

Salzsäure und Alkohol das als Ausgangsmaterial zur Anwendung gekommene Dihydroazin regenerieren.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

$C_{28}H_{20}N_2O$ . Ber. N 7.0. Gef. N 6.92.

Historisches. Die weiter oben erwähnte Abhandlung von Hinsberg und Garfunkel wurde unlängst von Willstätter und Piccard<sup>1)</sup> mit dem Bemerkten zitiert, sie enthalte Angaben über das chinhydronähnliche Doppelsalz des Phenazins. Sie enthält, wie ich dem gegenüber betonen möchte, zunächst Beschreibung und Analyse von drei verschiedenen halbchinoiden Doppelsalzen der Azinreihe und spricht sich ferner (S. 269) über das Vorkommen derartiger Verbindungen wie folgt aus: »Derartige chinhydronähnliche Doppelsalze sind, wie es scheint, charakteristisch für fast alle Verbindungen der Azin- und Chinoxalinreihe.«

Bekanntlich haben Willstätter und Kehrman später die Bildung von stark gefärbten chinhydronähnlichen Doppelsalzen auch bei Chinoniminen anderer Art festgestellt.

Ich bin bei diesen Versuchen von Hrn. Dr. G. Schöler auf beste unterstützt worden.

Freiburg i. B.

#### 490. Alexander Ellinger und Otto Riesser: Notiz über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxychinoline.

[Aus dem Universitäts-Laboratorium für Medizin. Chemie und Experim. Pharmakologie zu Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 14. August 1909.)

Zur Aufklärung einer Angabe von Garrod und Hurlley<sup>2)</sup>, nach welcher beim Benzoylieren eines Cystinuriker-Harnes ein vielleicht mit Benzoylkynurin identisches Produkt erhalten wurde, suchten wir aus reinem Kynurin ( $\gamma$ -Oxychinolin) das Benzoyl-kynurin darzustellen. Da Versuche, die Benzoylgruppe nach der Schotten-Baumannschen Methode durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge nicht zum Ziele führten, auch die Anwendung von Natriumbicarbonat und Pyridin kein Resultat gab, so erhitzen wir schließlich das trockne Kynurin mit einem Überschuß von Benzoylchlorid im Ölbad mehrere Stunden zum Sieden. Dabei ergab sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 1462 [1908].

<sup>2)</sup> Journ. of physiol. **34**, 217 [1906].

das unerwartete Resultat, daß nicht die Benzoylgruppe eintrat, sondern daß das Hydroxyl durch Chlor ersetzt wurde. Die chlorierende Wirkung des Benzoylchlorids ist nicht nur beim  $\gamma$ -Oxychinolin festgestellt worden, sondern sie wurde auch für ein  $\alpha$ -substituiertes Oxychinolin, das von Knorr<sup>1)</sup> zuerst dargestellte  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -methylchinolin, bestätigt.

#### Benzoylchlorid und Kynurin.

Das Kynurin wurde nach der Vorschrift von Schmiedeberg und Schultzen<sup>2)</sup> aus der Kynurensäure des Hundeharns durch Erhitzen über den Schmelzpunkt dargestellt und aus Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt wurde bei 199° gefunden (nach Schmiedeberg 201°). Das Platinsalz zeigte den beschriebenen Gehalt von 2 Mol. Krystallwasser und schmolz unter Zersetzung bei 217°.

0.2983 g Subst. verloren bei 105° 0.014 g Wasser.

Ber. H<sub>2</sub>O 4.87. Gef. H<sub>2</sub>O 4.69.

0.1559 g Subst. (wasserfrei): 0.0434 g Pt.

Ber. Pt 27.85. Gef. Pt 27.84.

0.3 g wasserfreies Kynurin wurden mit 5 ccm Benzoylchlorid in einem kleinen langhalsigen Kölbchen übergossen, wobei vorübergehende Rotfärbung und schwache Erwärmung eintrat, und 4 Stunden im Ölbad auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt schied beim Stehen im Eisschrank Krystalle ab. Das überstehende, schwach braun gefärbte Benzoylchlorid wurde abgossen und die Krystalle mit Äther auf ein Filter gebracht (Gewicht 0.14 g). Sie lösten sich fast klar in Wasser oder Salzsäure; aus der Lösung fällte Soda ein Öl, welches beim Destillieren mit den Wasserdämpfen überging. Die flüchtige Base wurde mit Äther ausgeschüttelt und blieb nach Verjagen des Äthers als schwach gelb gefärbtes Öl zurück, welches im Eisschrank teilweise krystallinisch erstarrte. Eine Probe der Base gab in alkoholisch-wässriger Lösung keine Chlorreaktion mit Silbernitrat, aber schon nach Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Ansäuern mit Salpetersäure fiel auf Zusatz von Silbernitrat reichlich Chlorsilber aus. Die Base wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und in das gut krystallisierende Platinsalz übergeführt.

Weitere Anteile des Platinsalzes konnten aus der von den Krystallen abgossenen Flüssigkeit auf folgende Weise erhalten werden. Die Flüssigkeit sowie der zum Waschen der Krystalle benutzte Äther wurden mit Salzsäure versetzt und mit Äther geschüttelt. Die salzsaure Lösung wurde mit Soda alkalisch gemacht und die Base durch

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **236**, 83 [1886].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **164**, 158 [1872].

Destillation unter wiederholter Erneuerung des Wassers wie oben gewonnen und in das Platinsalz übergeführt.

Das Platinsalz stimmte in seinem Aussehen und seiner Zusammensetzung mit dem von Skraup<sup>1)</sup> beschriebenen Platinsalz des  $\gamma$ -Chlor-chinolins überein. Das zur Analyse benutzte Material wurde nicht umkrystallisiert, weil schon beim Kochen mit Wasser Zersetzung eintritt. Die Substanz schmolz unter Zersetzung bei  $280 - 281^\circ$  (Skraup 278—279°).

0.1370 g Sbst. verlieren beim Trocknen im Vakuum über Kali und  $H_2SO_4$  0.0059 g Wasser. — 0.1311 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.1414 g  $CO_2$ , 0.0291 g  $H_2O$ . — 0.2422 g Sbst. verlieren im Vakuum 0.0117 g  $H_2O$  und geben 8.4 ccm N ( $18^\circ$ , 750.5 mm). — 0.1896 g Sbst.: 0.0509 g Pt.

$(C_9H_6ClN, HCl)_2PtCl_4$ . Ber. C 29.31, H 1.90, N 3.80, Pt 26.46.

Gef. » 29.42, » 2.47, » 3.94, » 26.64.

Ber. 2 Mol.  $H_2O$  4.66. Gef. 2 Mol.  $H_2O$  4.30, 4.83.

#### Benzoylchlorid und $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -methylchinolin.

Das nach der Vorschrift von Knorr (l. c.) aus Acetessigsäure-anilid dargestellte und aus Wasser umkrystallisierte  $\alpha$ -Oxy-lepidin wurde in Mengen von 0.3 g mit 5 ccm Benzoylchlorid im Ölbad auf  $250^\circ$  erhitzt. Nach fünfständigem Erhitzen (unter teilweiser Erneuerung des verdampften Benzoylchlorids) wurde das abgekühlte Reaktionsprodukt mit Natronlauge bis zum Verschwinden des Geruchs nach Benzoylchlorid geschüttelt, sodann zur Abstumpfung der Lauge zunächst mit Salzsäure angesäuert und darauf mit Soda alkalisch gemacht. Beim Destillieren der trüben Flüssigkeit ging das Chlorlepidin mit den Wasserdämpfen über und schied sich in der Vorlage krystallinisch ab. Die Base erwies sich bei der qualitativen Prüfung mit Kalk als chlorhaltig. Sie wurde, wie oben beschrieben, in das Platinsalz übergeführt. Der Schmelzpunkt der einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Base lag bei  $55^\circ$  (Knorr  $59^\circ$ ).

0.1635 g Sbst. (bei  $110^\circ$  getrocknet): 0.1881 g  $CO_2$ , 0.0412 g  $H_2O$ . — 0.1092 g Sbst. (bei  $110^\circ$  getrocknet): 0.0279 g Pt.

$(C_{10}H_8NCl.HCl)_2PtCl_4$ . Ber. C 31.38, H 2.35, Pt 25.49.

Gef. » 31.37, » 2.10, » 25.56.

Die Ausbeute ist geringer als bei der Darstellung des Chlorchinolins; sie wird verbessert, wenn das Erhitzen der Oxy-Verbindung mit Benzoylchlorid um einige Stunden länger ausgedehnt wird. Die unvollständigere Chlorierung scheint weniger durch die  $\alpha$ -Stellung des Hydroxyls als durch den Eintritt der Methylgruppe in das Chinolin

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. **10**, 730 [1889].

bedingt zu sein; denn bei der vielstündigen Einwirkung von Benzoylchlorid auf  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -methylchinolin, welches nach Conrad und Limpach<sup>1)</sup> aus  $\beta$ -Anilino-crotonsäureester dargestellt wurde, wurden nur Spuren einer flüchtigen Base erhalten.

#### 491. B. F. Chonowsky: Einige Umwandlungen der Ricinoleinsäure.

[Aus dem Organischen Laboratorium der Kaiserl. Universität zu Kasan.]

(Eingegangen am 11. Juni 1909.)

Die Ricinölsäure ist schon seit langer Zeit Gegenstand zahlreicher und eingehender Untersuchungen gewesen. Die französischen Chemiker Bussy und Lecanu<sup>2)</sup> hatten die bei der Einwirkung von Ätzalkalien entstehenden Zersetzungsprodukte des Ricinusöls studiert und dabei gefunden, daß das Ricinusöl in Glycerin und zwei Fettsäuren gespalten wird: eine von beiden war flüssig und wurde Ricinsäure genannt, die andere, feste, schmolz bei 130° und erhielt den Namen Margaritinsäure. Saalmüller<sup>3)</sup> hat diese Säuren einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Zur Gewinnung der betreffenden Säuren wurde Ricinusöl mit Ätzalkali verseift und die Seife nach dem Ausalzen mit Kochsalz durch Salzsäure zerlegt. Die ausgeschiedenen Fettsäuren wurden in Alkohol gelöst; aus dieser Lösung schied sich nach dem Abkühlen bis -10° und -12° die feste Fettsäure aus; sie wurde dann durch Filtration abgetrennt. Diese Säure schien identisch zu sein mit der Säure von Bussy und Lecanu, schmolz aber bei 70° anstatt 130°, was wohl der Unreinheit der Säure von Bussy und Lecanu zugeschrieben werden kann, denn sie enthielt wahrscheinlich noch etwas Kaliumsalz, von einer nicht vollständigen Zersetzung der Seife herrührend. Margaritinsäure erwies sich sehr in ihrer Zusammensetzung der Palmitinsäure ähnlich; sie unterscheidet sich von letzterer durch ihren höheren Schmelzpunkt<sup>4)</sup>. Die flüssige Säure, welche von Saalmüller als Ricinölsäure bezeichnet wurde, war folgendermaßen gereinigt worden: Ricinölsäure wurde mit Ammoniak behandelt, und das erhaltene Ammoniumsalz durch Umsetzung mit BaCl<sub>2</sub> in das Bariumsalz übergeführt. Letzteres wurde aus Alkohol umkristallisiert und dann mit Salzsäure zerlegt. Die reine Säure stellt eine fast farb-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **20**, 947 [1887].

<sup>2)</sup> Journ. Pharm. **13**, 57.      <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **64**, 108 [1848].

<sup>4)</sup> Schmelzpunkt der Palmitinsäure 62°.