

wenig Wasser gelöst sind, hinzu. Die Lösung trübt sich beim jedesmaligen Einfallen des Piperidins vorübergehend, wird dann wieder fast klar und scheidet schliesslich eine beträchtliche Menge Oel ab. Gleichzeitig färbt sie sich schwach röthlich. Zur Beendigung der Reaction erwärmt man nun kurze Zeit auf 30—40°; nach dem Abkühlen erhält man jetzt eine reichliche Krystallisation eines röthlich gefärbten Products, das, aus Alkohol umgelöst, die Zusammensetzung $C_{15}H_{27}O_2N_3$ besitzt.

0.1106 g Sbst : 0.2612 g CO_2 , 0.0964 g H_2O . — 0.1208 g Sbst. : 0.2840 g CO_2 , 0.1054 g H_2O . — 0.1262 g Sbst. : 16.7 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{15}H_{27}O_2N_3$. Ber. C 64.05, H 9.60, N 14.95.
Gef. » 64.40, 64.11, » 9.68, 9.69, » 15.15.

Die Verbindung ist auch in beissem Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt in schwach röthlich gefärbten, warzenförmigen Krystallaggregaten, die sich in der Capillare bei ca. 135° verfärben und bei 165° schmelzen. Beim längeren Kochen mit Wasser oder Alkohol tritt unter Rothfärbung Zersetzung ein. Verdünnte Säuren lösen sie unter Salzbildung auf, ebenso wird sie durch Alkalien leicht aufgenommen, aber nicht mit der für die Salze der Isonitrosoketone charakteristischen Gelbfärbung, die auch das oben beschriebene Derivat des Isonitrosoacetophenons zeigt. Das zweite Molekül Methanolpiperidin dürfte deshalb hier ätherartig an Sauerstoff gebunden und die Verbindung wahrscheinlich als Piperidomethyläther des 1-Piperidyl-2-isonitroso-3-*aci*-butanons aufzufassen sein.

354. St. v. Niementowski:

Ueber die Einwirkung des Benzoylessigesters auf Anthranilsäure.
(III. Mittheilung über Synthesen der Chinolinderivate¹⁾).

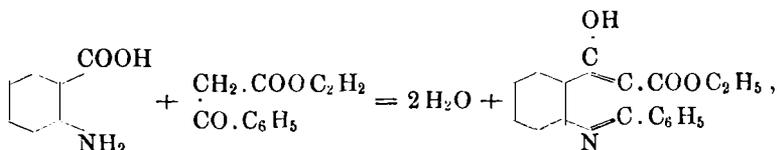
[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Kraków am 9. Mai 1905].

(Eingegangen am 9. Mai 1905.)

Die Condensation der Anthranilsäure mit Benzoylessigester ist ein Specialfall der allgemeinen Reaction, welche zwischen Verbindungen mit der Gruppierung $.CH_2.CO.$ und aromatischen *o*-Amino-carbonsäuren vor sich gehen kann. Auf Grund der vor zwölf Jahren bei der Einwirkung des Acetessigesters auf Anthranilsäure gesammelten

¹⁾ Diese Berichte 27, 1394 [1894]; 28, 2809 [1895].

Erfahrung war vorauszusehen, dass die Condensation mit Benzoylessigester gemäss der Gleichung:



unter Bildung des γ -Oxy- α -phenyl- β -chinolincarbonsäureesters stattfinden wird. Angesichts der weitgehenden Analogie der beiden Condensationsfälle konnte hier weiter die Entstehung einer oberhalb 300° schmelzenden, in gewöhnlichen Solventien sehr schwer löslichen Verbindung erwartet werden. Das Experiment zeigte nun aber, dass die Zahl der Einwirkungsproducte nicht auf zwei beschränkt ist, sondern, je nach der Zeitdauer des Condensationsvorganges, den Temperaturgrenzen und dem Reinheitsgrade der Ausgangsmaterialien, auch grösser sein kann. Die nahe Verwandtschaft mancher dieser Körper, ihre Löslichkeitsverhältnisse, ganz besonders aber das langsame Auskrystallisiren aus den öligen Mutterlaugen, erschwerten bedeutend die Erforschung ihrer chemischen Natur. Wie weit diese Aufgabe bisher gelöst ist, soll in Folgendem geschildert werden.

Experimenteller Theil.

Von den zahlreichen, systematisch aufgearbeiteten Condensationsvorgängen wähle ich hier zur genaueren Berichterstattung zwei typische Fälle von etwas abweichendem Verlauf.

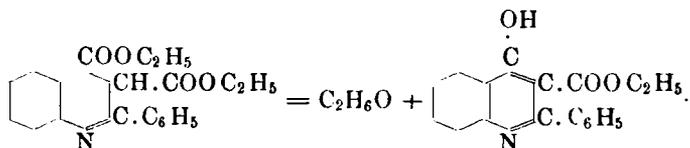
Molare Mengen chemisch reiner Anthranilsäure (137 g) und Benzoylessigesters (192 g) wurden 50 Stunden lang auf 140–150° am Rückflusskühler im Metallbade erhitzt. In der resultirenden dicklichen Flüssigkeit erscheinen nach einigen Tagen die ersten Anfänge der Krystallisation, welche sich langsam auf den ganzen Kolbeninhalt verbreitet. Das Krystallinische wurde vom Oel abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und auf porösen Thonplatten getrocknet. Es wog ca. 20 g. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurden daraus zwei Körper in reinem Zustand isolirt: die Hauptmenge, 18.5 g, bestand aus schneeweissen, lebhaft glänzenden, rechteckigen Stäbchen, welche bei 262° unter Aufschäumen schmolzen; das Uebrige, ca. 1.4 g, krystallisirte aus den Mutterlaugen in gelblichen Nadeln von Schmp. 308°.

Die niedriger schmelzende Substanz besass die Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$.

0.2044 g Sbst.: 0.5499 g CO₂, 0.1078 g H₂O. — 0.1856 g Sbst.: 0.5012 g CO₂, 0.0912 g H₂O. — 0.2277 g Sbst.: 10.7 ccm N (24°, 728 mm. — 0.1861 g Sbst.: 8.1 ccm N (23°, 736 mm).

C₁₈H₁₅O₃N. Ber. C 73.72, H 5.12, N 4.78.
Gef. » 73.37, 73.64, » 5.86, 5.46, » 5.04, 4.75.

Wie vorausgesehen, war der Körper ein γ -Oxy- α -phenyl- β -chinolincarbonsäureester, identisch mit der Verbindung, welche F. Just¹⁾ aus Anilbenzenylmalonsäureester durch Erhitzen auf 150° unter Alkoholabspaltung dargestellt hat:



Der Identitätsnachweis stützt sich auf folgende Thatsachen:

1. Durch Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrom wurde der von mir dargestellte Körper in α -Phenylchinolin, Schmp. 84°, übergeführt.

2. Durch dreistündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 190° im eingeschmolzenen Rohr ergab der Körper neben Chloräthyl und Kohlensäure das schon von Just analysirte salzsaure Salz des γ -Oxy- α -phenylchinolins vom Schmp. 232°. Durch Kochen mit kohlensaurem Natrium wurde daraus das γ -Oxy- α -phenylchinolin, Schmp. 253°, in Freiheit gesetzt.

0.1986 g Sbst.: 0.5903 g CO₂, 0.1078 g H₂O. — 0.1029 g Sbst.: 5.3 ccm N (25°, 729 mm).

C₁₅H₁₁ON. Ber. C 81.45, H 4.98, N 6.33.
Gef. » 81.09, » 6.03, » 5.50.

3. Durch längeres Kochenlassen mit verdünnter Kalilauge wurde der Ester zu γ -Oxy- α -phenyl- β -chinolincarbonsäure verseift, welche, aus der alkalischen Lösung vorsichtig mit Salzsäure ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt, bei 232° unter Kohlensäureentwicklung schmolz.

4. Unmittelbarer Vergleich meines Präparates mit einem solchen, welches nach Just's Angaben dargestellt war, ergab die Identität beider Körper: speciell wurde der Schmelzpunkt einer homogenen Mischung beider Substanzen unverändert bei 262° gefunden.

Gelegentlich der Reinigung etwas grösserer Mengen des Esters habe ich die Beobachtung gemacht, dass zum Umkrystallisiren mehr als Aethylalkohol, in welchem der Körper sehr schwer löslich ist, sich Methylalkohol oder Essigsäureanhydrid eignet. Auch nach stundenlangem Kochen mit Essigsäureanhydrid erleidet der Körper keine Veränderung; er erwies sich auch gegen Essigsäureanhydrid und geschmolzenes Natriumacetat in gleichem Grade widerstandsfähig. Die

¹⁾ Feodor Just, diese Berichte 18, 2632 [1885] und 19, 1462 [1886].

Acetylierung der γ -ständigen Hydroxylgruppe misslingt hier also ähnlich wie z. B. beim α -Oxychinolin¹⁾.

Der bei 308° schmelzende Körper gab bei der Verbrennung Zahlen, welche zur Formel $C_{32}H_{20}O_5N_2$ führen.

0.1624 g Sbst.: 0.4455 g CO_2 , 0.0602 g H_2O . — 0.1472 g Sbst.: 7.1 ccm N (24.5°, 730 mm). — 0.1021 g Sbst.: 4.6 ccm N (19.8°, 721.5 mm).

$C_{32}H_{20}O_5N_2$. Ber. C 75.00, H 3.91, N 5.46.
Gef. » 74.81, » 4.11, » 5.17, 4.89.

Höchstwahrscheinlich gehört die Substanz demselben Körpertypus an, von welchem einige Glieder, $C_{22}H_{16}O_5N_2$, $C_{24}H_{20}O_5N_2$ u. s. w., seiner Zeit von mir durch Condensationen der Anthranilsäure mit Acetessigester u. dergl. erhalten worden sind; mit jenen Verbindungen zeigt diese viel Analogien schon in ihren physikalischen Eigenschaften. Gegenüber jenen Körpern begegnen wir jedoch hier einem auffallenden Unterschiede in der Bildungsfähigkeit der Substanz; während nämlich die bis jetzt bekannten hochschmelzenden Condensationsproducte regelmässig bei jeder Reaction auftreten, habe ich die Bildung der bei 308° schmelzenden Substanz nur in einem einzigen, hier beschriebenen Condensationsfalle bemerkt. Die sehr geringe Substanzmenge, welche mir aus dieser Reaction zur Verfügung stand, erlaubte nicht, den interessanten Zusammenhang mit dem Ester der γ -Oxy- α -phenyl- β -chinolincarbonensäure zu prüfen, welcher auf Grund der empirischen Zusammensetzung dieser Körper in der Gleichung:



zum Ausdruck gelangt.

Der neue Körper krystallisirt in feinen, blassgelben Nadeln, welche in zusammenhängenden, filzartigen Massen sich leicht elektrisieren. Schmp. 308°. Unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, etwas leichter löslich in Aceton; ziemlich leicht löslich in kochendem Eisessig. Unlöslich in verdünnten Mineralsäuren, in concentrirter Salzsäure und in Ammoniak; löslich in Alkalilaugen.

Die nach Abscheidung beider oben beschriebenen Substanzen zurückbleibenden Mutterlaugen wurden, mit viel Alkohol verdünnt, mehrere Monate ruhig stehen gelassen. Die jetzt entstehende Krystallmasse enthielt neben dem Ester der γ -Oxy- α -phenyl- β -chinolincarbonensäure geringe Mengen einer in Alkohol schwerer löslichen Substanz, welche nur einige Grade höher als der Ester schmolz. Gegenüber den meisten Reagentien ist das Verhalten der Körper beinahe gleich;

¹⁾ Man vergleiche: La Coste und Valeur, diese Berichte 20, 1822 [1887]; J. Diamant, Monatsh. für Chem. 16, 765 [1895].

bedeutend beständiger erweist sich die höher schmelzende Substanz gegen kochende Kalilauge. Die Verschiedenheit beider Körper tritt in der bedeutenden Erniedrigung des Schmelzpunktes (bis ca. 30°) ihrer homogenen Mischung besonders hervor. In einigen Condensationsfällen wurde dieser Körper zum Hauptproducte: länger andauerndes Erhitzen (bis zu 130 Stunden) der reagirenden Masse scheint seine Entstehung zu begünstigen. Die Aufklärung seiner Constitution muss einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

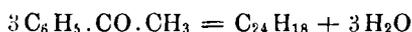
Der zweite typische Condensationsvorgang unterschied sich vom eingangs beschriebenen dadurch, dass das Erhitzen 250 Stunden andauerte und die Temperaturgrenze schliesslich 180° erreichte. Die nach längerem Stehen sich ausscheidende Krystallmasse erwies sich schon bei oberflächlicher Betrachtung inhomogen und konnte bereits durch mechanisches Auslesen annähernd in derbe, bei 160—180° schmelzende Kryställchen und ein krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt ca. 240° getrennt werden. Durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol wurde der schwerer lösliche Körper in strohgelben Nadeln vom Schmp. 171° abgeschieden. Er entpuppte sich bei der Verbrennung als *symm.*-Triphenyl-benzol.

0.2145 g Sbst.: 0.7415 g CO₂, 0.1183 g H₂O.

C₂₄H₁₈. Ber. C 94.12, H 5.88.

Gef. » 94.28, » 6.12.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde zuerst von C. Engler und H. E. Berthold¹⁾ durch Condensation des Acetophenons mittels trockner Salzsäure gemäss dem Schema:



erhalten.

Hier könnte man annehmen, dass die Bildung des Triphenylbenzols direct aus Benzoylessigester erfolgt, nach der Gleichung



Es erübrigt noch, zu prüfen, in wie fern die Anwesenheit des als Spaltungsproduct der Anthranilsäure auftretenden Anilins auf die Bildung des Kohlenwasserstoffes unter den Bedingungen der Reaction fördernd wirkt.

Besondere Versuche ergaben, dass die sehr lange Einwirkungs-dauer beider Componenten etwa um die Hälfte gekürzt werden konnte, wenn gegen Ende des Condensationsvorganges die Temperatur des Metallbades einige Zeit auf 220—240° erhöht wurde.

¹⁾ Diese Berichte 7, 1123 [1874].

Der höher schmelzende, das Triphenylbenzol in geringer Menge begleitende Körper war γ -Oxy- α -phenyl- β -chinolincarbon-säureester¹⁾. Diejenige Krystallisation, welche nach halbjährigem Stehen in der Mutterlauge von der ersten Fraction entstand, war vom Chinolincarbon-säureester fast völlig frei; sie enthielt beinahe reines Triphenylbenzol. Die Gesamtausbeute an Kohlenwasserstoff erreichte ca. 10 pCt. von der Menge der zur Condensation verbrauchten Componenten.

In der dritten Krystallfraction tritt an Stelle des Kohlenwasserstoffes neben dem Chinolincarbon-säureester eine neue stickstoffhaltige, bei 318° schmelzende Substanz auf, welche in besserer Ausbeute entsteht, wenn zwei Mol.-Gew. Anthranilsäure mit einem Mol.-Gew. Benzoylessigester condensirt werden. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° im zugeschmolzenen Rohr wurde der Körper in Anilin und eine neue, bei 355° schmelzende Substanz gespalten. Die Untersuchung dieser Körper ist noch nicht abgeschlossen.

Es wurde bereits eingangs erwähnt, dass die Qualität der Condensationsproducte auch vom Reinheitsgrade der Ausgangsmaterialien abhängig sei. Dieses bezieht sich besonders auf den Benzoylessigester, welcher Aethylbenzolat, herrührend von der Darstellung, enthalten kann. Durch Wechselwirkung mit Anilin entsteht dann Benzanilid, $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$; in Folge seines neutralen Charakters und der Schmelztemperatur 161°, welche nahe an derjenigen des Triphenylbenzols liegt, könnten dann, bei oberflächlicher Betrachtung, leicht Irrthümer entstehen.

Aus der obigen Beschreibung ersieht man deutlich, wie lange Zeiträume erforderlich sind zur Isolirung der gebildeten Condensationsproducte, in Folge der unangenehmen Eigenschaft des langsamen Auskrystallisirens dieser Körper aus den zähen Reactionsmassen. Das Verdünnen der dicken Oele mit indifferenten organischen Solventien nützt wenig, und ihr günstiger Einfluss wird meistens auch erst nach längerer Zeit bemerkbar. Diese Langsamkeit des Krystallisirens in reinem Zustande durch ihr Krystallisationsvermögen ausgezeichneter, schwer löslicher Substanzen macht beinahe den Eindruck, dass die Entstehung des γ -Oxy- α -phenyl- β -chinolincarbon-säureesters und des Triphenylbenzols, d. h. die Schliessung der bezüglichlichen Ringe aus gewissen intermediären Condensationsproducten von der Anwesenheit grösserer Mengen der Lösungsmittel abhängig und begünstigt sei und erst nach längerer Zeit erfolgen kann. Einer solchen Auffassung widerstreiten jedoch die Ergebnisse der ursprünglich zum Zweck der

¹⁾ Bequeme Scheidungsmethoden beider Substanzen können darauf gegründet werden, dass der Kohlenwasserstoff in Benzol sehr leicht löslich, in Kalilauge unlöslich ist; während der Ester umgekehrt in Benzol praktisch unlöslich, in Laugen (jedenfalls nach längerem Kochen) löslich ist.

möglichsten Abkürzung der Zeit der Verarbeitung der Reactionsmassen unternommenen Experimente, welche mit den früheren gleiche Ausbeuten an Condensationsproducten ergaben. Ich begnügte mich nämlich bei späteren Darstellungen mit der Isolirung der ersten krystallinischen Ausscheidung, welche sich gewöhnlich nach einigen Wochen, manchmal bereits nach einigen Tagen, bildet und verarbeitete die Mutterlauge nach einem der folgenden Verfahren: Wenn es sich hauptsächlich um die Abscheidung der ganzen Menge der stickstoffhaltigen Producte und besonders des γ -Oxy- α -phenyl- β -chinolincarbonsäureesters handelte, so wurden die Mutterlaugen einige Mal mit concentrirter Natronlauge im Scheidetrichter kräftig ausgeschüttelt. Die untere, alkalische Schicht wurde mit Essigsäure angesäuert, wodurch ein halbester, krystallinisch erstarrender Niederschlag entstand, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, reine stickstoffhaltige Condensationsproducte ergab. Die obere ölige Schicht wurde in ätherischer Lösung mit Pottasche getrocknet und nach Abdestilliren des Aethers im Vacuum fractionirt. Die Hauptmenge destillirt bei 30 mm Druck zwischen 165° und 180° und enthält unveränderten Benzoylessigester, Aethylbenzoat und etwas Anilin. Dann stieg die Temperatur rasch höher, und der Kolbeninhalt schäumte in Folge der kräftigen Gasentwicklung, wahrscheinlich verursacht durch die sich nun abspaltende Kohlensäure. Hat die Gasentwicklung nachgelassen, so wird das Erhitzen unterbrochen und der dicke und dunkle Kolbeninhalt in eine Porcellanschale ausgegossen, wo er bald zum Harten und spröden Glase erstarrt. Die wichtigsten Bestandtheile dieses Glases sind in der Regel Triphenylbenzol und γ -Oxy- α -phenylchinolin.

Die gepulverte Masse wird zweckmässig mit siedendem Benzol behandelt, wodurch der Kohlenwasserstoff in Lösung geht; das ungelöst Zurückbleibende lässt sich am besten durch Umkrystallisiren aus 50-procentiger Essigsäure reinigen. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt ausgezeichnet das γ -Oxy- α -phenylchinolin, jedoch in einer Beziehung verschieden als aus manchen anderen: es enthält jetzt nämlich eine Molekel Krystallwasser.

0.2219 g Sbst.: 0.6078 g CO₂, 0.1144 g H₂O. — 0.2511 g Sbst.: 13.6 ccm N (22.3°, 741 mm). — 0.2969 g Sbst. verloren bei 105° 0.0229 g H₂O.

C₁₅H₁₁ON + H₂O. Ber. C 75.31, H 5.43, N 5.86, H₂O 7.53.

Gef. » 74.44, » 5.72, » 5.96, » 7.71.

Im anderen Fall wurden vorerst die leichter flüchtigen Bestandtheile der dicken Oele durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Im Destillate sind dann Anilin und Aethylbenzoat, welche von einander durch Destillation der angesäuerten Lösung im Dampfstrom getrennt werden können. Hierbei geht der Ester über, während man das Anilin durch Alkalisiren des Rückstandes und nochmalige Destillation erhält.

Die nicht flüchtigen, resp. sehr schwer flüchtigen, pechartig aussehenden Rückstände der ersten Destillation können ähnlich verarbeitet werden wie die oben erwähnten, glasigen Massen: sie enthalten auch manchmal den γ -Oxy- α -phenyl- β -chinolincarbonsäureester neben dem bei 318° schmelzenden Körper. Alle diese Körper sind jetzt bedeutend leichter und schneller durch fractionirte Krystallisation rein zu bekommen, offenbar dank der Abwesenheit des Anilins, des Aethylbenzoats u. dergl.

Am raschesten gelangte man zum Ziel, wenn das ursprüngliche Reactionsproduct mit viel Aether versetzt und die ausgeschiedene Krystallmasse, welche die Hauptmenge der festen Condensationsproducte enthielt, nach einigen Tagen abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde nach dem Abdestilliren des Aethers im Vacuum fractionirt. Sammelt man dabei auch die oberhalb 200° siedende Fraction, z. B. von 200—280°, bei 30 mm Druck, so entsteht gewöhnlich bald in diesem dickflüssigen, gelben Oele eine reichliche Krystallisation des reinen γ -Oxy- α -phenyl- β -chinolincarbonsäureesters.

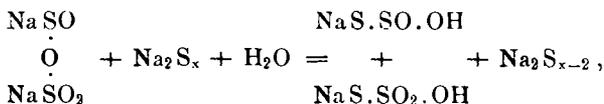
Lwów, im April 1905. Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

355. A. Binz: Einwirkung von Natriumpolysulfid auf Natriumhydrosulfid¹⁾.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. Mai 1905.)

Natriumhydrosulfid wirkt auf Einfach-Schwefelnatrium nicht ein, reagirt dagegen stürmisch mit Natriumpolysulfid. Letzteres wird entfärbt, zugleich entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff, und Schwefel scheidet sich aus. Zwei Versuche in einer Kohlensäureatmosphäre unter Vorlegung von Jodlösung und mit Polysulfid im Ueberschuss ergaben aus 0.2072 g Hydrosulfidpulver B. A. S. F. 0.0115 g Schwefelwasserstoff und aus 0.9995 g Hydrosulfid 0.0227 g Schwefelwasserstoff. Die Erscheinung lässt sich in analoger Weise deuten, wie Reinking, Dehnel und Labhardt die Einwirkung von Formalddehyd auf Hydrosulfid erklärt haben²⁾:



¹⁾ II. Mittheilung zur Kenntniss des Hydrosulfids. Die I. Mittheilung s. diese Berichte 37, 3549 [1904].

²⁾ Diese Berichte 38, 1074 [1905].