

ponenten des Chlorophylls untersucht und die Auskochungen der Blätter der Linden, Eschen, Buchen und Eichen ergaben rothgelbe Lösungen, welche Gerbsäure enthielten. Ich erwähne diese bekannte Thatsache nur deshalb, weil ich in den Reactionsproducten des Herbstgelbs keine Gerbsäure nachweisen konnte.

Angeregt durch die Versuche von C. Timiriaseff¹⁾ stellte ich Versuche über die Entfärbung der, in der lebenden Zelle, der Herbstfärbung sehr leicht, andererseits sehr schwer unterliegenden Chlorophyllarten an.

Zu ersterer Art gehört das Buchen-, zu letzterer das Robinienchlorophyll. Nascirender Wasserstoff, Essigsäure und Schwefelsäure wirkten bei beiden Chlorophyllarten gleich stark, directes Sonnenlicht allein entfärbte das in der lebenden Zelle so resistente Robinienchlorophyll sehr schnell unter Absatz eines flockigen Niederschlags.

Für die gütige Ueberlassung seines Laboratoriums bei der Darstellung des Phylloxanthins und Phyllocyanins bin ich Hrn. Apotheker Paul Kobes zu aufrichtigstem Danke verpflichtet.

Crone a. d. Brahe im October 1895.

551. St. Niementowski und B. Orzechowski: Synthesen der Chinolinderivate aus Anthranilsäure und Aldehyden.

(II. Mittheilung über Chinolinderivate von St. Niementowski.)

[Vorgelegt d. Akad. d. Wiss. in Krakau in der Sitzung v. 4. Novbr. 1895.]

(Eingegangen am 7. November.)

In meiner ersten Mittheilung über Synthesen der Chinolinderivate²⁾ habe ich nachgewiesen, dass gewisse Ketone und Carboketon-säuren mit Anthranilsäure unter Austritt von zwei Molekülen Wasser reagiren und Derivate des γ -Oxychinolins ergeben. Ganz analog verläuft die Einwirkung aliphatischer Säureamide auf Anthranilsäure unter Bildung der δ -Oxychinazolinderivaten³⁾. Von demselben Gesichtspunkte und nach derselben Richtung sollte nun das Verhalten dieser Säure den fetten Aldehyden gegenüber geprüft werden. Insofern die Anthranilsäure gleichzeitig als Säure und Base, als Amin reagiren kann, war von vorn herein im Hinblick auf die Arbeiten von Friedländer und Göhring, Döbner und v. Miller und C. Beyer eine Complication des Reactionsverlaufes vorauszu-

¹⁾ Diese Berichte 19, Ref. 355.

²⁾ St. Niementowski, diese Berichte 27, 1394.

³⁾ St. Niementowski, Journ. f. prakt. Chem. 51, 564.

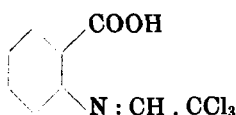
sehen. In der That gelang es mir, in einem einzigen Falle, die Bildung des Condensationsproductes als γ -Oxychinolinderivates durchzuführen, in allen anderen entstanden neue Körper im Sinne der Döbner-Miller'schen Chinaldinsynthese.

Auf ihr Verhalten gegen Anthranilsäure sind folgende Aldehyde untersucht worden: Methanal, Aethanal, Pentanal, Chloral, Propanal und Oenanthol. Bei den drei ersten waren die Resultate derartig wenig versprechend, dass die Untersuchung theilweise sistirt worden ist, — dagegen am günstigsten gestalteten sich die Verhältnisse bei dem Oenanthol.

Zum Speciellen übergehend sei hervorgehoben, dass:

1) Die Darstellung reiner Schiff'scher Base aus Aethanal angesichts der Unbeständigkeit der Verbindung nicht gelingen wollte.

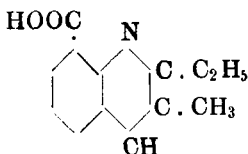
2) Leicht war dagegen diese Aufgabe, dank der ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit der Verbindung:



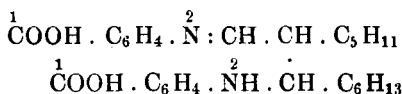
bei dem Chloral erreicht.

3) Propanal ergab vor allem Propenylanthranilsäure und als weiteres Condensationsproduct

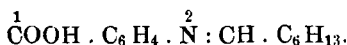
4) im Sinne der Döbner-Miller'schen Chinaldinsynthesen, β -Methyl- α -äthyl-chinolincarbonsäure:



5) Oenanthol und Anthranilsäure lieferten als erstes Condensationsproduct eine bimolekulare Schiff'sche Base $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$, welche analog den von v. Miller und Plöchl¹⁾ studirten Körpern zusammengesetzt sein dürfte:

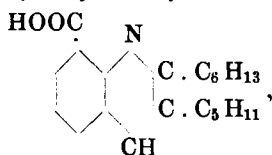


6) Diese geht beim Erhitzen in die monomolekulare Form einer Heptylidenanthranilsäure über:

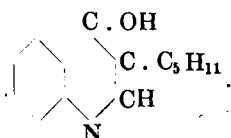


¹⁾ W. v. Miller und J. Plöchl, diese Berichte 25, 2021.

7) Von der Heptylidenantranilsäure gelangt man leicht und auf verschiedenen Wegen zur β -Amyl- α -hexylchinolincarbonensäure:



8) doch nur unter bestimmten Bedingungen zum β -Amyl- γ -Oxychinolin:



9) Unter nicht näher festgestellten Bedingungen entsteht aus Oenanthol und Antranilsäure neben Schiff'schen Basen ein Körper von der Zusammensetzung $C_{21}H_{20}N_2O_2$ als Nebenproduct.

Antranilsäure und Aethanal. Aethylidenantranilsäure.

Die Einwirkung des Acetaldehyds auf Antranilsäure verläuft sehr energisch und unter bedeutender Wärmeentwicklung. Nur ein einziges Mal wurde beim unmittelbaren Vermischen beider Körper die Bildung einer prachtvoll krystallisirten Substanz beobachtet, die indessen leider nicht analysirt werden konnte. Annähernd reine Aethylidenantranilsäure wurde gewöhnlich wie folgt dargestellt: In einem geräumigen, wo möglich von aussen gekühltem Mörser, wurden successive kleine Portionen der Antranilsäure und Aethanal zusammengebracht und mittels Pistill tüchtig durchknetet. Die nach einiger Zeit erhärtete Substanz wurde gepulvert und aus Aether krystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel sich ausscheidende Krystallmassen besitzen keinen constanten Schmelzpunkt — derselbe liegt in den Grenzen von $100-140^{\circ}$ — je nach dem Reinheitsgrade der Fraction. Durch zahlreiche Analysen wurde festgestellt, dass die ursprünglich im Reactionsproducte enthaltene Aethylidenantranilsäure schon durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether in ihre Bestandtheile zersetzt wird; in Folge der Unbeständigkeit der Substanz wurde ein Reindarstellen derselben unmöglich.

Analyse: Ber. für $C_9H_9NO_2$.

Procente: C 66,26, H 5,50, N 8,59.

Gef. » » 64,89, 65,47, » 5,57, 5,37, » 8,76.

Die Analysen beweisen indessen zur Genüge, dass die Reaction durch die einfachste Gleichung



veranschaulicht wird.

2 E klein, durch jede der Prismenflächen tritt eine Axe aus, und zwar scheinbar um circa 43° (Na-licht) geneigt gegen die zugehörige Normale in der Richtung zur Axe a.

Dispersion der Axen recht stark.

Nach den beiden Prismenflächen existirt eine vollkommene Spaltbarkeit, welche dem Grade nach indessen deutlich verschieden ist, so dass man auf das monokline System schliessen möchte, aber die optische Untersuchung — soweit sie durchgeführt werden konnte — spricht für das rhombische System.

Die Trichloräthylidenanthranilsäure schmilzt bei 152° . In organischen Solventien, besonders in der Siedehitze leicht löslich. In kaltem Wasser unlöslich, in kochendem zersetzt sie sich unter Ausscheidung von Anthranilsäure und Chloroform; ebenso zersetzend wirken Säuren und Alkalien.

Als Nebenproducte bei der Condensation der Anthranilsäure und Chloral entstehen noch ein in Alkohol schwer, in Wasser unlöslicher Körper, Schmp. 166° und ein violetter Farbstoff, Substanzen deren Untersuchung im Gange ist.

Anthranilsäure und Propanal.

Propylidenanthranilsäure.

Das bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Reactionsproduct molekularer Mengen von Anthranilsäure und Propanal bildet eine gelbe undurchsichtige halb feste Masse, welche mit kaltem Aether behandelt die Propylidenanthranilsäure als gelbes Pulver zurücklässt.

Analyse: Ber. für C_8H_7N $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{N: CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$.

Procente: C 67.79, H 6.22, N 7.91.

Gef. » » 67.59, » 6.75, » 7.34.

Im Capillarrohr schmilzt die Substanz bei 115° zu einem bernsteingelben Oele, welches bei $140-150^\circ$ sich unter Gasentwicklung zersetzt.

Unlöslich in Mineralsäuren, löslich in Alkalien. Aus diesen Lösungen wird es durch Säuren als milchig-gelber, flockiger Niederschlag ausgefällt. In organischen Solventien sehr leicht löslich zu Flüssigkeiten von lebhafter blauer Fluorescenz.

β -Methyl- α -äthylchinolin-o-carbonsäure.

50 g fein gepulverter Anthranilsäure wurden portionenweise in einen geräumigen, 50 g Propanal fassenden Kolben eingetragen. Wegen bedeutender Wärmeentwicklung und in Anbetracht grosser Flüchtigkeit des Aldehydes muss für Eiskühlung vorgesorgt werden.

Nachdem nach längerem Stehenlassen der Kolbeninhalt dickflüssig geworden ist, wurde zum Zwecke der Ueberführung der Propyliden-

anthranilsäure in die neue Verbindung einige Zeit im Wasserbade unterm Kühler erhitzt. Die resultierende orangerothe, spröde Masse kann auf verschiedene Weise weiter verarbeitet werden. Am raschesten gelangt man zum Ziele durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und schliesslich Eisessig. Einmaliges Ueberführen der Säure in Natrium- oder Kaliumsalz, Wiederausfällen durch Essigsäure erhöhen den Reinheitsgrad des Productes.

Die Ausbeute an chemisch reiner Substanz beträgt ca. 20 pCt. der angewandten Anthranilsäure.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}NO_2$

Procente: C 72.56, H 6.05, N 6.51.

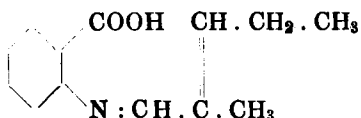
Gef. » » 72.72, 72.25, » 6.66, 6.10, » 6.76, 6.71.

β -Methyl- α -äthylchinolincarbonsäure krystallisirt in blassgelben Nadeln oder Blättern vom Schmp. 221° . Ihrem chemischen Verhalten nach ist sie zugleich Säure und Base, — sie ist löslich bei gewöhnlicher Temperatur in Säuren und Alkalilaugen, in kohlen-sauren Alkalien erst in der Siedehitze.

Schwer löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, etwas leichter löslich in Aethylacetat und Eisessig, beinahe unlöslich in Aether. Schwer löslich in siedendem Wasser, krystallisirt daraus in feinen Nadeln.

Methyläthylacroleinantranilsäure.

Diese Schiff'sche Base von der Structur



findet sich in grösseren Mengen in den Mutterlaugen der vorhergehenden Säure. In annähernd reinem Zustande wurde die Verbindung folgendermaassen gewonnen: Die nach dem Abdestilliren des Weingeistes aus den genannten Mutterlaugen zurückbleibenden dickflüssigen Massen wurden in Natronlauge gelöst, filtrirt und mit Salzsäure in Form schmutzig-gelber Flocken ausgefällt. Der Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet in Aether gelöst, von geringen Quantitäten dunkelbrauner Harze abfiltrirt und mit Calciumchlorid entwässert. Die ätherische Lösung wurde sodann zur Trockne abgedampft, die zurückbleibende bernsteingelbe Masse an der Luft getrocknet und analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}NO_2$.

Procente: C 71.89, H 6.91, N 6.45.

Gef. » » 70.76, » 7.34, » 6.73.

Methyläthylacroleinantranilsäure besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sie erweicht bei 100° und zersetzt sich bei ca. 105° C.

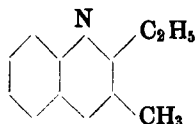
Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse ähnelt sie am nächsten der Propanalanthranilsäure. Für die Auffassung der Substanz als Schiff'sche Base von der angegebenen Structur beweisend sind folgende Umstände:

In alkoholischen Lösungen liefert die Substanz nach längerem Stehen an der Luft ganz geringe Mengen der Methyläthylchinolin-carbonsäure, Schmp. 221°.

Bei der trocknen Destillation resultirt hier dasselbe Methyläthylchinolin, welches auch aus β -Methyl- α -äthylchinolin-*o*-carbonsäure entsteht.

β -Methyl- α -äthylchinolin.

O. Doebner und W. v. Miller ¹⁾ beschrieben vor Jahren unter diesem Namen eine von F. H. Kugler aus Anilin und Propionaldehyd dargestellte Base, und gaben derselben folgende Formel:



Diese Verbindung wurde auch aus β -Methyl- α -äthylchinolin-*o*-carbonsäure durch trockne oder Zinkstaubdestillation erhalten:



Aus einem mit hoch angesetzttem Seitenrohr versehenen Fractionskölbchen destillirt bei 268° in Folge Zersetzung der Säure ein bald erstarrendes Oel, welches durch Auflösen in Aether von geringen Mengen mitgerissener Säure befreit, nach dem Verdunsten des Aethers als weisse Krystallmasse vom Schmp. 56° zurückbleibt.

Die Analyse und die nähere Untersuchung der Eigenschaften ergab die Identität mit der Eingangs erwähnten Base.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$.

Procente: C 84.21, H 7.60, N 8.19.

Gef. » » 84.31, » 7.74, » 9.02.

Die bei der Zinkstaubdestillation der β -Methyl- α -äthylchinolin-*o*-carbonsäure Schmp. 221° erhaltene Base besass dieselbe procentische Zusammensetzung:

Gef. Procente: C 84.04, H 8.19.

und ergab ein in verästelten Blättchen oder Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz, Schmp. und Zersetzungspunkt 238°, welches in lufttrocknem Zustande zwei Molekeln Krystallwasser enthielt:

Analyse: Ber. für $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Procente: H_2O 4.57.

Gef. » » 4.68.

¹⁾ O. Doebner und W. v. Miller, diese Berichte 17, 1714.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: C 38.32, H 3.73, Pt 25.92.

Gef. » » 38.88, » 4.17, » 25.83.

Die Base verharrte hartnäckig in flüssigem Zustande und konnte nicht zum Erstarren gebracht werden, weder durch bedeutende Temperaturerniedrigung, noch durch Impfen mit Krystallen derselben Gattung; vielleicht ist dieses Verhalten durch Anwesenheit geringer Mengen hydrirter Chinoline zu erklären?

Bezüglich des Platindoppelsalzes muss ich bemerken, dass Kugler entweder unter ganz anderen Bedingungen gearbeitet und in Folge dessen das Salz wasserfrei bekommen hat, oder den Wassergehalt desselben einfach übersehen hat, indem er ein bei höherer Temperatur getrocknetes Salz direct zur Platinbestimmung verwandte.

Dieselbe Base entsteht auch bei der trocknen Destillation der Methyläthylacroleinanthranilsäure. Die Identität wurde durch Stickstoffbestimmung in der freien Base

Analyse: Ber. Procente: N 8.19

Gef. » » 8.56

Darstellung und Analyse des Platindoppelsalzes

Ber. Procente: Pt 25.92

Gef. » » 26.38

festgestellt.

Das β -Methyl- α -äthylchinolin ist aber nicht das einzige bei dieser Zersetzung auftretende Product. Von 300 bis ca. 390° destilliren bedeutende Mengen dickflüssiger gelber Oele, deren Farbe bei 395 bis 425° in Orangeroth übergeht. Diese letztere, beim Erkalten glasig erstarrende Fraction lieferte nach dem Auflösen in Aether eine ganz geringe Quantität gelber, in Alkohol ziemlich schwer löslicher Nadeln, Schmp. ca. 262°. Die nähere Untersuchung dieser Substanzen ist noch nicht abgeschlossen.

Anthranilsäure und Oenanthol.

Polymere Heptylidenanthranilsäure, $C_{28}H_{38}N_2O_4$.

Aequimolekulare Mengen beider Componenten reagiren energisch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Nachdem die Heftigkeit der Reaction etwas nachgelassen hat, wurde noch kurze Zeit im Wasserbade, oder über freier Flamme gelinde erwärmt. Die anfangs klare dickflüssige Masse wurde beim Erkalten fest und undurchsichtig. In diesem Stadium wurde sie mit kaltem Aether behandelt, das zurückbleibende getrocknet, nochmals mit Aether extrahirt und wiederholt aus Alkohol, Aceton oder Aether umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{38}N_2O_4$.

Procente: C 72.10, H 8.15,

Gef. » » 72.09, 70.90, 71.17, 71.38, » 8.23, 8.47, 8.11,

Procente: N 6.00.

Gef. » » 6.68, 6.12, 6.01.

Das Molekulargewicht wurde für diese Substanz aus der Gefrierpunktserniedrigung einer phenolischen Lösung bestimmt. Werthe, die mit der angenommenen Formel $C_{28}H_{38}N_2O_4$ annähernd stimmen, sind schwer zu erhalten, erstens wegen der geringen Löslichkeit meiner Substanz in Phenol — und zweitens wegen der schon bei wenig erhöhter Temperatur vor sich gehenden Spaltung der Moleküle $C_{28}H_{38}N_2O_4$ in die einfachere $C_{14}H_{19}NO_2$.

g Phenol	g Substanz	beobachtete Depression des Gefrierpunktes	Molekulargewicht
28.75	0.661	0.40°	425
20.424	0.342	0.37°	322
20.424	0.342	0.415°	286

Molekulargewicht berechnet = 466.

In Eisessiglösung wurden Werthe gefunden, die auf gänzlichen Zerfall des Moleküles in diesem Lösungsmittel hindeuten.

Die polymere Heptylidenanthranilsäure krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmp. 183°.

In kochendem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Mineralsäuren, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur; bei erhöhten Wärmegraden erleidet die Substanz weitergehende Veränderung.

In organischen Solventien im Allgemeinen wenig löslich.

Heptylidenanthranilsäure, $C_{14}H_{19}NO_2$.

Wurde erhalten durch länger andauerndes Erhitzen der polymeren Modification vom Schmp. 183° auf eine nahe dem Schmelzpunkte liegende Temperatur — oder direct bei der Einwirkung des Oenanthols auf Anthranilsäure, falls bis zu dem Zeitpunkte erhitzt wurde, wo das erkaltete Reactionsproduct ein klares und durchsichtiges Glas bildet. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether erhält man die Substanz vom constanten Schmp. 93°.

Analyse: Ber. für $COOH.C_6H_4.N:CH.C_6H_{13}$

Procente: C 72.10, H 8.15, N 6.00.

Gef. » » 72.32, 72.73, 72.59, » 8.06, 8.33, » 6.55.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in Phenollösung durchgeführt:

g Phenol	g Substanz	Depression des Gefrierpunktes	Molekulargewicht
26.87	0.6155	0.78	224
26.87	0.6155	0.81	215
15.4	0.437	0.86	244
15.4	0.437	0.94	224
15.4	0.592	1.17	232

Berechnet für $C_{14}H_{19}NO_2$. M = 233.

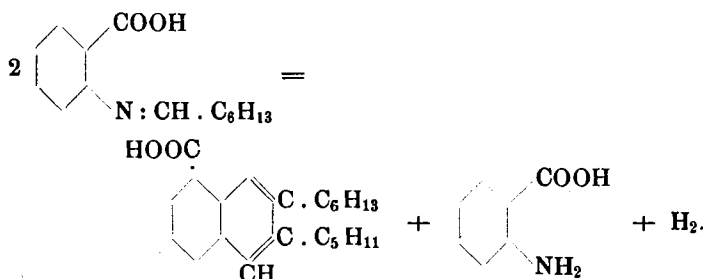
Heptylidenanthranilsäure ist ausgezeichnet durch besondere Krystallisationsfähigkeit ihrer ätherischen Lösungen.

Sie schmilzt bei 93° C. Unlöslich in kaltem Wasser, in siedendem schmilzt sie zum Oele. Löslich in Alkalien — unlöslich in Mineralsäuren, — beiderartige Agentien führen nach längerer Einwirkungsdauer die Umwandlung in β -Amyl- α -hexylchinolincarbonsäure herbei.

In organischen Solventien bedeutend leichter löslich als die polymere Modification.

β -Amyl- α -hexylchinolin-*o*-carbonsäure.

Entsteht aus der vorhergehenden Verbindung auf verschiedenen Wegen nach dem Schema



Die Umwandlung kann überaus bequem durch Erhitzen mit conc. Salzsäure oder Alkalilauge bewerkstelligt werden. Zusatz von Wasser fällt aus den Reactionsproducten weisse Nadeln aus, welche aus Aether oder Alkohol umkrystallisirt wurden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_2$.

Procente: C 77.06, H 8.87, N 4.28.

Gef. » » 77.17, 77.43, » 9.58, 8.95, » 4.98.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes wurde in Phenollösung aus der Depression des Gefrierpunktes vorgenommen.

g Phenol	g Substanz	Depression des Gefrierpunktes	Molekulargewicht
29.43	0.6000	0.50°	302
19.00	0.4025	0.46°	340
19.00	0.4025	0.50°	313
19.00	0.5780	0.73°	308
19.00	0.5780	0.77°	292

Molekulargewicht ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_2 = 327$.

β -Amyl- α -hexylchinolincarbonsäure schmilzt bei 69° C. Sie ist leicht löslich in organischen Solventien wie Alkohol, Aether, Benzol, besonders in der Siedebitze. Unlöslich in kaltem Wasser.

Die Untersuchung der Krystallform dieser Substanz verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. A. Fock in Berlin:

»Rhombisch $a : b : c = 0.4727 : 1 : ?c$.

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$, $m = \{110\} \infty P$,

$n = \{120\} \infty \bar{P} 2$, $l = \{210\} \infty \bar{P} 2$ und $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$

Die farblosen Krystalle sind theils prismatisch nach Verticalaxe, theils tafelförmig nach dem Pinacoïd $b \{010\}$ und zeigen eine Länge bis zu 7 mm und eine Dicke bis zu $\frac{1}{2}$ mm. Von den Prismenflächen herrschen diejenigen der primären Form m vor. An den Enden der prismatischen Individuen konnte zum Theil eine Pyramide aufgefunden werden, indessen waren die Flächen derselben zu unvollkommen, um eine Messung zuzulassen.

Beobachtet	Berechnet
$b : m = (010) : (110) = 64^{\circ} 42'$	
$b : n = (010) : (120) = 46^{\circ} 49'$	$46^{\circ} 36\frac{1}{2}'$
$b : l = (010) : (210) = 76^{\circ} 28'$	$76^{\circ} 42'$
Spaltbarkeit vollkommen nach $a \{100\}$.	
Ebene der optischen Axen = Basis $\{001\}$.	
Erste Mittellinie = Axe a .	

2E sehr gross, die Axen erscheinen im Polarisationsinstrument ganz am Rande des Gesichtsfeldes.

Dispersion der Axen wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht deutlich zu erkennen.

!! Die β -Amyl- α -hexylchinolin-*o*-carbonsäure besitzt gleichzeitig den Character einer Säure und Base: bildet Salze mit conc. Mineralsäuren und starken alkalischen Laugen, welche jedoch schon in verdünnten wässrigen Lösungen in ihre Bestandtheile zerfallen.

Das salzsaure Salz krystallisirt in weissen seideglänzenden Nadeln Schmp. 200° und entsteht durch Einleiten trockner Chlorwasserstoffsäure in die ätherische Lösung der Heptylidenanthranilsäure Schmp. 93° , ein Verfahren welches auch als Darstellungsmethode der Amylhexylchinolincarbonsäure verwendet werden kann.

Ausser den geschilderten, der Säuren oder Alkalien sich bedienenden Methoden der Darstellung der β -Amyl- α -hexylchinolin-*o*-carbonsäure wurde im weiteren Verlaufe der Arbeit gefunden, dass dieselbe aus Heptylidenanthranilsäure vom Schmp. 93° einerseits, und Essigsäureanhydrid resp. Oenanthol andererseits, oder beim einfachen Erhitzen jener Säure, in diesem letzteren Falle nicht ohne Nebenproducte, ebenfalls gebildet wird.

Es wurden z. B. 10 g Heptylidenanthranilsäure und 20 g Essigsäureanhydrid unterm Rückfluss 2 Stunden lang kochen gelassen. Im Laufe der Nacht schied sich die Amylhexylchinolincarbonsäure im Betrage von ca. 4 g aus und ergab nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol folgende analytischen Resultate:

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{29}NO_2$.

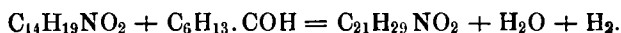
Procente: C	77.06,	H	8.87.
Gef. »	» 76.55, 76.20,	»	10.04, 9.67.

Die mit 4 fachem Wasserquantum versetzten Filtrate lieferten 8 g weisse, bei 72—90° schmelzende Substanz, aus der durch fractionirte Krystallisation weitere Mengen der Säure vom Schmp. 69° und Acetantranilsäure vom Schmp. 185° isolirt wurden.

Analyse: Ber. für $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
 Procente: C 60.33, H 5.03.
 Gef. » » 60.31, » 5.19.

Die Condensation verlief demnach genau nach der Gleichung
 $2\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2 + (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O} = \text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_2 + \text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2.$

Vielleicht noch glatter findet die Reaction der Heptylidenantranilsäure mit Oenanthol statt. Aequimolekulare Mengen beider Stoffe reagiren schon im Wasserbade unter Ausscheidung von Wasser im Sinne der Gleichung



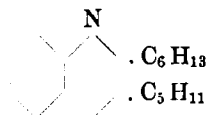
Nach genügend langem Erhitzen bleibt die Ausbeute an reiner Säure nicht weit hinter der berechneten zurück.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_2$.
 Procente: C 77.06, H 8.87.
 Gef. » » 77.00, » 8.88.

Als interessant mag erwähnt werden, dass das ganze System nach dem Erhitzen ein höheres Gewicht besass als vorher, infolge des Hinzutretens des Sauerstoffes der Luft, auf dessen Kosten die Oxydation sich vollzogen hat. Die ganze Reaction bildet einen interessanten Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus der Döbner und v. Miller'schen Chinaldinsynthesen.

β -Amyl- α -hexylchinolin.

Die Structur der β -Amyl- α -hexylchinolin-*o*-carbonsäure ergibt sich aus ihrer Spaltung in Kohlensäure und die längst bekannte, aus Oenanthol und Anilin in Gegenwart von Salzsäure dargestellte Base¹⁾ von der Formel:



Die Spaltung der Säure wurde wie beim entsprechenden Propanalderivate durch trockne oder Zinkstaubdestillation erzielt. In beiden Fällen entstanden Oele von den charakteristischen in der Literatur angegebenen Eigenschaften und constantem Siedepunkt 355°, dieselben besaßen auch annähernd die geforderte procentische Zusammensetzung:

¹⁾ O. Doebner und W. v. Miller, diese Berichte 17, 1719.

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{29}N$.

Procente: C 84.81, H 10.25, N 4.94.
 Gef. » » 84.56, 83.74, 83.88, » 10.18, 10.18, » 5.31, 5.39, 4.10.

γ -Oxy- β -amylchinolin.

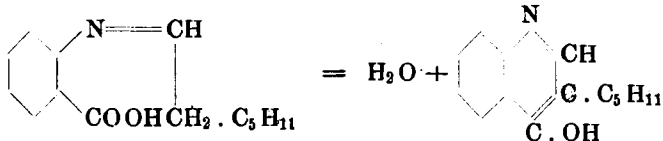
Die Bildung dieser Verbindung haben wir zum ersten Male beobachtet als Heptylidenanthranilsäure, Schmp. 93° , im zugeschmolzenen Rohre 30 Stunden lang auf 200° erhitzt wurde. Neben Kohlensäure, Anilin und Wasser wurde im Rohre eine feste Substanz vorgefunden, welche aus Aether in breiten, weissen, seideglänzenden Nadeln, Schmp. 85° , auskrystallisirte.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}NO$.

Procente: C 78.14, H 7.91, N 6.51.

Gef. » » 78.27, » 8.26, » 7.57, 7.39.

Die neue Verbindung entstand nach dem Schema



also analog dem Vorgange der Condensation der Anthranilsäure und Acetophenon zum γ -Oxy- α -Phenylchinolin ¹⁾.

Die Ausbeute betrug 10 pCt. der angewandten Heptylidenanthranilsäure.

γ -Oxy- β -amylchinolin charakterisirt sich besonders durch schönen Seideglanz seiner Nadeln. In organischen Solventien ist der Körper im Allgemeinen ziemlich leicht löslich. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkalien und Säuren.

Die Gewinnung grösserer Mengen des γ -Oxy- β -amylchinolins ist keine leichte Aufgabe: das Operiren in zugeschmolzenen Röhren konnte allerdings durch Erhitzen in offenen Kölbchen im Metallbade auf 190 – 200° ersetzt, und die Zeit des Erhitzens bis auf 3 Stunden gekürzt werden, doch das Isoliren der reinen Substanz bereitete Schwierigkeiten. Es entstanden nämlich bei dieser Art der Darstellung neben eigenthümlich isonitrilartig riechenden Oelen feste Substanzen, die durch mühsame Krystallisationen aus 96 pCt. oder sehr stark verdünntem Alkohol in zwei Fractionen zerlegt wurden. Der höher schmelzende Antheil wurde auf γ -Oxy- β -amylchinolin verarbeitet, der von 50 – 65° schmelzende enthält wahrscheinlich β -Amyl- α -hexylchinolin-*o*-carbonsäure. Nachdem diese letztere Substanz nur als Resultat gleichzeitiger Oxydation auftreten kann, soll versucht werden, die Bildung dieses Körpers durch Ausschluss der atmosphärischen Luft während des Erhitzens zu umgehen.

¹⁾ St. Niementowski, diese Berichte 27, 1896.

Nach Beschaffung einiger Gramm des γ -Oxy- β -amylchinolins soll zur Controlle der angenommenen Structurformel die Zinkstaubdestillation ausgeführt werden.

Der Körper $C_{21}H_{20}N_2O_2$?

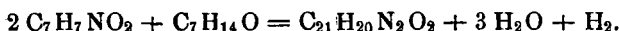
Wie ich schon in der Einleitung hervorgehoben habe, entsteht bei der Condensation der Anthranilsäure mit Oenanthol unter nicht näher festgestellten Bedingungen in sehr geringer Menge eine Substanz von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{21}H_{20}N_2O_2$ oder $C_{21}H_{22}N_2O_2$.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{20}N_2O_2$ Procente: C 75.90, H 6.02, N 8.43.

» « $C_{21}H_{22}N_2O_2$ » » 75.45, » 6.59, » 8.38.

Gef. » » 75.79, » 6.28, » 8.50.

Die gefundenen Zahlen kommen am nächsten der ersten Formel $C_{21}H_{20}N_2O_2$, einem Condensationsproducte im Sinne folgender Gleichung:



Der neue Körper krystallisirt in strohgelben Nadeln Schmp. 243° ; in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in den meist gebrauchten organischen Solventien. Unlöslich in Mineralsäuren und Alkalien.

Wegen Mangels an Material musste die nähere Untersuchung der Substanz ausbleiben.

Lemberg, im October 1895. Technische Hochschule.
Laboratorium für allgemeine Chemie.

552. P. Jannasch: Ueber die Aufschliessung der Silicate durch Borsäure.

(Eingeg. am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

[Vorläufige Mittheilung.]

Um ungestört einige Zeit über den obigen Gegenstand arbeiten zu können, theile ich schon jetzt mit, dass mir und H. Heidenreich die Aufschliessung von Silikaten durch ein Zusammenschmelzen derselben mit Borsäure vollkommen gelungen ist. Hierzu mischen wir 1 g feines Silicatpulver mit der 5—6fachen Menge zuvor entwässerter Säure, worauf das Ganze 15—20 Minuten lang kräftig geglüht wird. Die so erhaltene Schmelze ist entweder fast vollständig, oder unter Hinterlassung grösserer Mengen von Kieselsäureflocken in heissem Wasser und Alkohol löslich. Diese Lösung dampft man nun zur Trockne, am Schluss wiederholt unter Zusatz von starker Salzsäure und Methylalkohol zur Verjagung der Borsäure, worauf die Analyse nach der üblichen Weise erfolgt. Wir haben bereits eine Reihe