

Das Jodmethylat des Acetylprodukts wird auf analoge Weise wie das nicht acetylierte Produkt erhalten. Es schmilzt gegen 177° unter Zersetzung.

Eine eingehende Untersuchung des β -Chloromorphids und seiner Derivate ist von befreundeter Seite¹⁾ bereits in Angriff genommen.

Mannheim-Waldhof.

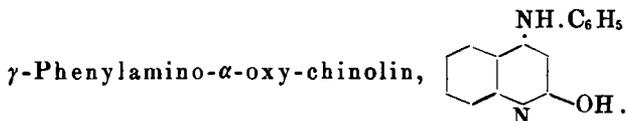
607. St. v. Niementowski: Über die Einwirkung des Benzoylessigesters auf Anthranilsäure.

(IV. Mitteilung über Synthesen der Chinolinderivate²⁾.)

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Kraków am 7. Oktober 1907.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1907.)

In meiner letzten, diesen Gegenstand betreffenden Abhandlung wurde erwähnt, daß unter den Kondensationsprodukten der Anthranilsäure mit Benzoylessigester auch eine vorläufig näher noch nicht untersuchte, bei 318° schmelzende Substanz beobachtet wurde. Aus den Analysen konnte geschlossen werden, daß der Körper zwei Stickstoffatome in der Molekel enthält; dies führte zu der Überzeugung, daß bessere Ausbeuten des fraglichen Körpers aus der Kondensation zweier Molekeln Anthranilsäure mit einer Molekel Benzoylessigester zu erwarten sind. Das Experiment bestätigte die Voraussetzung, und dank diesem Umstande wurden erst die zur Untersuchung notwendigen Materialmengen beschafft.



548 g Anthranilsäure wurden mit 384 g Benzoylessigester (Verhältnis von 2:1 Mol.) im Rundkolben unter dem Steigrohre derart erhitzt, daß die Temperatur im Innern im Laufe von 50 Stunden der Reaktionsdauer ganz allmählich von 135° auf 155° stieg. Im Anfang des Erhitzens entwickelt sich viel Kohlensäure, und es entweichen Alkoholdämpfe, die kondensiert ca. 67 g wogen. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit 2 l Äther versetzt, wodurch 90 g krystallinischer Ausfällung entstanden. Dieses Rohprodukt (Schmp. $230-255^{\circ}$) wurde mit 12-prozentiger Natronlauge in der Hitze er-

¹⁾ Siehe Knorr und Hörlein, diese Berichte 40, 3344 [1907].

²⁾ St. v. Niementowski, diese Berichte 27, 1394 [1894]; 28, 2809 [1895]; 38, 2044 [1905].

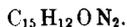
schöpft, der unlösliche Anteil mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit kochendem Methylalkohol mehrmals behandelt, wodurch vorerst der leichter lösliche γ -Oxy- α -phenyl- β -chinolincarbonsäureester vom Schmp. 262° entzogen wurde, während der am schwersten lösliche Anteil nach Umkrystallisieren aus viel Methylalkohol konstant bei 318° schmolz und ca. 35 g wog.

Besser war die Ausbeute, als ein anderes Mal dieselben Quantitäten der Ausgangsmaterialien länger, und zwar 80 Stunden, gegen Ende auf höhere Temperatur, von ca. 170° und in der Weise erhitzt wurden, daß während der Kondensation entstehendes Wasser infolge des zeitweisen Entfernens des Kühlrohrs entweichen konnte. In der resultierenden, dicklichen Masse bildete sich im Laufe einer Woche eine krystallinische Ausscheidung (ca. 76 g), welche, wie oben verarbeitet, 57 g reiner Substanz ergab.

Die von der ersten Krystallisation abfiltrierten Mutterlaugen können in ähnlicher Weise verarbeitet werden, wie dies für analoge Fraktionen in der ersten dieses Thema behandelnden Mitteilung angegeben wurde.

Die aus Aceton umkrystallisierte Substanz ergab für die Formel $C_{15}H_{12}ON_2$ stimmende Werte (Analyse I und II); die aus Methylalkohol (Analyse III, IV, V, VII, VIII, IX) oder Eisessig (Analyse X und XI) umkrystallisierten Proben enthielten lufttrocken je eine Molekel des Lösungsmittels. Auch die aus Essigsäuroanhydrid anschließenden Krystalle enthielten manchmal eine Molekel Krystalleisessig (Analyse XII, XIII und XIV), es wurden aber auch solche, die vom Krystalleisessig frei waren, erhalten (Analyse VI).

I. 0.1502 g Sbst.: 0.4235 g CO_2 , 0.0759 g H_2O . — II. 0.131 g Sbst.: 12.9 ccm N (20.1° , 728 mm). — III. 0.2701 g Sbst. (getr. 105°): 0.7542 g CO_2 , 0.1267 g H_2O . — IV. 0.1186 g Sbst. (getr. 105°): 11.7 ccm N (19° , 725 mm). — V. 0.155 g Sbst. (getr. 105°): 15.6 ccm N (18.5° , 721 mm). — VI. 0.2374 g Sbst.: 0.6627 g CO_2 , 0.1119 g H_2O .



Ber. C 76.27, H 5.09, N 11.86.

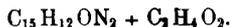
Gef. » 76.89, 76.15, 76.13, » 5.61, 5.21, 5.23, » 10.77, 10.81, 10.99.

VII. 0.2659 g Sbst.: 0.698 g CO_2 , 0.1589 g H_2O . — VIII. 0.4631 g Sbst. verloren bei 105° 0.0539 g CH_4O . — IX. 0.6637 g Sbst. verloren bei 105° 0.0738 g CH_4O .

$C_{15}H_{12}ON_2 + CH_4O$. Ber. C 71.64, H 5.97, CH_4O 11.94.

Gef. » 71.59, » 6.64, » 11.64, 11.12.

X. 0.2238 g Sbst.: 0.5655 g CO_2 , 0.1101 g H_2O . — XI. 0.4344 g Sbst. verloren bei 125° 0.0877 g $C_2H_4O_2$. — XII. 0.2838 g Sbst.: 0.719 g CO_2 , 0.149 g H_2O . — XIII. 0.2175 g Sbst.: 18.4 ccm N (13° , 725.3 mm). — XIV. 0.36 g Sbst. verloren bei 120° : 0.0762 g $C_2H_4O_2$.



Ber. C 68.92, H 5.40, N 9.46, $C_2H_4O_2$ 20.27.

Gef. » 68.91, 69.09, » 5.46, 5.83, » 9.53, » 20.19, 21.17.

Der neue Körper krystallisiert in ausgezeichnet ausgebildeten, mikroskopischen, sechsseitigen Täfelchen, welche, wenn frei vom Kry-

stall-Lösungsmittel (wie z. B. aus Aceton), mattweiß sind; mit einer Molekel Holzgeist erscheinen sie durchsichtig und bläulich irisierend, und überhaupt etwas empfindlich sind sie gegen Einwirkung intensiven Sonnenlichtes. Aus Eisessig resp. Essigsäureanhydrid entstehen derbe Krystalle, die an der Luft rasch verwittern, trüb und mürbe werden. Schmp. 318°. In Alkohol ist der Körper sehr schwer löslich, etwas leichter löslich in Holzgeist und Aceton, ziemlich leicht löslich in Eisessig, Essigsäureanhydrid und Anilin; praktisch unlöslich in Wasser, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff usw. Durch Kochenlassen mit Essigsäureanhydrid bei Anwesenheit entwässerten Natriumacetats wurde der Körper sogar nach Ablauf von 8 Stunden nicht angegriffen, was die analoge Widerstandsfähigkeit des γ -Oxy- α -phenyl- β -chinolin-carbonsäureesters in Erinnerung bringt. In Alkalilaugen und Ammoniak ist das γ -Phenylamino- α -oxychinolin unlöslich, dagegen löslich in konzentrierten Säuren, es ist also eine schwache und zwar, wie aus der Zusammensetzung des Chlorhydrats hervorgeht, eine einwertige Base.

Das Chlorhydrat wurde in methylalkoholischer Lösung aus freier Base und überschüssiger, konzentrierter Salzsäure dargestellt; es kristallisiert in feinen, seideglänzenden Nadeln, die unter Aufschäumen bei 160—165° schmelzen.

0.1983 g Sbst.: 0.10163 g AgCl.

$C_{15}H_{17}ON_9 \cdot HCl$. Ber. Cl 13.01. Gef. Cl 12.67.

Nachweis der Konstitution des γ -Phenylamino- α -oxy-chinolins.

Wengleich der neue, bei 318° schmelzende Körper gegen verschiedene chemische Eingriffe ziemlich widerstandsfähig ist, er kann z. B. stundenlang mit alkalischen Laugen gekocht werden, ohne dabei in merklichem Grade verändert zu werden, so kann er dennoch durch entsprechende Reagenzien unter günstigeren Reaktionsbedingungen weitgehend abgebaut werden. So wurde er z. B. durch geschmolzenes Kalium- oder Natriumhydroxyd unter Abscheidung von Anilindämpfen zu einem höher schmelzenden Körper umgewandelt, welcher an Alkali gebunden in der Reaktionsmasse verbleibt. Glatter wurde dieselbe Spaltung mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr durch 5-stündiges Erhitzen auf 180—200° bewirkt. Der in kochendem Wasser aufgelöste Röhreninhalt wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt, von geringen Mengen bräunlicher Flocken abfiltriert und im Dampfstrom destilliert, wodurch reichliche Mengen Anilin (identifiziert als Acetanilid und Anilinschwarz) neben Ammoniak hinübergetrieben wurden. Gleichzeitig erscheinen in der wallenden Flüssigkeit des Destillations-

kolbens bräunliche Nadeln, welche, am Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, bei 355° schmolzen. Da der Körper in den üblichen organischen Solvenzien praktisch unlöslich war, gelangte er direkt zur Analyse.

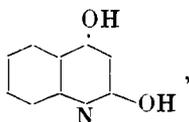
0.1723 g Sbst.: 0.4269 g CO₂, 0.0703 g H₂O. — 0.1018 g Sbst.: 7.8 ccm N (20.6°, 735 mm). — 0.248 g Sbst.: 0.6177 g CO₂, 0.1142 g H₂O. — 0.153 g Sbst.: 11.8 ccm N (20.5°, 739 mm).

C₉H₇O₂N. Ber. C 67.09, H 4.34, N 8.69.
Gef. » 67.51, 67.92, » 4.56, 5.11, » 8.49, 8.55.

Die Einwirkung der Salzsäure auf die bei 318° schmelzende Substanz verlief also nach der Gleichung:



Das analysierte Spaltungsprodukt besaß die Zusammensetzung eines Dioxychinolins und konnte, mit Rücksicht auf die Synthese des ursprünglichen, bei 318° schmelzenden Körpers, am ehesten die Konstitution des γ -Oxy-carbostyrils,



für sich in Anspruch nehmen. Zur Feststellung der Identität meiner Substanz mit dem bereits seit Jahren bekannten γ -Oxycarbostyryl eigneten sich am besten die von Friedländer und Weinberg¹⁾ beobachtete allmähliche Bildung eines sauren, blauen, unbeständigen Farbstoffes in der ammoniakalischen, dem Einflusse der Luft ausgesetzten Lösung des γ -Oxycarbostyrils und das von Baeyer und Homolka²⁾ entdeckte Nitroso- γ -oxycarbostyryl, welches in Ammoniak mit smaragdgrüner Farbe löslich ist — eine Reaktion, die, wie Bischoff³⁾ richtig bemerkt, selbst zum Nachweis geringer Mengen des α, γ -Dioxychinolins dienen kann. Allen diesen Anforderungen entsprach genau mein Präparat.

Da über den Schmelzpunkt des α, γ -Dioxychinolins genauere Angaben fehlen, und auch die Autoren der neuesten Zeit sich darauf beschränken, den Schmelzpunkt einen sehr hohen zu nennen, habe ich mich entschlossen, zur Darstellung des Körpers auf einem der früher bekannten Wege, sowohl um diese wichtige, physikalische Konstante

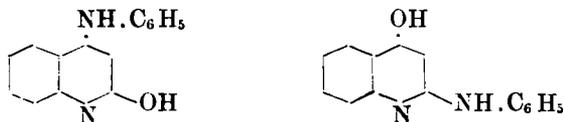
¹⁾ Paul Friedländer und Arthur Weinberg, diese Berichte **15**, 2683 [1882].

²⁾ Adolf Baeyer und Benno Homolka, diese Berichte **16**, 2216 [1883]; **17**, 986 [1884].

³⁾ C. A. Bischoff, Ann. d. Chem. **251**, 380 [1889].

festzustellen, als auch um jeden Zweifel an der Identität mit dem von mir im Verlauf obiger Hydrolyse dargestellten Körper auszuschließen. Dazu wählte ich die von H. Erdmann¹⁾ ausgearbeitete Methode der Einwirkung des metallischen Natriums auf die Lösung des Anthranilsäuremethylesters in überschüssigem Essigäther. Nach diesem Verfahren dargestelltes und aus Lösungen des Natriumsalzes durch Essigsäure als feines Krystallmehl ausgefälltes α, γ -Dioxychinolin schmolz bei ca. 340—344°; durch längeres Kochenlassen mit Nitrobenzol oder Anilin nahm die Substanz derber krystallinische Struktur an, und der Schmelzpunkt stieg bis auf 355°; auch der Schmelzpunkt des Gemisches beider verschiedenartig dargestellten Individuen blieb unverändert.

Nachdem auf diese Weise die Konstitution des Spaltungsprodukts als α, γ -Dioxychinolin sicher erwiesen war, mußte noch für das ursprüngliche Kondensationsprodukt (Schmp. 318°), welches ein Anilid des obigen Körpers darstellte, zwischen beiden folgenden Formeln:



entschieden werden. Die diesen beiden Oxyverbindungen zugrunde liegenden isomeren (α - resp. γ -)Phenylaminochinoline sind bekannt. Es handelte sich also nur um die Beseitigung der Hydroxylgruppe, was durch Zinkstaubdestillation angestrebt wurde. Die Ausbeute der gesuchten Substanz im Destillat war minimal, gewiß zum Teil eine Folge der Aufspaltung des intermediär gebildeten Phenylaminochinolins zum Chinolin und Anilin. Erst bei Durchführung der Zinkstaubdestillation in stark evakuierten Röhren gelang es, die Ausbeute an Phenylaminochinolin etwas zu steigern. In öligem Destillat bilden sich nach einigen Tagen kleine Kryställchen, welche, durch Auswaschen mit Äther von der Mutterlauge befreit, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 194° schmolzen. Da das α -Phenylaminochinolin²⁾ bei 98°, das γ -Derivat³⁾ bei 198° schmilzt, kann es keinem Zweifel unterliegen, daß in diesem Fall dieses letztere Isomere entstand; dadurch ist aber die Konstitution des ursprünglichen Kondensationsprodukts als γ -Phenylamino- α -oxychinolin festgestellt.

¹⁾ H. Erdmann, diese Berichte **32**, 3570 [1899].

²⁾ Paul Friedländer und Arthur Weinberg, diese Berichte **18**, 1532 [1885]. — Heinrich Goldschmidt und Aloys Meissler, *ibid.* **23**, 277 [1890].

³⁾ Julius Ephraim, diese Berichte **26**, 2229 [1893].

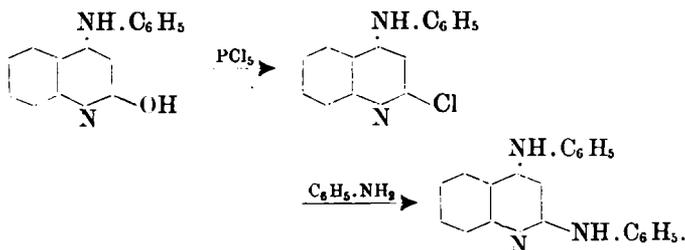
Der ölige Anteil des Destillats bestand aus Anilin und Chinolin. Letzteres wurde in Form des Chloroplatinats zur Analyse gebracht:

0.151 g Sbst.: 0.0416 g Pt.

$(C_9H_7N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. Pt 27.69. Gef. Pt 27.55;

das Anilin als Anilinschwarz und Benzochinon nachgewiesen.

Die Richtigkeit des Beweises der Konstitution des γ -Phenylamino- α -oxychinolins wurde noch, wie folgt, festgestellt: Durch Einwirkung von Anilin bei 130° auf α, γ -Dichlorchinolin erhielt Ephraim¹⁾ das bei 149° schmelzende α, γ -Dianilidochinolin. Dasselbe erhielt ich aus meinem bei 318° schmelzenden Kondensationsprodukt durch Vermittlung des Chlorderivats:



Gleiche Teile des γ -Phenylamino- α -oxychinolins und Phosphorpentachlorids wurden vorsichtig über freier Flamme bei ca. 100 — 120° unter stetem Umschwenken des Kolbens bis zur Bildung einer halbflüssigen Masse erhitzt, mit überschüssigem Phosphoroxychlorid versetzt und unter dem Rückfluß so lange gekocht, bis die letzten Anteile der festen Substanz verschwanden. Die klare Lösung wurde auf Eis gegossen, mit kaltem Wasser gewaschen und auf porösem Porzellan ausgetrocknet. Derart dargestelltes gelbbraunes Reaktionsprodukt bestand aus einem Gemisch des γ -Phenylamino- α -chlorchinolins mit seinem Chlorhydrat, schmolz zwischen 120 — 250° und wurde direkt mit Anilin auf Dianilidochinolin verarbeitet. Zur Isolierung reinen γ -Phenylamino- α -chlorchinolins wurden die sauren, wäßrigen Filtrate von der Hauptmasse obigen Reaktionsprodukts mit Natronlauge alkalisiert, wodurch ein hellgelber Niederschlag entstand, der mit Wasser ausgewaschen, lufttrocken direkt oder auch nach Umkrystallisieren aus Alkohol, zur Analyse gelangte.

0.1108 g Sbst.: 0.287 g CO_2 , 0.0442 g H_2O . — 0.1855 g Sbst.: 0.1009 g AgCl. — 0.2037 g Sbst.: 20.4 ccm N (20° , 742 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClN}_2$. Ber. C 70.74, H 4.32, Cl 13.93, N 11.01.

Gef. » 70.64, » 4.43, » 13.44, » 11.18.

γ -Phenylamino- α -chlorchinolin krystallisiert aus Alkohol in weißen, konzentrisch gruppierten Nadeln, die bei 156° schmelzen. Es ist in

¹⁾ Vergl. Fußnote 3 auf S. 4289.

Alkohol und Aceton sehr leicht löslich, dagegen sehr schwer löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff u. dgl. Praktisch unlöslich in Wasser; in verdünnten Säuren in der Hitze mit gelber Farbe löslich zu entsprechenden Salzen, von welchen das Chlorhydrat durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser ausgezeichnet ist, in gelben Blättchen krystallisiert und bei ca. 247° schmilzt.

Das oben erwähnte Rohprodukt von der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf γ -Phenylamino- α -oxychinolin wurde mit überschüssigem Anilin 3 Stunden lang unter dem Rückfluß bis nahe zum Sieden erhitzt, alkalisiert und im Dampfstrom vom unveränderten Anilin befreit. Das im Destillationskolben zurückbleibende, schmierige Produkt wurde mit Wasser ausgewaschen, in Alkohol gelöst und mit Salzsäure als schwer lösliches Chlorhydrat ausgefällt. Das am Filter gesammelte und ausgewaschene Salz wurde in Alkohol suspendiert, mit Alkalilauge versetzt und mit Ostrejkos Holzkohle mehrere Stunden am Rückflußkühler erwärmt, behufs Entfernung der farbigen Substanzen. Aus der filtrierten, alkoholischen Flüssigkeit schied sich vorerst dunkelgefärbte, pechartige Massen ab, welche langsam erhärteten; neben ihnen bildeten sich im Laufe einiger Tage größere, durchsichtige Kryställchen, welche abgesondert, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol unkrySTALLISIERT, bei 145° schmolzen.

0.1054 g Sbst.: 0.3103 g CO₂, 0.0505 g H₂O.

C₂₁H₁₇N₃. Ber. C 81.03, H 5.46.

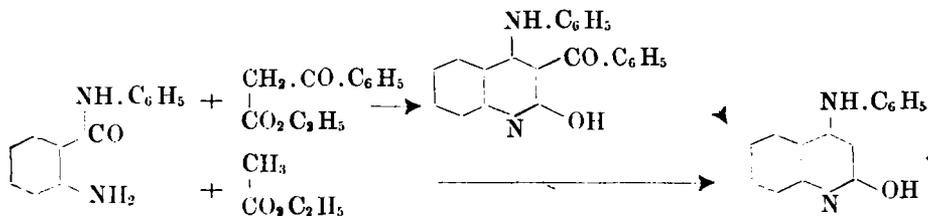
Gef. » 80.28, » 5.32.

J. Ephraim hat über das α, γ -Dianilido-chinolin außer dem Schmp. 149° nichts Näheres mitgeteilt. Ich bemerkte, daß die Substanz in Alkohol, Aceton und verdünnter Essigsäure sehr leicht löslich ist und besonders aus Alkohol schöne, rhombische Kryställchen bildet; sie ist dagegen schwer löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und dergl. Auffallend ist die geringe Löslichkeit des Chlorhydrats dieser Base; es fällt sogar aus stark verdünnten, alkoholischen Lösungen des Dianilidochinolins auf Zusatz von Salzsäure in rhombischen Blättchen aus.

Bemerkungen allgemeinerer Natur.

I. Bezüglich des Mechanismus der Synthese des γ -Phenylamino- α -oxychinolins scheint die Annahme am nächsten zu liegen, daß aus 2 Molekeln Anthranilsäure die eine in Anilin und Kohlensäure aufgespalten wird und die andere sofort mit diesem Anilin unter Bildung des *o*-Aninobenzoylanilids reagiert. Dieses primäre Kondensationsprodukt bildet im Laufe des länger andauernden Erhitzens mit Benzoylessigester, resp. mit dessen Zersetzungsprodukt, dem Essigäther, das γ -Phenylamino- α -oxychinolin, also in ersterem Fall vielleicht auf

dem Wege eines Zwischenprodukts, welches im Verseifungsprozeß den Benzoylrest als Benzoesäure verliert:

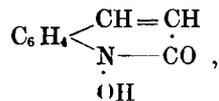


Weniger wahrscheinlich erscheint mir die Annahme, daß aus Anthranilsäure und Essigäther primär α, γ -Dioxychinolin entsteht und dieses durch längeres Erhitzen in der Anilin enthaltenden Reaktionsmasse das γ -Phenylamino- α -oxychinolin ergibt. Allerdings habe ich α, γ -Dioxychinolin in geringen Mengen neben anderen Körpern im rohen Kondensationsprodukt der Anthranilsäure und Benzoylessigesters beobachtet, jedoch ist es erstens nicht ausgeschlossen, daß dieser Körper bereits infolge der Verseifung durch Alkalilauge gerade aus γ -Phenylamino- α -oxychinolin im Laufe der Trennung des rohen Kondensationsprodukts entstand und zweitens gelang es mir nicht, aus α, γ -Dioxychinolin durch Kochenlassen mit Anilin das Anilid darzustellen, trotz der Bedingungen, welche, was die Reaktionsdauer und Temperatur anbetrifft, die ursprüngliche Kondensation bis zum gewissen Grade nachahmten.

II. Aus dem Bereiche der experimentellen Methoden, welche im Laufe dieser Arbeit angewandt wurden, will ich hier die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf die Zinkstaubdestillation unter vermindertem Druck lenken, die meines Wissens zum erstenmal hier bei der Darstellung des γ -Phenylamino-chinolins zur Anwendung gelang. Was die Ausführung der Destillation anbetrifft, so findet hier gegenüber dem klassischen Verfahren von Baeyer die einzige Abänderung statt, daß die zur Aufnahme des Destillats bestimmten Vorlagen luftdicht mit der evakuierenden Pumpe verbunden sein müssen. Auf der entgegengesetzten Seite können die Röhren zugeschmolzen bleiben, oder sie müssen bajonettartig ausgezogen und mit einer Wasserstoff liefernden Quelle, am besten einer Wasserstoffbombe, verbunden werden. Das Verfahren wird sich wahrscheinlich bei manchen leichter zersetzlichen, resp. schwerer flüchtigen Verbindungen günstig erweisen.

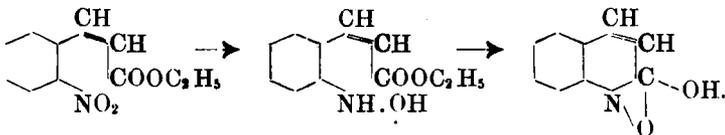
III. Beim Studium der Literatur des α, γ -Dioxychinolins begegnete ich einem Körper, dem ich an dieser Stelle einige Bemerkungen wid-

men möchte. P. Friedländer und H. Ostermaier¹⁾ erhielten bei der Reduktion des *o*-Nitro-zimtsäureäthylesters mit alkoholischem Schwefelammonium neben Carbestyryl einen sauerstoffreicheren Körper $C_9H_7O_2N$, den sie »Oxycarbestyryl« nennen. Es gelang den Autoren nicht, die Entstehungsbedingungen der Substanz zu präzisieren, sie führen nur an, daß die einmal gebildete Substanz von Schwefelammonium nicht weiter angegriffen wird. Das Oxycarbestyryl wurde von Friedländer und Ostermaier in den zitierten Arbeiten ziemlich genau charakterisiert: sie untersuchten seine Metallsalze und den Äthylester, das Verhalten gegenüber Reduktionsmitteln und Phosphorpentachlorid, die Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat, wodurch *o*-Nitrobenzoesäure entsteht, usw. Über die Konstitution der Verbindung findet sich aber in beiden Abhandlungen keine Andeutung; es scheint auch, daß weder Friedländer und Ostermaier, noch andere Forscher sich in neuerer Zeit mit der Substanz beschäftigt haben, wenigstens boten mir in dieser Hinsicht weder Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, noch Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen einen Anhalt. Die Formel



welche sich in H. E. Roscoe und C. Schorlemmers ausführlichem Lehrbuch der Chemie, Bd. IV (1886—1889), S. 981, vorfindet, scheint demnach von den Verfassern des Werkes herzuführen.

Auf Grund meiner Erfahrungen auf dem Gebiete der Reduktion aromatischer *o*-nitrierter Acylamine glaube ich die Ansicht aussprechen zu dürfen, daß wir im »Oxycarbestyryl« einen interessanten ersten Vertreter der Oxanhydroverbindungen in der Reihe der Chinolinbasen vor uns haben. Analog wie bei den *o*-nitrierten Acylaminen reduziert sich auch hier die Nitrogruppe unter gegebenen Reaktionsbedingungen zum Hydroxylaminrest, aus dem durch innere Kondensation mit der Carboxäthylgruppe unter Alkoholabspaltung die für Oxanhydrobasen charakteristische Gruppierung hervorgeht:



¹⁾ Paul Friedländer und Hermann Ostermaier, diese Berichte 14, 1916 [1881] und 15, 332 [1882].

Diese Auffassung der Konstitution des »Oxycarbostyrils« gedenke ich demnächst experimentell zu prüfen; vorläufig will ich nur hervorheben, daß alles, was über die Verbindung seitens Friedländer und Ostermaier bekannt gegeben wurde, mit meiner Formel vollkommen im Einklang steht.

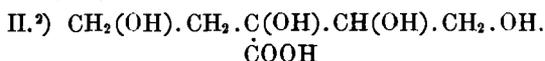
Lwów, Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

608. H. Kiliani und A. Sautermeister: Derivate der C₅-Zucker aus Meta- und Para-Saccharin.

[Aus der Medizin. Abt. des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. Baden.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1907.)

Meta- (I) und Para- (II) Saccharinsäure besitzen völlig verschiedene Konstitution:



Trotzdem krystallisieren ihre Bariumsalze zusammen aus³⁾, und ihre Chininsalze zeigen bei fast gleicher Löslichkeit den gleichen Schmelzpunkt⁴⁾. Jede der beiden Säuren läßt sich ferner leicht abbauen zu dem entsprechenden C₅-Zucker, von welchem der eine (aus I) ein Aldehyd [Pentan-3.4.5-triolal⁵⁾], der andere (aus II) ein Keton [Pentan-1.4.5-triol-3-on⁶⁾] sein muß. Merkwürdigerweise sind nun wieder die Oxime dieser beiden, so verschieden konstituierten Zuckerarten einander zum Verwechseln ähnlich: Beide krystallisieren sehr leicht, sie sind in Wasser schwerer löslich als Kochsalz, sie haben fast identischen Schmelzpunkt und nahezu gleiches Drehungsvermögen.

Oxim des Pentan-3.4.5-triolals. Zu dem abgewogenen Zucker wird das berechnete Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in der entsprechenden Menge *n*-Sodalösung, gegeben; man schwenkt um und läßt zwei Tage ruhig stehen. Bei darauf folgender Verdunstung im Vakuum über Schwefelsäure erhält man bald dünn-prismatische Krystalle in erheblicher Menge (ca. 50 % Ausbeute); diese sind durch

¹⁾ Diese Berichte **38**, 2667 [1905]. ²⁾ Diese Berichte **37**, 1200 [1904].

³⁾ Diese Berichte **26**, 1652 [1893]. ⁴⁾ Diese Berichte **37**, 1202 [1904].

⁵⁾ loc. cit. Metasaccharopentose benannt.

⁶⁾ loc. cit. Parasaccharopentose benannt.