

Grades, siedenden Hexahydro-benzosäure. Die Analyse dieser Fraktion gab folgende Resultate:

$C_6H_{11}.COOH$. Ber. C 65.63, H 9.36.
Gef. » 65.77, 66.00, » 8.88, 8.84.

Die so erhaltene Hexahydrobenzoesäure ist eine ölige Flüssigkeit mit einem ein wenig an Valeriansäure erinnernden Geruch; nach längerem Stehen krystallisiert dieses Öl in Prismen mit dem Schmelzpunkt 30—31°. Kaliumpermanganat wird vom Kaliumsalz der Säure nicht entfärbt. Überhaupt zeigt die Säure alle Eigenschaften der von Aschan¹⁾ und W. Markownikow²⁾ erhaltenen Hexahydrobenzoesäure. Ihr am meisten charakteristisches Calciumsalz wurde aus dem Ammoniumsalz durch Fällen mit Calciumchlorid erhalten; dieses Calciumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisiert daraus in Nadeln mit einem Gehalt von 4½ Mol. Krystallwasser. Die Analyse des getrockneten Salzes gab folgende Resultate:

$(C_6H_{11}.COO)_2Ca$. Ber. C 57.14, H 7.48, Ca 13.60.
Gef. » 56.89, » 7.69, » 13.45.

Wenn man die Hydrogenisation des Natriumbenzoates in Gegenwart von Nickeloxyd bei gewöhnlichem Druck und einer Temperatur von 300° vornimmt, wird keine Hexahydrobenzoesäure gebildet.

Auf diese Weise kann die beschriebene Methode mit Erfolg zur Darstellung der Hexahydrobenzoesäure benutzt werden; sie hat unzweifelhafte Vorzüge vor der Hydrogenisationsmethode mittels Natrium in Gegenwart von Alkohol.

St. Petersburg, den 14./27. Februar 1908.

187. Percy Rømfry und Herman Decker: Über Chinolyl-phenyl-keton. Studien in der Chinolinreihe III.

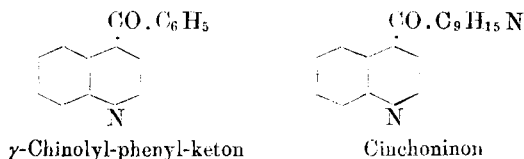
(Eingegangen am 25. März 1908.)

Im folgenden seien die Resultate einiger Versuche beschrieben, die wir vor zwei Jahren unternommen haben, teilweise um die Verwendbarkeit der Carbonsäureester der Pyridinreihe zu Synthesen nach Grignard zu untersuchen, teilweise zu einem hier nicht näher zu erörternden Zwecke.

Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Cinchonins-äureäthylester gibt neben dem Chinolyl-diphenyl-carbinol auch das Chinolyl-phenyl-keton. Letztere Verbindung hat

1) Diese Berichte **24**, 1865 [1891]. 2) Diese Berichte **25**, 3357 [1892].

die γ -Chinolyl-keton-gruppe mit dem neuerdings von Rabe durch Oxydation des Cinchonins gewonnenen Cinchoninon gemein:



Bringt man 2 Mol. Cinchoninsäureäthylester, in Benzol gelöst, allmählich in eine ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid, so fällt zuerst ein grügefärbtes Additionsprodukt aus, das beim längeren Kochen sich weiter verändert. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel stellt die Reaktionsmasse ein bräunlich schwarzes Magna dar, das durch Behandlung mit Wasser und etwas verdünnter Salzsäure teilweise in Lösung gebracht wird. Man nimmt das unlöslich zurückbleibende Öl in warmem Alkohol auf und fällt mit verdünnter Salzsäure die nicht basischen Verunreinigungen aus. Die sauren Lösungen werden mit Ammoniumcarbonat gefällt und die freien Basen dem Niederschlag durch Alkohol entzogen. Durch Einengen des Lösungsmittels kann man die Basen leicht isolieren und durch fraktioniertes Krystallisieren aus Alkohol trennen.

Unter den geschilderten Verhältnissen bildet sich das Keton in nicht unerheblichen Mengen. Bei Verwendung von 3 Mol. Grignard-schem Reagens auf ein Mol. Säureester tritt es neben dem Carbinol in den Hintergrund.

γ -Chinolyl-phenyl-keton.

Das Keton krystallisiert aus warmem Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, in kleinen deutlich ausgebildeten Aggregaten vom Schmp. 294°. Es ist in Benzol und Chloroform sehr schwer löslich. Mineralsäuren nehmen es leicht in der Kälte auf und lassen es beim Neutralisieren quantitativ als flockigen Niederschlag ausfallen.

0.1713 g Sbst.: 0.5175 g CO₂, 0.0745 g H₂O.

C₁₆H₁₁NO. Ber. C 82.36, H 4.75.

Gef. » 82.45, » 4.85.

γ -Chinolyl-diphenyl-carbinol.

Diese Base krystallisiert aus Alkohol, in dem sie mäßig löslich ist, in kleinen weißen Krystallen, denen leicht eine gelbliche Färbung anhaftet. Sie schmilzt bei 247.5°. In Benzol und Chloroform ist sie verhältnismäßig leicht löslich und läßt sich aus derartigen Lösungen mittels Petroläther ausfällen. Verdünnte Mineralsäuren nehmen

die Base leicht in der Kälte auf und lassen sie beim Neutralisieren ausfallen. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Carbinol mit roter Farbe, die beim Zusatz eines gleichen Volumens Wasser verschwindet. Diese Farbenreaktion sieht der des Triphenylcarbinols vollkommen gleich.

0.1588 g Sbst.: 0.4924 g CO₂, 0.0823 g H₂O. — 0.1477 g Sbst.: 0.4585 g CO₂, 0.0769 g H₂O.

C₂₂H₁₇NO. Ber. C 84.83, H 5.50.
Gef. » 84.62, 84.71, » 5.79, 5.79.

Das Hydrochlorid des Carbinols erhält man aus verdünnter salzsaurer Lösung durch Verdunsten im Vakuum. In konzentrierter Salzsäure ist es unlöslich; leicht löslich in Wasser. Aus Alkohol erhält man es in schwach gelb gefärbten Krystallen vom Schmp. 223°.

Das Carbinol gibt zwei gut krystallisierende Pikrate; das eine in Alkohol leicht lösliche schmilzt bei 142—144°, während das andere erst bei höherer Temperatur sich schwärzt und zersetzt. Sie enthalten möglicherweise verschiedene Mengen Pikrinsäure.

Das Jodmethylat des Carbinols wurde über das Dimethylsulfat dargestellt. Es stellte einen gelben, krystallinischen Niederschlag dar, der beim Trocknen eine rotbraune Farbe annimmt und um 159° schmilzt. Das Jodmethylat zeigt eine interessante Farbenreaktion: Seine Lösung in Wasser gibt mit Natriumcarbonat eine weiße Fällung, die an der Luft bald violett wird. Äther entzieht der alkalischen Flüssigkeit das färbende Prinzip und hinterläßt nach dem Verdunsten einen violetten Körper vom Schmp. 234°.

188. Jakob Meisenheimer:

Über das Verhalten der Glucose, Fructose und Galaktose gegen verdünnte Natronlauge.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Landwirtsch. Hochschule zu Berlin.

(Eingegangen am 18. März 1908.)

E. Buchner, J. Meisenheimer und H. Schade¹⁾ haben etwa vor Jahresfrist gezeigt, daß Fructose mit 2-prozentiger Natronlauge bei Gegenwart von Hydroperoxyd oder unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs rasch zerfällt unter Bildung von viel Ameisensäure, wenig Glykolsäure und erheblichen Mengen einer nicht krystallisierenden, mehrwertigen Oxyssäure, deren Calciumsalz nach wiederholtem Um-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4217 [1906].