

nicht gelang, die entsprechenden Aldehyde, die sich aller Wahrscheinlichkeit nach dabei bilden, zu erhalten. Wir haben deshalb angenommen, dass sie sich mit dem entstandenen Anilin zu den entsprechenden Doebner'schen Chinolinbasen vereinigen, die wir bei der Verarbeitung des Reactionsproductes in der That erhielten. Damit war aber selbstverständlich noch nicht bewiesen, dass die besagten Chinolinbasen aus dem Anilin durch Lichtwirkung entstanden wären.

Wir haben daher entsprechende Versuche angestellt, um der Sache näher zu treten; aus ihnen scheint nun hervorzugehen, dass eine derartige Condensation durch Lichtwirkung nicht erfolgt. Wir haben während eines ganzen Jahres ein Gemisch aus 70 g Anilin und 70 g Paraldehyd dem Lichte ausgesetzt. Die dunkelbraun gefärbte Lösung wurde bei vermindertem Druck fractionirt und der Rückstand, nach entsprechender Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf, an Pikrinsäure gebunden. Die erhaltene Verbindung bestand fast ausschliesslich aus dem bei 193° schmelzenden Anilinpikrat. Andere, in sehr kleiner Menge vorhandene Substanzen konnten nicht gefasst werden.

Nach diesen Erfahrungen stand zu erwarten, dass, wenn man bei der Verarbeitung des Reactionsproductes aus Nitrobenzol und Alkohol die Anwesenheit von Säuren vermied, die Bildung von Chinolinbasen nicht stattfinden würde. So scheint es in der That zu sein, wenigstens konnten wir in dem belichteten Gemische von Nitrobenzol und Aethylalkohol die Bildung des Chinaldins bis auf geringe Spuren verhindern.

Bologna, 6. December 1906.

690. C. Paal und Erich Weidenkaff:

Ueber die Anwendung der Grignard'schen Reaction auf Asparaginsäureester.

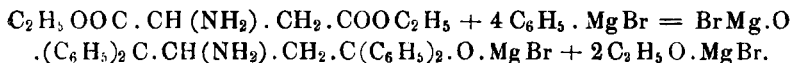
[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. December 1906.)

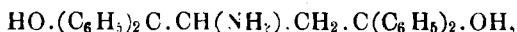
In früheren Mittheilungen haben wir über die Einwirkung des Grignard'schen Reagens auf Glykocoll ester und Diäthylaminoessig ester und die hierbei entstehenden Reactionsproducte berichtet¹⁾. In Fortsetzung dieser Versuche wurde auch eine Aminodicarbonsäure, bezw. deren Ester auf ihr Verhalten bei der Grignard'schen Reac-

¹⁾ Diese Berichte 38, 1686 [1905]; 39, 810, 2062 [1906].

tion geprüft. Wir wählten hierzu die leicht zugängliche inactive Asparaginsäure (Aminobernsteinsäure), deren Diäthylester mit Phenylmagnesiumbromid in folgender Weise reagirte:



Da die Aminogruppe des Asparaginsäureesters auf das Phenylmagnesiumbromid zersetzend einwirkt, so musste ein Ueberschuss des Letzteren angewendet werden. Durch Zersetzung der Magnesiumverbindung mit Essigsäure erhielten wir das Amino-glykol,



das mit Mineralsäuren relativ beständige, sehr schwer lösliche Salze bildet.

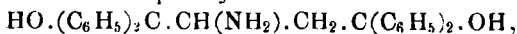
Phenylmagnesiumbromid und Asparaginsäurediäthylester.

Der für die Versuche erforderliche Asparaginsäureester wurde nach den Angaben von E. Fischer¹⁾ aus käuflicher Asparaginsäure dargestellt. Wir erhielten den Ester als farblose, bei 40 mm Druck von 126–128° destillirende, optisch-inactive Flüssigkeit, löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, von ziemlich dickflüssiger Consistenz.

Zur Darstellung des Aminoglykols wurden 50 g Brombenzol in 65 g Aether gelöst und in einem geräumigen Kolben mit 7.6 g Magnesium bis zur Lösung des letzteren rückfließend auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf liessen wir 10 g Asparaginsäureester (1 Mol.: 6 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$), mit der gleichen Menge Aether verdünnt, vorsichtig unter Eiskühlung zufließen. Unter starkem Aufsieden schied sich das Reactionsproduct als weisse, amorphe Masse ab, die sich nach halbstündigem Erwärmen in einen zähen, gelblichen Klumpen verwandelt hatte. Die Zersetzung der so erhaltenen Magnesiumverbindung geschah durch Eis und verdünnte Essigsäure, wobei die Base als Acetat in Lösung ging. In der ätherischen Flüssigkeit, die noch mehrmals mit wenig Essigsäure ausgeschüttelt wurde, findet sich als Nebenproduct Diphenyl.

Die wässrig-essigsäure Lösung wurde ammoniakalisch gemacht, und das sich amorph ausscheidende

r-1.1.4.4-Tetraphenyl-2-aminobutan-1.4-diol,



(Tetraphenyl-amino-butylenglykol)

in Aether aufgenommen. Nach dem Abdestilliren der getrockneten Aetherlösung hinterblieb ein gelbbraunes, dickes Oel, das theilweise gallertig erstarrte. Es wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach einigem Stehen schied sich das Aminoglykol in gelblichen Krystallkörnern ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt und so in

¹⁾ Diese Berichte 34, 452, [1901].

Gestalt weisser, bei 149—150° schmelzender Blättchen erhalten wurden. Aus den Mutterlaugen konnten durch Verdunsten noch reichliche Mengen der Base gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt 60—70 pCt. der Theorie. Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton und Benzol, sehr schwer löslich in Wasser und Petroläther. Auch in Essigsäure löst sie sich leicht, giebt dagegen mit verdünnten Mineralsäuren schwer lösliche Salze.

0.1518 g Sbst.: 0.4586 g CO₂, 0.095 g H₂O. — 0.291 g Sbst.: 9.3 ccm N (16°, 744 mm).

C₂₈H₂₇O₂N. Ber. C 82.15, H 6.60, N 3.42.
Gef. » 82.39, » 6.94, » 3.65.

Chlorhydrat, C₂₈H₂₇O₂N.HCl. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässrig-alkoholischen Lösung des Glykols scheidet sich das Salz als weisse Gallerte aus. Zur Darstellung des Salzes in fester Form wurde die alkoholische Lösung der Base bis zur beginnenden Trübung mit Wasser und hierauf mit alkohölicher Salzsäure versetzt, wobei ein grösserer Ueberschuss der Letzteren zu vermeiden ist, da sonst eine partielle Substitution der tertiären Hydroxyle durch Chlor stattfindet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine weisse, amorphe Substanz, die mit wenig Wasser angerührt, abfiltrirt und in vacuo getrocknet wurde.

Das so erhaltene Salz schmilzt bei 235°. Von heissem Alkohol, schwerer von siedendem Wasser wird es gelöst. In kaltem Wasser ist das Chlorhydrat sehr schwer löslich. Aus viel siedendem Aether, in welchem sich ebenfalls nur sehr wenig löst, scheidet es sich beim Erkalten in kleinen, weissen Krystallkörnchen ab.

0.1612 g Sbst.: 0.0508 g AgCl.

C₂₈H₂₈O₂NCl. Ber. HCl 8.19. Gef. HCl 8.01.

Nitrat, C₂₈H₂₇O₂N.HNO₃. Versetzt man eine Lösung der Base in verdünnter Salzsäure mit Salpetersäure, so fällt das Nitrat in weissen, anscheinend amorphen Körnchen aus. Zu seiner Darstellung giebt man zur alkoholisch-wässrigen Lösung des Aminoglykols verdünnte Salpetersäure in geringem Ueberschuss. Beim Verdunsten hinterbleibt ein hellgelbliches, dickes Oel, das sich, mit wenig Wasser verrieben, in ein weisses, amorphes Pulver verwandelt. Das salpetersaure Salz löst sich in siedendem Alkohol, schwer in heissem Wasser, fast garnicht in kaltem Wasser und schmilzt bei 168—171°. Die Salpetersäurebestimmung geschah mittels Nitron¹⁾.

0.1512 g Sbst.: 0.1177 g Nitronnitrat.

C₂₈H₂₈O₂N₂. Ber. HNO₃ 13.35. Gef. HNO₃ 13.08.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

¹⁾ Diese Berichte 38, 861 [1905].