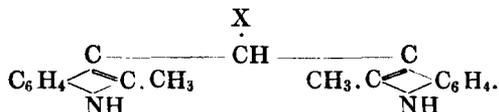


weit leichter erfolgen als bei den gewöhnlichen tertiären, aromatischen Basen. Die Ausbeuten sind fast stets quantitativ und die erhaltenen neuen Körper meist prachtvoll krystallisirt.

Wie schon Fischer zeigte¹⁾, condensiren stets 2 Mol. α -Methylindol mit 1 Mol. Aldehyd; die Wasserstoffe der Methingruppe beider Indolringe treten demnach mit dem Sauerstoff des Aldehyds zusammen, sodass diesen Körpern wohl die schon von Fischer aufgestellte Constitutionsformel zukommt:



Salze konnten nicht erhalten werden, da schon beim Versuch des Lösens in Säuren oder beim Zusatz von Platinchlorid Zersetzung der sonst sehr beständigen Körper eintritt.

Durch Oxydationsmittel entstehen prachtvoll roth bis violett gefärbte Farbstoffe, Homologe des von E. Fischer dargestellten Dimethylrosindols²⁾, die noch eingehender untersucht werden.

729. Carl Renz und K. Loew: Condensationsreactionen des Zimmtaldehyds und Protocatechualdehyds.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. December 1903.)

Nachdem wir vor einiger Zeit die Condensation des Zimmtaldehyds mit dem allerdings sehr leicht reagirenden α -Methylindol ausgeführt haben, werden wir im Folgenden die Einwirkung desselben Aldehyds, sowie des Protocatechualdehyds³⁾ auf Chinolinbasen beschreiben.¹

Condensation von [Zimmtaldehyd und Chinaldin.

Molekulare Mengen von Zimmtaldehyd und Chinaldin werden im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 150° erhitzt.

Das Reactionsproduct bildet eine feste, zum Theil krystallinische Masse, das abgespaltene Wasser ist in der Röhre sichtbar; beim Oeffnen ist kein Druck vorhanden. Der Röhreninhalt wird mit ver-

¹⁾ Ann. d. Chem. 242, 373. ²⁾ Diese Berichte 20, 815 [1887].

³⁾ Nencki erwähnt, diese Berichte 27, 1974 [1894], ein Condensationsproduct des Protocatechualdehyds mit Chinaldin; macht jedoch darüber keine näheren Angaben.

dünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Thierkohle ausgekocht, worauf nach dem Filtriren das salzsaure Salz sofort in gelben, kleinen Nadeln ausfällt. Nach dem Absaugen wird zur Entfernung des überschüssigen Aldehyds mit Aether gewaschen und die Base nach dem Lösen in verdünnter Salzsäure auf die übliche Weise mit festem Kaliumhydroxyd abgeschieden (braune Flocken). Mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt, wird die Base $C_{19}H_{15}N$ (Schmp. 117°) in hellgelben, glänzenden, prismatischen Blättchen erhalten.

$C_{19}H_{15}N$. Ber. C 88.67, H 5.88, N 5.46.

Gef. » 88.46, » 6.23, » 5.51.

Die Bildung der Base ist demnach auf folgende Weise erfolgt:



Condensation von Protocatechualdehyd mit Chinaldin.

Molekulare Mengen Chinaldin und Protocatechualdehyd werden im Einschmelzrohre 5 Stunden auf 110° erhitzt. Wasser ist abgespalten, und beim Oeffnen des Rohres ist kein Druck bemerkbar. Das Reactionsproduct, eine dunkle, zähflüssige Masse, wird in heisser Salzsäure gelöst und filtrirt. Im Filtrat scheiden sich nach dem Erkalten feine, gelbe Nadeln des salzsauren Salzes ab. Die freie Base wird aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Ammoniak in goldglänzenden Blättchen abgeschieden. Schmp. 249° ; bei 130° tritt Dunkel-färbung ein. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol ergab die Analyse:

$C_{17}H_{13}NO_2$. Ber. C 77.53, H 4.98.

Gef. » 77.03, 77.27, » 5.38, 5.22.

Die Reaktionsgleichung ist infolgedessen:



Das salzsaure Salz, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, bildet feine, verfilzte, rothgelbe Nadeln vom Schmp. 295° .

$(C_{17}H_{13}NO_2)HCl + H_2O$. Ber. C 64.23, H 5.08.

Gef. » 63.86, » 5.46.

Condensation von Protocatechualdehyd mit Lepidin.

Molekulare Mengen, im zugeschmolzenen Rohr 10 Stunden auf 150° erhitzt, bilden eine feste, schwarze Masse, (Wasser in der Röhre abgespalten und kein Druck vorhanden), die in verdünnter Salzsäure gelöst wird.

Nach dem Ausschütteln mit Aether, wird die Lösung eingeeengt, worauf nach dem Erkalten ein rothes Pulver ausfällt, das in Alkohol leicht löslich ist und hieraus in rothen, mikroskopischen Nadeln vom

Schmp 245° auskristallisirt. Bei 234° sintert die Substanz; bei 240° tritt Schwarzfärbung ein.

(C₁₇H₁₃NO₂)HCl. Ber. C 68.09, H 4.71.
Gef. » 67.74, » 5.19.

Das Platindoppelsalz fällt sofort auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes als gelber Niederschlag aus. Schmp. 215°; bei 210° Dunkelfärbung.

(C₁₇H₁₃NO₂.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 20.82. Gef. Pt 20.66.

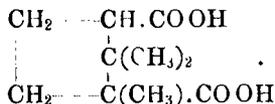
Breslau, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

729. Gust. Komppa: Die vollständige Synthese der Camphersäure und Dehydrocamphersäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 8. Decbr. 1903; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

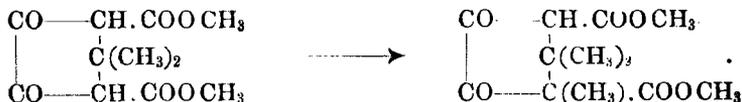
Ich will hier sogleich anführen, dass es mir jetzt gelungen ist, eine Säure synthetisch darzustellen, welche die von Bredt für Camphersäure angegebene Constitution besitzt:



Und diese synthetische Säure war wirklich identisch mit der schon bekannten racemischen Camphersäure. Hierdurch ist also die Bredt'sche Formel für Camphersäure resp. für Campher definitiv als richtig bewiesen. Auch ist hierdurch die vollständige Synthese des Camphers realisirt, da der Campher bekanntlich aus der Camphersäure darstellbar ist¹⁾.

Der Weg, dessen ich mich hierbei bedient habe, ist der folgende:

Sobald mir die Synthese der Apocamphersäure²⁾ gelungen war, versuchte ich den Diketoapocamphersäureester²⁾ zu methylieren, um auf diese Weise Diketocamphersäureester zu bekommen:



¹⁾ Haller, Compt. rend. 122, 446 [1896]; Haller und Blanc, ibid. 130, 376 [1900]; Bredt und Rosenberg, Ann. d. Chem. 289, 1 [1896].

²⁾ Gust. Komppa, diese Berichte 34, 2472 [1901].