

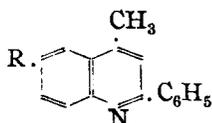
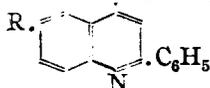
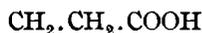
501. Hanns John:

Chinolin-Derivate, II.: Synthese des $[\beta$ -(2-Phenyl-4-chinoly)-äthyl]-amins und des $[\beta$ -(2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoly)-äthyl]-amins.

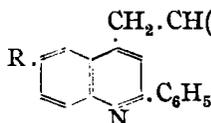
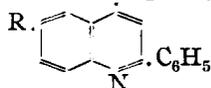
[Aus d. Chem. Abt. d. Deutsch. Hygien. Institutes, Prag.]

(Eingegangen am 4. November 1925.)

Die Darstellung des [2-Phenyl-4-chinoly-methyl]-amins wurde in diesen „Berichten“¹⁾ mitgeteilt. Im Nachstehenden sei die Gewinnung der beiden obengenannten Basen beschrieben, welche auf folgende Weise erlangt wurden: Kondensation von 4-Methyl-2-phenyl-chinolin und von 4-Methyl-2-phenyl-6-methoxy-chinolin mit Chloral ergab die entsprechenden [Trichlor-methyl]-äthanole, welche — verseift — die zugehörigen Acrylsäuren lieferten, die zu Propionsäuren reduziert wurden. Diese wurden nach Th. Curtius zu Aminen abgebaut.

I., R = H; II., R = CH₃O.

V., R = H; VI., R = OH.

III., R = H; IV., R = CH₃O.VII., R = H; VIII., R = CH₃O.**Beschreibung der Versuche.**

(Mitbearbeitet von V. Großmann.)

 β -[2-Phenyl-4-chinoly]- α -[trichlor-methyl]-äthanol (III).

15 g sorgfältig getrocknetes 2-Phenyl-4-methyl-chinolin (I) (Schmp. 65⁰) und 10 g Chloral werden unter Rückfluß 6 Stdn. im Ölbad auf 118—120⁰ (Temperatur des Bades) erhitzt. Dann wird das sehr harte, silbergraue, bei 173⁰ schmelzende Reaktionsprodukt, dessen Menge 24—25 g beträgt, gepulvert und 3-mal mit je 5 ccm kaltem Toluol verrieben und abgesaugt. Zwecks weiterer Reinigung wird die Verbindung sofort aus 700 ccm 96-proz. Alkohol umkristallisiert. Aus der alkohol. Lösung kommen glänzende, weiße, rhombische Prismen, welche bei 195⁰ schmelzen.

0.2222 g Sbst.: 7.0 ccm N (12⁰, 758 mm). — 0.1460 g Sbst.: 0.1720 g AgCl.C₁₈H₁₄ONCl₃. Ber. N 3.83, Cl 29.01. Gef. N 3.73, Cl 29.13.

Das β -[2-Phenyl-4-chinoly]- α -[trichlor-methyl]-äthanol löst sich schwer in Alkohol, noch schwerer in Benzol, Toluol, Xylol, nicht in Äther und Tetrachlorkohlenstoff.

 β -[2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoly]- α -[trichlor-methyl]-äthanol (IV).

16 g nach H. John und Fr. Noziczka²⁾ gewonnenes 2-Phenyl-4-methyl-6-methoxy-chinolin (II) (Schmp. 129⁰) und 9.0g Chloral werden

¹⁾ H. John, B. 58, 1489 [1925].²⁾ J. pr. [2] 111, 73 [1925].

unter den eben beschriebenen Bedingungen 5 Stdn. auf 132—134° (Temperatur des Bades) erhitzt, die erlangten 25 g Kondensationsprodukt (Schmp. 209°), wie vorerwähnt, gewaschen und aus 5 l 96-proz. Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz bildet dann ein aus nadelförmigen, schwach grün gefärbten Krystallen bestehendes Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 222° liegt.

0.2560 g Sbst.: 8.1 ccm N (17.5°, 752 mm). — 0.4732 g Sbst.: 0.5082 g AgCl.
 $C_{19}H_{16}O_2NCl_3$. Ber. N 3.54, Cl 26.8. Gef. N 3.62, Cl 26.6.

Das β -[2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoly]- α -[trichlor-methyl]-äthanol löst sich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol, Benzol, Toluol, Xylol, nicht in Äther und Tetrachlorkohlenstoff.

β -[2-Phenyl-4-chinoly]-acrylsäure, $C_6H_5 \cdot C_9H_5N \cdot CH:CH \cdot COOH$.

10 g β -[2-Phenyl-4-chinoly]- α -[trichlor-methyl]-äthanol werden in Portionen zu je 1 g in 40 ccm eiskalter, frisch bereiteter, vollkommen absolut alkoholischer 20-proz. Kalilauge, welche sich in einem 500 ccm fassenden Kolben befindet, innerhalb 30 Min. unter Rühren eingetragen und hierauf der entstandene homogene Brei unter Rückflußkühlung 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit wird rasch vom Kaliumchlorid abgesaugt, letzteres mit absol. Alkohol gewaschen und die gesamte Flüssigkeit auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit 100 ccm Wasser versetzt und von 1 g nicht verseiftem Chloralprodukt abfiltriert, die Lösung mit 500 ccm Wasser verdünnt und in der Kälte mit n_{10} -Essigsäure angesäuert. Nach 3-stdg. Stehen im Kühlschrank wird der weiße, krystallinische Niederschlag auf einer Nutsche gesammelt, essigsäure-frei gewaschen und bei 110° getrocknet. Die Menge der Rohsäure beträgt dann 6 g. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 195°. Sofortige Umkrystallisation aus 800 ccm 70-proz. Alkohol liefert farblose, kurze, prismatische Nadeln, die bei 201° schmelzen.

0.2310 g Sbst.: 10.5 ccm N (16.5°, 742 mm).
 $C_{18}H_{13}O_2N$. Ber. N 5.09. Gef. N 5.16.

0.6340 g Sbst.: 22.7 ccm n_{10} -KOH. — Ber. 22.7 ccm.

Die β -[2-Phenyl-4-chinoly]-acrylsäure löst sich leicht in Benzol, Toluol, Eisessig, schwerer in Alkohol und Aceton, nicht in Tetrachlorkohlenstoff.

Das Chlorhydrat bildet lange, weiße, glänzende Nadeln vom Schmp. 210°. Das Sulfat stellt lange, meist strahlig angeordnete Nadeln dar. Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieses Chinolin-Derivates einen Niederschlag, der aus kurzen Nadelchen besteht, Kaliumchromat kurze, gelb gefärbte Krystalle, Ferrocyanalkalium eine blaugrün gefärbte, voluminöse Fällung. Jod-Jodkalium bewirkt in schwefelsaurer Lösung einen rotbraunen, undeutlich krystallisierten Niederschlag. Das Pikrat erscheint aus Alkohol in kleinen, goldgelben Krystallen.

Der β -[2-Phenyl-4-chinoly]-acrylsäure-methylester krystallisiert aus Methylalkohol in feinen, weißen Nadelchen, welche bei 123° schmelzen.

0.1915 g Sbst.: 8.0 ccm N (17°, 762 mm). — $C_{18}H_{16}O_2N$. Ber. N 4.84. Gef. N 4.77.

β -[2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoly]-acrylsäure,
 $(C_6H_5)(CH_3O)C_9H_4N \cdot CH:CH \cdot COOH$.

10 g β -[2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoly]- α -[trichlor-methyl]-äthanol werden mit 40 ccm eisgekühlter, vollkommen absolut-alkoholischer 20-proz. Kalilauge wie vorstehend verseift und das Reaktionsprodukt auf gleiche Weise isoliert. Nach Trocknen bei 110° beträgt das Gewicht der gelb

gefärbten, feinkörnigen, bei 211° schmelzenden Rohsäure 6.6 g. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus je 800 ccm 96-proz. Alkohol zeigt die Verbindung den Schmp. 239°.

0.2111 g Sbst.: 8.5 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{10}H_{16}O_3N$. Ber. N 4.59. Gef. N 4.76.

0.4597 g Sbst.: 14.9 ccm n_{10} -KOH. — Ber. 15.07 ccm.

Die β -[2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoly]-acrylsäure stellt ein intensiv gelb gefärbtes Pulver dar, welches unter dem Mikroskop aus kurzen, prismatischen Nadeln besteht. Die Substanz löst sich leicht in Aceton und Eisessig, schwer in Alkohol, Benzol, Toluol, nicht in Tetrachlorkohlenstoff.

Das Chlorhydrat bildet feine, gelb gefärbte Nadeln. Das Sulfat besteht aus langen, meist zu Drusen vereinigten, zugespitzten Krystallen. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Säure lange, gelb gefärbte, lanzettförmige Krystalle, Kaliumchromat einen gelben, flockigen Niederschlag, Ferrocyankalium kurze, gelbgefärbte Nadeln. Jod-Jodkalium erzeugt in schwefelsaurer Lösung rotbraune Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in stäbchenförmigen, goldgelben Krystallen.

Der β -[2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoly]-acrylsäure-methylester krystallisiert aus Methylalkohol in seidenglänzenden, bei 140° schmelzenden Nadeln.

0.1820 g Sbst.: 6.8 ccm N (19°, 752 mm). — $C_{20}H_{17}O_3N$. Ber. N 4.39. Gef. N 4.24.

β -[2-Phenyl-4-chinoly]-propionsäure (V).

10 g β -[2-Phenyl-4-chinoly]-acrylsäure werden in 54 ccm Eisessig gelöst und die Lösung nach Zusatz von 50 ccm farbloser Jodwasserstoffsäure (D. 2.0) und 2 g rotem Phosphor 12 Stdn. in gelindem Sieden erhalten. Dann werden 40 ccm Flüssigkeit abdestilliert und in Eis gestellt. Nach 2 Stdn. wird der Inhalt des Kolbens auf einer möglichst kaltgehaltenen Nutsche trocken gesaugt und das Produkt mit fester Soda bis zur alkalischen Reaktion verrieben, mit 100 ccm Wasser versetzt und vom roten Phosphor abfiltriert. Das fast farblose Filtrat wird in der Kälte unter Rühren mit n_{10} -Essigsäure angesäuert. Die Menge der nach 12-stdg. Stehen im Kühlschrank, Auswaschen der Essigsäure und Trocknen bei 110° erlangten Rohsäure beträgt 9.4—9.6 g. Sie schmilzt bei 208°. Umkrystallisation aus 600 ccm 70-proz. Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 215°.

0.1980 g Sbst.: 8.9 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N$. Ber. N 5.05. Gef. N 5.14.

0.9312 g Sbst.: 33.6 ccm n_{10} -KOH. — Ber. 33.6 ccm.

Die β -[2-Phenyl-4-chinoly]-propionsäure bildet farblose, würfelförmige, meist zu Drusen vereinigte Krystalle. Sie löst sich leicht in Eisessig, schwerer in Alkohol und Aceton, noch schwerer in Äther, Benzol, Toluol, nicht in Tetrachlorkohlenstoff.

Das Chlorhydrat bildet feine, zu kleinen Büscheln vereinigte Nadeln, welche bei 189° schmelzen. Das Jodhydrat besteht aus kurzen, schwach gelb gefärbten, bei 208° schmelzenden Krystallen, das Sulfat aus langen, weißen Nadeln. Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Säure eine Fällung von farblosen, lanzettförmigen Nadeln, Kaliumchromat gelbgefärbte Krystalldrusen, Ferrocyankalium einen flockigen Niederschlag. Jod-Jodkalium bewirkt in schwefelsaurer Lösung eine Fällung dunkel gefärbter, baumartig verzweigter Krystalle. Pikrinsäure fällt aus Alkohol feine, gelbe Nadeln.

Der β -[2-Phenyl-4-chinoly]-propionsäure-methylester bildet aus Methylalkohol weiße, seidenglänzende, bei 63° schmelzende Nadeln.

0.1931 g Sbst.: 8 ccm N (19°, 752 mm). — $C_{18}H_{17}O_2N$. Ber. N 4.81. Gef. N 4.71.

β -[2-Phenyl-6-oxy-4-chinoly]-propionsäure (VI).

10 g β -[2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoly]-acrylsäure, gelöst in 40 ccm Eisessig, werden mit 68.3 ccm Jodwasserstoffsäure (D. 2.0) und 2 g rotem Phosphor, wie eben beschrieben, erhitzt. Die nach Abdestillieren von 80 ccm Flüssigkeit im Kolben verbleibende Masse wird auf einer Nutsche trocken gesaugt, alkalisiert, mit 200 ccm Wasser übergossen und 8.5 g Rohsäure vom Schmp. 198° in vorstehend mitgeteilter Weise isoliert. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus je 350 ccm 96-proz. Alkohol schmilzt die Substanz bei 245°.

0.1951 g Subst.: 7.7 ccm (17°, 764 mm).

$C_{18}H_{15}O_3N$. Ber. N 4.77. Gef. N 4.60.

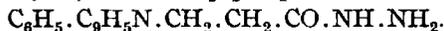
0.6140 g Subst.: 21.3 ccm n_{10}^2 -KOH. — Ber. 20.9 ccm.

Die β -[2-Phenyl-6-oxy-4-chinoly]-propionsäure bildet ein gelb gefärbtes, aus kleinen, tesseralen Krystallen bestehendes Pulver. Sie löst sich leicht in Eisessig, schwerer in Alkohol, Benzol, Toluol, nicht in Tetrachlorkohlenstoff.

Das Chlorhydrat bildet lange, strahlig angeordnete Nadeln, welche bei 160° schmelzen. Das Jodhydrat zeigt kurze, feine Krystalle, das Sulfat lange, dünne Nadeln. Quecksilberchlorid erzeugt in salzsaurer Lösung dieser Säure einen Niederschlag feiner, meist sternförmig angeordneter Nadeln, Kaliumchromat kurze, gelbe Prismen, Ferrocyanalkalium kleine, fächerförmig angeordnete Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in schwefelsaurer Lösung der Substanz eine Fällung dunkelgefärbter, feiner, stark verfilzter Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in gelben, zu Drusen vereinigten Nadeln.

Der β -[2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoly]-propionsäure-methylester kommt aus Methylalkohol in kurzen, weißen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 100° schmelzen.

0.2130 g Subst.: 7.7 ccm N (20°, 758 mm). — $C_{20}H_{19}O_3N$. Ber. N 4.26. Gef. N 4.12.

 β -[2-Phenyl-4-chinoly]-propionsäure-hydrazid,

7 g β -[2-Phenyl-4-chinoly]-propionsäure-methylester und 0.76 g Hydrazin-Hydrat werden 1 1/2 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird der feste, rein weiße Inhalt des Kolbens aus 120 ccm absol. Alkohol umkrystallisiert. Aus diesem kommen 6.8 g bei 158° schmelzendes Produkt.

0.1588 g Subst.: 20.0 ccm N (22°, 764 mm). — $C_{18}H_{17}ON_3$. Ber. N 14.34. Gef. N 14.34.

Das β -[2-Phenyl-4-chinoly]-propionsäure-hydrazid krystallisiert aus Alkohol in langen, farblosen Spießen.

Das Chlorhydrat bildet starke, weiße Nadeln, welche sich in verdünnter Salzsäure mäßig lösen.

 β -[2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoly]-propionsäure-hydrazid,

Darstellung wie oben. Ausbeute: 6.5 g Hydrazid aus 7 g Ester und 0.76 g Hydrazin-Hydrat. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus je 60 ccm 75-proz. Alkohol schmilzt die Substanz bei 116°.

0.1944 g Subst.: 22.0 ccm N (20°, 760 mm). — $C_{19}H_{19}O_3N_3$. Ber. N 13.08. Gef. N 12.95.

Das β -[2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoly]-propionsäure-hydrazid kommt aus Alkohol in schwach gelb gefärbten, langen Nadeln.

β -[2-Phenyl-4-chinoly]-propionsäure-azid,
 $C_6H_5 \cdot C_9H_5N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$.

7 g β -[2-Phenyl-4-chinoly]-propionsäure-hydrazid werden in 61.6 ccm $n/2$ -Salzsäure gelöst und die Lösung auf -5° abgekühlt. Dann werden unter Rühren innerhalb 15 Min. 70 ccm eiskalter $n/2$ -Natriumnitrit-Lösung zugetropft. Es scheidet sich eine braune, klebrige Substanz ab. Die darüber stehende klare Flüssigkeit wird abgegossen, das Reaktionsprodukt rasch zunächst mechanisch vom anhaftenden Wasser möglichst weit befreit, hierauf der Kolben in einen mit Phosphorperoxyd beschickten Exsiccator gebracht und nach Evakuieren 15 Min. darin belassen.

β -[2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoly]-propionsäure-azid,
 $(C_6H_5)(CH_3O)C_9H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$.

8 g β -[2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoly]-propionsäure-hydrazid werden in 64 ccm $n/2$ -Salzsäure gelöst und der Lösung bei -8° 72 ccm einer $n/2$ -Natriumnitrit-Lösung, wie oben angegeben, zugesetzt. Das ausfallende harte, körnige, schwach gelb gefärbte Azid wird sofort auf einem Filter gesammelt, abgepreßt und 15 Min. im Vakuum getrocknet.

[β -(2-Phenyl-4-chinoly)-äthyl]-urethan,
 $C_6H_5 \cdot C_9H_5N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Die durch Behandlung des β -[2-Phenyl-4-chinoly]-propionsäure-hydrazides mit Natriumnitrit eben erhaltene und wie beschrieben getrocknete Masse wird mit 70 ccm absol. Alkohol übergossen, die Lösung 1 Stde. rückfließend gekocht, filtriert, auf dem Wasserbad fast vollständig eingedampft und der gelb gefärbte, klebrige Rückstand in der Kälte mit einigen Tropfen Äther verrieben. Die Menge des nun krystallinisch erstarrenden, bei 67° schmelzenden Produktes beträgt 6.3 g. Umkrystallisation aus 60 ccm Tetrachlorkohlenstoff erhöht den Schmelzpunkt auf 72° .

0.2276 g Subst.: 17.7 ccm N (15° , 758 mm). — $C_{20}H_{20}O_2N_2$. Ber. N 9.21. Gef. N 9.08.

Das [β -(2-Phenyl-4-chinoly)-äthyl]-urethan kommt aus Benzol in kurzen, rhombischen Krystallen, aus Tetrachlorkohlenstoff in feinen, dünnen Nadeln, welche in Alkohol leicht löslich sind.

[Bis- β -(2-phenyl-4-chinoly)-äthyl]-harnstoff,
 $[C_6H_5 \cdot C_9H_5N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH]_2CO$.

4 g gerade gewonnenes β -[2-Phenyl-4-chinoly]-propionsäure-azid werden mit 50 ccm Wasser 30 Min. gekocht und die filtrierte, klare Lösung im Vakuum verdunstet. Es verbleiben 3.8 g schwach gelb gefärbter, starker, bei 165° schmelzender Nadeln. Zweimaliges Umkrystallisieren aus je 25 ccm 70-proz. Alkohol liefert farblose, prismatische Krystalle vom Schmp. 175° .

0.1837 g Subst.: 16.7 ccm N (15° , 754 mm). — $C_{36}H_{30}ON_4$. Ber. N 10.34. Gef. N 10.53.

Der [Bis- β -(2-phenyl-4-chinoly)-äthyl]-harnstoff löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff.

[β -(2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoly)-äthyl]-urethan,
 $(C_6H_5)(CH_3O)C_9H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Kochen von 8 g frisch bereitetem β -[2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoly]-propionsäure-azid mit 80 ccm absol. Alkohol und Verdampfen desselben liefert 7.7 g leuchtend gelb gefärbten Rückstand, der nach 2-maliger

Umkrystallisation aus je 80 ccm 75-proz. Alkohol bei 125° schmelzende Nadeln ergibt.

0.1800 g Sbst.: 12.5 ccm N (22°, 760 mm). — $C_{21}H_{22}O_3N_2$. Ber. N 8.0. Gef. N 7.9.

Das $[\beta$ -(2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoly)-äthyl]-urethan bildet lange, weiße, nadelförmige Krystalle, die in Alkohol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff leicht, in Äther und Benzol schwerer löslich sind.

$[\beta$ -(2-Phenyl-4-chinoly)-äthyl]-amin (VII).

6 g $[\beta$ -(2-Phenyl-4-chinoly)-äthyl]-urethan und 180 ccm konz. Salzsäure werden 8 Stdn. rückfließend erhitzt und hierauf der Inhalt des Kolbens auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, gepulvert und im Vakuum über Kalk der Rest der freien Salzsäure entfernt. Die Menge des schwach gelb gefärbten Produktes beträgt dann 5.4 g, der Schmelzpunkt liegt bei 158°. Zwecks Reinigung wird die Substanz aus 15 ccm absol. Alkohol umkrystallisiert. Aus diesem kommen beim starken Abkühlen feine, weiße, büschelförmig angeordnete, gleichfalls bei 158° schmelzende Nadeln, welche das doppelt-salzsäure Salz des $[\beta$ -(2-Phenyl-4-chinoly)-äthyl]-amins darstellen.

0.1390 g Sbst.: 0.1240 g AgCl. — $C_{17}H_{18}N_2Cl_2$. Ber. Cl 21.8. Gef. Cl 21.8.

0.2340 g Sbst.: 8.5 ccm N (14°, 752 mm). — 0.4622 g Sbst.: 0.1375 g Pt.

$C_{17}H_{18}N_2Cl_2Pt$. Ber. N 4.27, Pt 29.7. Gef. N 4.22, Pt 29.8.

Um das freie $[\beta$ -(2-Phenyl-4-chinoly)-äthyl]-amin zu erhalten, werden z. B. 0.5 g analysenreines doppelt-salzsäures Salz in 25 ccm Wasser gelöst und die Lösung auf -7° abgekühlt. Hierauf werden 10 Tropfen konz. Ammoniak zugesetzt. Die bald ausfallenden, langen, stark glänzenden Nadeln verwandeln sich bei Zimmertemperatur in ein Öl.

Das $[\beta$ -(2-Phenyl-4-chinoly)-äthyl]-amin bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht lösliches, hellbraun gefärbtes Öl, das bei $+4^\circ$ zu farblosen Krystallen erstarrt. Beim Liegen an der Luft oder im Vakuum färbt sich die Substanz dunkel.

Quecksilberchlorid erzeugt in salzsaurer Lösung dieser Base einen schwach gelb gefärbten Niederschlag, Kaliumchromat kurze, gelb gefärbte, zu Drusen vereinigte Nadeln, Ferrocyankalium eine voluminöse Fällung. Das Platinsalz stellt schöne, prismatische, gelb gefärbte Krystalle dar, die bei 270° noch nicht geschmolzen sind. Das Pikrat kommt aus Äther in kleinen, gelben, zu Drusen vereinigten Krystallen.

$[\beta$ -(2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoly)-äthyl]-amin (VIII).

6 g $[\beta$ -(2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoly)-äthyl]-urethan und 180 ccm konz. Salzsäure werden 8 Stdn. rückfließend erhitzt, die Lösung auf etwa $\frac{1}{5}$ ihres Volumens auf dem Wasserbad eingengt und stark abgekühlt. Es scheiden sich aus ihr 5.6 g schwach gelb gefärbte, gut ausgebildete, lange Nadeln ab, die nach Trocknen bei 110° aus 15 ccm absol. Alkohol umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt dieses doppelt-salzsäuren Salzes des $[\beta$ -(2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoly)-äthyl]-amins liegt bei 209°.

0.4213 g Sbst.: 0.3426 g AgCl. — $C_{18}H_{20}ON_2Cl_2$. Ber. Cl 20.0. Gef. Cl 20.12.

0.1421 g Sbst.: 4.9 ccm N (14°, 752 mm). — 0.3841 g Sbst.: 0.1088 g Pt.

$C_{18}H_{20}ON_2Cl_2Pt$. Ber. N 4.08, Pt 28.4. Gef. N 4.01, Pt 28.3.

Das freie $[\beta$ -(2-Phenyl-6-methoxy-4-chinoly)-äthyl]-amin wird, wie vorstehend beschrieben, erhalten. Die sich ausscheidenden langen, meist strahlig angeordneten, seidenglänzenden Nadeln werden abgesaugt und chlor-

frei gewaschen. Die in Alkohol, Äther, Benzol leicht lösliche Substanz schmilzt nach Trocknen über Schwefelsäure bei 54°.

0.1874 g Sbst.: 16.6 ccm N (16.5°, 742 mm). — $C_{18}H_{18}ON_2$. Ber. N 10.07. Gef. N 10.18.

Das Sulfat bildet prismatische Krystalle. Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung dieser Base einen weißen, flockigen Niederschlag, Kaliumchromat kurze, gelb gefärbte Nadeln, Ferrocyankalium gut ausgebildete, blaue Prismen. Jod-Jodkalium fällt aus schwefelsaurer Lösung lange, stäbchenförmige Nadeln. Das Platinsalz kommt aus verd. Salzsäure als intensiv gelb gefärbtes, kristallinisches Pulver. Das Pikrat stellt aus Alkohol goldgelbe, lanzettförmige Blättchen dar.

502. Oscar Loew: Einige Bemerkungen zur Chemie des Eiweißes.

(Eingegangen am 26. Oktober 1925.)

Wenn es auch zu begrüßen ist, daß man sich bemüht, mit Hilfe der üblichen Methoden einen Einblick in die Konstitution des Eiweiß-Moleküls zu erlangen, so ist es doch nicht zulässig, aus den erhaltenen Resultaten, selbst wenn sie einwandfrei die chemische Struktur des Eiweiß-Moleküls beweisen würden, Schlüsse zu ziehen auf die Art der Eiweiß-Bildung in den Pflanzen, wie das bereits geschehen ist.

Die Pflanze bildet nicht zuerst eine Reihe von Amino-säuren und Diketo-piperazinen, um sie in ganz bestimmter Ordnung und Menge zu einem großen Molekül zu vereinigen — das würde vor allem nicht der physiologischen Arbeitsweise von Zellen entsprechen —, sondern sie fabriziert mit großartiger Schnelligkeit aus Glucose, Ammoniak (bzw. Asparagin) und Sulfaten das Eiweiß-Molekül. Außer Asparagin kann keine einzige Amino-säure, kein Diketo-peperazin mit dem Eiweiß-Bildungsprozeß in der Pflanze in Beziehung gebracht werden.

Bisher hat nur ein einziger Forscher den Eiweiß-Stoffwechsel in den Pflanzen gründlich bearbeitet. Die zahlreichen Arbeiten des leider viel zu früh verstorbenen E. Schulze, unter Beihilfe von Mitarbeitern, von denen Winterstein und Trier besonders zu erwähnen sind, wurden bisher von allen, welche rein chemische Forschungen über die chemische Konstitution von Eiweiß und anderen Proteinstoffen ausgeführt und daraus Schlüsse auf die Eiweiß-Bildung in den Pflanzen gezogen haben, völlig ignoriert. E. Schulzes Arbeiten¹⁾ zeigen u. a., daß, nachdem bei der Keimung von Samen²⁾ die Reserve-Eiweißkörper peptonisiert und in Amino-säuren gespalten sind, diese Amino-säuren auf dem Wege zu den Vegetationspunkten (Meristemen) oxydiert werden, wobei ihr Stickstoff schließlich als Asparagin erscheint³⁾. Dieses dient dann im Verein mit Zucker und Sulfaten bei der Bildung neuer Zellen zum Eiweiß-Aufbau.

¹⁾ Diese sind meistens veröffentlicht worden in den Landwirtschaftlichen Jahrbüchern und den Landwirtschaftlichen Versuchsstationen, und zum Teil in Bd. 24 der Zeitschrift für physiologische Chemie.

²⁾ Schulze hat die Samen von Leguminosen zu seinen Versuchen gewählt, weil diese besonders reich an Eiweißstoffen sind und daher am besten die Studien über die folgenden Veränderungen ermöglichen.

³⁾ Schulze äußerte an einer Stelle: „Es sieht aus, als ob sämtliche Amino-säuren in Asparagin verwandelt würden“.