann zur Entfernung von Säure mit überschüssigem Natrium-Bicarbonat versetzt und mit Essigester ausgeschüttelt, welcher das entstandene Condensationsproduct leicht aufnimmt. Der Essigesterlösung wurde durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure die Base entzogen, welche durch Bicarbonat wieder in Freiheit gesetzt und mit frischem Essigester extrahirt wurde. Die Essigesterlösung wurde mit wasserfreiem Glaubersalz getrocknet, der Essigester abdestillirt und der noch bräunlich gefärbte Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Es wurden so glänzende, weisse Nadeln erhalten vom Schmp. $167-168^\circ$. Die Ausbeute an diesem reinen Condensationsproduct betrug 55 pCt. von der angewandten Chinaldin- β -carbonsäure. Das Verhalten sowohl wie die Analysen weisen darauf hin, dass hier das Lacton der Trimethylol-chinaldin- β -carbonsäure vorliegt.

Durch 60-stündiges Erhitzen von 1 g des aus verdünntem Spirit umkrystallisirten reinen Aethylesters der Chinaldin- β -carbonsäure vom Schmp. 71° mit 10 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung hatte sich dasselbe Trimethylollacton gebildet in beträchtlicher Menge (0.4 g).

Dasselbe enthält ein Molekül Krystallwasser, welches bei langsam bis 95° gesteigerter Temperatur fortging. Erhitzt man höher im Toluolbad auf 105°, so erfolgt immer noch langsame Gewichtsabnahme, ohne dass das Aussehen oder der Schmelzpunkt der Substanz sich änderten, indem offenbar die Substanz sich langsam verflüchtigt.

0.2171 g Substanz im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz bei 95° getrocknet, hatte an Gewicht verloren 0.0137 g = 6.31 pCt., während sich für 1 Molekül Wasser ein Verlust von 6.49 pCt. berechnet. Zur Analyse wurde die Substanz im Toluolbad bei 105° getrocknet.

0.1872 g Sbst.: 0.4458 g CO₂, 0.0930 g H₂O. — 0.1930 g Sbst.: 0.4570 g CO₂, 0.0907 g H₂O. — 0.1552 g Sbst.: 7.2 ccm N (14°, 725.2 mm).

C₁₄H₁₃O₄N. Ber. C 64.86, H 5.02, N 5.40.

Gef. » 64.95, 64.58. » 5.52, 5.22, » 5.20.

Das schwer lösliche Platinsalz scheidet sich aus der heissen, stark verdünnten, salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid beim Erkalten in rothen Nadeln, Tafeln oder Blättchen aus. Dasselbe färbt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen von 180° an allmählich dunkler, sintert bei 210—214° stark zusammen und schmilzt bei 216—217° unter Schwarzfärbung und lebhafter Gasentwicklung. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die im Toluolbade bei 105° noch nicht entweichen. Bei höherer Temperatur — 125—130° — tritt zwar Gewichtsverlust ein, gleichzeitig aber erfolgt Braunfärbung und offenbar Zersetzung, sodass sich der Krystallwassergehalt des Salzes durch Bestimmung des Gewichtsverlustes nicht ermitteln liess.

Wir haben daher, ausser der Platinbestimmung, eine Elementaranalyse für erforderlich erachtet, welche mittels Bleichromat und vorgelegter Kupfer- und Silber-Spirale ausgeführt wurde. Die folgenden Analysen wurden mit toluolbadtrockner (bei 105°) Substanz ausgeführt.

0.2010 g Sbst.: 0.0410 g Pt. — 0.1767 g Sbst. (dieselbe Darstellung): 0.0360 g Pt. — 0.2029 g Sbst. (neue Darstellung): 0.2615 g CO₂, 0.0634 g H₂O. — 0.2184 g Sbst. (dritte Darstellung): 0.2790 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.1597 g (dieselbe Darstellung): 0.0324 g Pt.

(C₁₄H₁₃O₄N)₂H₂PtCl₆ + 2 H₂O.

Ber. Pt 20.21, C 34.86, H 3.32.

Gef. » 20.39, 20.37, 20.29, » 35.15, 34.84, » 3.47, 3.46.

Das Golddoppelsalz krystallisirt aus heisser, verdünnter, salzsaurer Lösung bei langsamem Erkalten in langen, goldgelben, dünnen Nadeln aus. Dasselbe sintert oberhalb 200° und schmilzt bei 209—210° unter Gasentwicklung. Es erwies sich als krystallwasserfrei, da das lufttrockne Salz beim Trocknen bei 105° nichts an Gewicht verlor.

0.2234 g Goldsalz: 0.0732 g Au.

Ber. Au 32.91. Gef. Au 32.77.

Das salzsaure Salz des Lactons neigt zur Bildung übersättigter Lösungen. Aus nicht zu verdünnten Lösungen krystallisirt es in langen, feinen, verfilzten, weissen Nadeln, die bei 189—191° unter Zersetzung (Gasentwicklung) und unter vorherigem Sintern schmelzen. In Spirit ist das Salz beim Erwärmen leicht löslich; es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in langen, weissen Nadeln wieder aus, ohne dass der Schmelzpunkt verändert wird.

Auf Zusatz von wässriger 1-procentiger Pikrinsäurelösung zu einer coucentrirten, heissen, wässrigen Lösung des Lactons krystallisirt nach dem Erkalten nach einiger Zeit das Pikrat in kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen; aus verdünnteren Lösungen krystallisiren erst nach ein- bis zwei-tägigem Stehen lange, feine, zu Büscheln vereinigte, gelbe, glänzende Nadeln. Schmp. 142—143° unter starkem vorherigem Sintern und Erweichen.

Die Lösung des Lactons in Wasser, in welchem es in der Kälte übrigens schwer löslich ist, reagirt neutral auf Lakmus-Papier. Beim Erhitzen im trocknen Reagirrohr schmilzt das Lacton zusammen und entwickelt den stechenden Geruch des Formaldehyds, wie dies die meisten Polymethylolverbindungen der Chinolin- und Pyridin-Reihe thun.

Durch Oxydation mit Salpetersäure konnten wir aus dem Lacton die Acridinsäure von Graebe und Caro¹⁾ gewinnen, welche durch ihr Verhalten, namentlich durch die unter Abspaltung von Kohlensäure bei 125—130° erfolgende Ueberführung in die Chinolin- β -Carbonsäure, identificirt wurde. Die von uns so erhaltene Monocarbonsäure zeigte in ihrem Schmelzpunkt 272°, sowie in dem des Pikrats (216°) völlige Uebereinstimmung mit der von Riedel²⁾ beschriebenen Säure.

Die Verbindung $C_{14}H_{13}O_4N$ wird weder von Natriumbicarbonat, noch von kalter Sodalösung in merklicher Menge aufgenommen. Aus kochender Sodalösung krystallisirt nach dem Erkalten die Verbindung unverändert wieder aus. Dagegen löst sich die Substanz sehr leicht in kalter, überschüssiger Natronlauge und in Barytwasser auf. Aus der Lösung in überschüssiger, kalter Natronlauge liess sich durch Ausschütteln mit Chloroform nichts extrahiren — ein Beweis dafür, dass die ursprüngliche Verbindung in dieser Lösung nicht mehr vorhanden sein konnte, da dieselbe sonst sehr leicht in Chloroform geht. Durch die Einwirkung der überschüssigen, kalten Natronlauge ist also offenbar eine Aufspaltung des Lactons zur Trimethylol-Chinaldin- β -Carbonsäure erfolgt. Indessen gelang es uns nicht, ein Salz dieser Säure darzustellen. Schon bei längerem Einleiten von Kohlensäure in die Lösung der Verbindung $C_{14}H_{13}O_4N$ in überschüssiger Natron-

¹⁾ Diese Berichte 13, 100 [1880].

²⁾ Diese Berichte 16, 1614 [1883]; vergl. auch Graebe und Caro (l. c.).

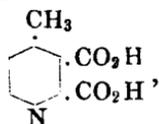
lauge oder in Barytwasser wird dieselbe regenerirt, findet also Rückbildung des Lactons aus der Oxysäure statt.

Zur Prüfung, ob das Lacton $C_{14}H_{13}O_4N$ vielleicht Formaldehyd in krystallwasserähnlicher Bindung enthält, wurde dasselbe in heissem Wasser gelöst und ein Theil dieser Lösung mit essigsaurer Phenylhydrazinlösung, ein anderer Theil mit salzsaurer Phloroglucinlösung¹⁾ längere Zeit im Wasserbade erwärmt. In keinem Falle trat eine Trübung oder gar eine Fällung ein, nach Zusatz des Phloroglucin-Reagens hatte die Flüssigkeit eine goldgelbe Farbe angenommen, blieb aber klar. Hiernach darf man aber wohl annehmen, dass in der Verbindung $C_{14}H_{13}O_4N$ die Formaldehydgruppen chemisch gebunden sind, und dass dieselbe in der That das Lacton der Trimethylol-Chinaldin- β -Carbonsäure ist.

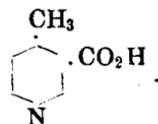
641. Wilhelm Koenigs: Ueber Condensationsproducte der Homonicotinsäure (γ -Methylnicotinsäure) mit Formaldehyd und mit Acetaldehyd.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 11. December 1901).

Ein Theil der zur Gewinnung der Homonicotinsäure dienenden Lepidinsäure wurde nach dem Verfahren der HHrn. Dr. Besthorn und Dr. Byvanck²⁾ dargestellt aus dem durch Condensation von *m*-Phenylendiamin mit Acetessigester erhaltenen *Bz*-Amido- α -Oxy-lepidin. Eine stattliche Menge dieses Lepidinderivates stellte mir die Direction der Farbwerke Höchst zur Verfügung, wofür ich derselben auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank abstatte. Die Hauptmenge der Lepidinsäure wurde durch Oxydation des Lepidins mit Permanganat gewonnen, weil dieses Verfahren rascher zum Ziele führt. Bei längerem Kochen mit Eisessig spaltet bekanntlich³⁾ die Lepidinsäure ein Molekül Kohlensäure aus der α -ständigen Carboxylgruppe ab und geht über in die Homonicotinsäure⁴⁾.



Lepidinsäure



Homonicotinsäure

¹⁾ Vergl. Tollens, Ann. d. Chem. 299, 317.

²⁾ Besthorn und Byvanck, diese Berichte 31, 796 [1898].

³⁾ Hoogewerff und van Dorp, Recueil 2, 21.

⁴⁾ Da der Ausdruck Homonicotinsäure verschiedene Isomere bedeuten kann, so möchte ich auf den Rath von Hrn. Geheimrath von Baeyer hin den eindeutigen Namen γ -Methylnicotinsäure vorschlagen.