

Das Alles wird in den weiteren Abtheilungen meiner Studien über Dampfspannkraftsmessungen<sup>1)</sup> unter Zuziehung des weiteren, von mir gesammelten Materiales geschehen.

Die Bestimmungen der fetten Säuren wurden in Gemeinschaft mit Paul Schröter, die des Benzols und seiner Derivate in Gemeinschaft mit C. G. von Wirkner ausgeführt.

Die Pumpe, die auch in der Glühlampentechnik, natürlich entsprechend modificirt, Eingang gefunden hat, ist bereits im September 1891 patentirt worden. Den Verkauf für Deutschland hat Hr. Karl Kramer in Freiburg i. B. übernommen; für Oesterreich haben das Recht erworben die HHrn. Lenoir & Forster in Wien.

Basel, 8. Mai 1894.

---

### 260. St. Niementowski: Synthesen der Chinolinderivate.

(Vorgelegt der Academie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 3. Juli 1893.)

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Gelegentlich meiner Arbeiten über die *m*-Homoanthranilsäure, habe ich vor mehreren Jahren die Beobachtung gemacht, dass beim Kochen dieser Säure mit Acetessigäther ein in Nadeln krystallisirendes, bei 340° C. noch nicht schmelzendes Condensationsproduct entsteht, für welches die Analyse eine recht complicirte Zusammensetzung ergeben hat. Obwohl jene Verbindung vorläufig nicht näher untersucht wurde, hielt ich sie schon damals für ein Chinolinderivat, indem ich die Ueberzeugung hegte, dass in der Reaction nur ein specieller Fall einer ganz allgemeinen synthetischen Bildungsweise der Chinolinderivate vorlag, die unter Einwirkung aromatischer *o*-Amidocarbonsäuren auf Acetessigäther, Acetophenon, und verschiedener anderer Ketone, möglicherweise auch Aldehyde, zu Stande kommen sollte.

Andere Untersuchungen, die Schwierigkeiten mit denen die Beschaffung grösserer Mengen der für die Arbeit nothwendigen Ausgangsmaterialien verbunden war, erlaubten mir längere Zeit nicht auf dieses Thema zurückzukommen. Bis zum gewissen Grade hemmend wirkte dabei noch der Umstand, dass in jener Zeit die Synthesen der Chinolinderivate auf der Tagesordnung waren. Viele hervorragende Chemiker versuchten mit Erfolg ihre Kräfte auf diesem interessanten Gebiete, und so war auch die Befürchtung gerechtfertigt, dass ich

---

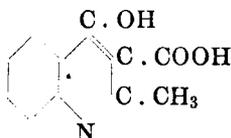
<sup>1)</sup> Kahlbaum, Studien über Dampfspannkraftsmessungen in Gemeinschaft mit Paul Schröter, Basel, Benno Schwabe's Verlag 1893, Abtheilung I u. II (unter der Presse).

mit meiner Arbeit ein fremdes Gebiet berühren, oder mit der Publication der Resultate überhaupt zu spät kommen könnte.

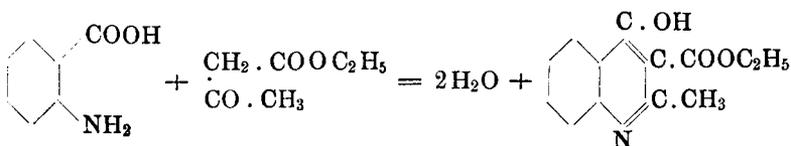
Dieses war desto wahrscheinlicher, als manche Forscher auf ganz analogen Wegen Chionlinsynthesen durchführten; ich brauche hier nur der schönen Untersuchungen von Friedländer und Göhring<sup>1)</sup>, von Pfitzinger<sup>2)</sup> u. A. zu gedenken. Angesichts dieser bekannten synthetischen Bildungsmethoden und in Anbetracht der Entstehung der Anthranilsäure resp. ihrer Derivate bei den Oxydationsprocessen der Chinolinbasen, schien es mir sicher, dass diese Säure, ein Abbauproduct der Chinolinbasen, mit Erfolg zur Synthese derselben verwendet werden könnte.

Geleitet von diesen Ideen kam ich auf alte Beobachtungen zurück. Es wurde vorerst die Einwirkung des Acetessigäthers auf Anthranilsäure einer genauen Prüfung unterzogen. Dabei stellte sich heraus, dass der Process nach zwei Richtungen vor sich geht. Es entsteht ein Condensationsproduct von der Zusammensetzung  $C_{11}H_9NO_3$ , neben diesem aber noch ein solches  $C_{22}H_{16}N_2O_5$ , also eine Verbindung, welche zur vorhergehenden im Verhältniss des Anhydrides steht.

Sehr wichtig wurde für die nähere Erforschung der Reaction das Ergebniss, dass die Substanz  $C_{11}H_9NO_3$  identisch ist mit der seit längerer Zeit bekannten, von M. Conrad und L. Limpach<sup>3)</sup> dargestellten  $\gamma$ -Oxy-Chinaldincarbonensäure



Hierdurch wurde nämlich der Verlauf meiner Reaction wenigstens in einer seiner Phasen klargelegt; er musste in der Gleichung



seinen Ausdruck haben.

Es wurde gleichzeitig in hohem Grade wahrscheinlich, dass sämtliche Verbindungen, welche die Gruppe  $—CH_2—CO—$  enthalten, mit der Anthranilsäure Condensationen eingehen können. Dieses wurde auch bald durch Versuche nach verschiedenen Richtungen bestätigt. Unter geeigneten Bedingungen liessen sich Anthranilsäure

1) Paul Friedländer u. C. F. Göring, Diese Berichte 16, 1833.

2) W. Pfitzinger, Journ. für prakt. Chem. [II] 33, 100; 38, 582.

3) M. Conrad und L. Limpach, Diese Berichte 21, 1975.

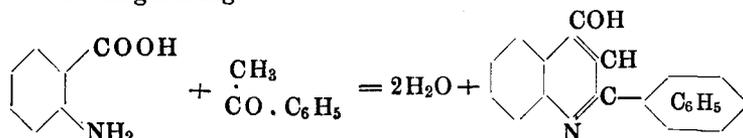
und ihre Homologen nicht nur mit Acetessigäther, sondern auch mit Acetophenon, Benzoylessigäther, Malonsäureäther, Bernsteinsäureäther, Acetaldehyd und dessen Homologen, Brenztraubensäure, Acetamid sammt Homologen und dergl. mehrere condensiren.

Dieses ausgedehnte Gebiet habe ich theilweise schon vor längerer Zeit bearbeitet und die Ergebnisse der Untersuchungen der Academie der Wissenschaften in Krakau vorgelegt. Dieselben sollen nunmehr auch in diesen Berichten in der Reihenfolge mitgetheilt werden, in welcher sie zu einem übersichtlichen Ganzen vereinigt werden konnten.

*Anthranilsäure und Acetophenon.*

*Py- $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -Oxychinolin.*

Mit Rücksicht auf den einfachen Bau des Acetophenonmoleküls war es wahrscheinlich, dass dieser Körper bei der Condensation mit Anthranilsäure das längst bekannte  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Phenylchinolin im Sinne der Reactionsgleichung:



liefern werde; eine Voraussetzung, welche das Experiment bestätigte.

Zum Zwecke der Darstellung der Verbindung erhitzt man im Kölbchen gleiche Theile Anthranilsäure und Acetophenon auf 120 bis 130° C., 2 bis 3 Tage lang. Aus der Reaktionsmasse scheidet sich Wasser und Kohlensäure aus, Zeichen vor sich gehender Condensation, aber auch gleichzeitiger theilweiser Spaltung der Anthranilsäure in Anilin. Das erkaltete Product behandelt man mit Natronlauge und Aether. Die ätherischen Auszüge hinterlassen gewisse Mengen unveränderten Acetophenons, Anilins und ein hoch siedendes Oel (300 — 320°), wahrscheinlich ein Product der Einwirkung beider Substanzen auf einander. Die wässrig-alkalische Lösung säuert man mit Essigsäure an und schüttelt unbekümmert um den sich ausscheidenden schmutzig-grünen Niederschlag ebenfalls mit Aether aus. Hierdurch entzieht man geringe Mengen unveränderter Anthranilsäure. Schliesslich sammelt man den in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlag am Filter, wäscht mit Wasser aus und reinigt ihn durch wiederholtes Auflösen in Natronlauge und Ausfällen mit Kohlensäure. In chemisch reinem Zustande erhält man die Substanz durch Krystallisation aus Alkohol, trockne Destillation und erneuerte Krystallisation.

Analyse: Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO.

Procenle: C 81.45, H 4.98, N 6.33.

Gef. » » 81.24, » 5.22, » 6.74.

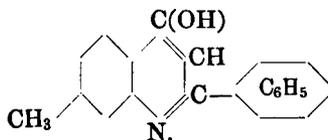
Auf diese Weise dargestelltes Oxyphenylchinolin schmilzt bei ca. 250° C. und erweist sich identisch mit dem Py- $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -Oxychinolin von F. Just <sup>1)</sup>, Conrad und Limpach <sup>2)</sup> und von L. Knorr <sup>3)</sup>. Obwohl diese sämmtlichen Forscher für ihre Präparate den Schmelzpunkt übereinstimmend bei 253° C., also drei Grad höher als ich finden, gelang es mir dennoch, meine Substanz durch Zinkstaubdestillation in das von Grimaux <sup>4)</sup> zuerst erhaltene, von Doebner und Miller <sup>5)</sup> näher beschriebene, bei 84° C. schmelzende Py- $\alpha$ -Phenylchinolin überzuführen, ein endgültiger Beweis ihrer oben angeführten Constitution.

Die hier beschriebene Methode der Darstellung des Oxyphenylchinolins eignet sich in ihrer jetzigen Form noch nicht zur Gewinnung grösserer Mengen des Körpers. Wenngleich die beiden Ausgangsmaterialien käuflich zu beschaffen sind, leidet sie an der sehr niedrigen Ausbeute, die kaum 3—5 pCt. von der theoretisch berechneten Menge an reinem Präparat beträgt. Trotz der mannigfach abgeänderten Versuchsanordnung, trotz Anwendung zugeschmolzener Röhren, und Condensationsmittel, wie Schwefelsäure, Chlorzink, entwässertes essigsaures Natron u. dergl., gelang es bis jetzt nicht, die Ausbeute nennenswerth zu erhöhen. Hoffentlich werden mich aber doch schliesslich die Versuche mit einem so kräftig wasserentziehenden Mittel, wie Phosphorsäureanhydrid, mit dem die Arbeit begonnen worden ist, zum Ziele führen.

*m-Homoanthranilsäure und Acetophenon.*

Py- $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -Oxy-Bz-*m*-Toluchinolin.

Die Reaction verläuft hier nach ganz analogem Schema wie bei dem vorbergehenden Körper unter Bildung einer homologen Verbindung, von der Constitution



Die Condensation nimmt man zweckmässig mit Gemischen aus gleichen Theilen *m*-Homoanthranilsäure, Acetophenon und geschmolzenem essigsauren Natron bei Temperaturen 150—170° vor. Die Isolirung der neuen Verbindung wird, wie für die vorhergehende ausführlich beschrieben, durchgeführt. Die grössere Beständigkeit der

<sup>1)</sup> Feodor Just, diese Berichte 18, 2634; 20, 1464 und 1466.

<sup>2)</sup> M. Conrad und Limpach, daselbst 21, 521.

<sup>3)</sup> Ludwig Knorr, Ann. d. Chem. 245, 377.

<sup>4)</sup> Grimaux, Compt. rend. 96, 584.

<sup>5)</sup> Doebner und v. Miller, diese Berichte 16, 1664.

*m*-Homoanthranilsäure ist die unmittelbare Ursache der besseren Ausbeute am Reactionsproducte. Bezüglich dieses letzteren muss bemerkt werden, dass es sich hauptsächlich an der Oberfläche der Chlorcalciumstücke ansammelt, die zum Trocknen der Aether-Extracte des mit Essigsäure angesäuerten Reactionsproductes verwendet werden. Durch Auswaschen mit Wasser befreit man es von Chlorcalcium und erhält es in reinem Zustande nach Krystallisation aus Weingeist.

Die Ergiebigkeit der Reaction kann bis auf das Dreifache erhöht werden durch Anwendung des Phosphorsäureanhydrides als condensirenden Mittels, nur wird dadurch leider die Reinheit der Substanz etwas beeinträchtigt, in Folge der Bildung eines gelben, schwer zu entfernenden Farbstoffes.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}NO$ .

Procente: C 81.70, H 5.53, N 5.96.

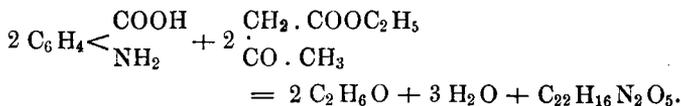
Gef. » » 80.81, » 6.40, » 6.05.

$\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxy-*m*-toluchinolin krystallisirt in langgestreckten Blättchen, die bei  $270^{\circ}$  schmelzen. Löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in Benzol. Unlöslich in Wasser und Aether. In Wasser suspendirt, mit Eisenchlorid gekocht, färbt es die Lösung schmutzig gelblich-roth, ähnlich dem  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolin. Es ist gleichzeitig Säure und Base. Ihr Chlorhydrat, unter Einwirkung concentrirter Salzsäure erzeugt, krystallisirt in gelben haarfeinen Nadeln. Platindoppelsalz entsteht als gelber krystallinischer Niederschlag beim Versetzen alkoholischer, mit Salzsäure stark angesäuertes Lösungen des Chlorhydrates mit Platinchlorid. Enthält Krystallwasser. Natriumsalz krystallisirt in feinen, gelben, krystallwasserhaltigen Nadeln aus alkalischen Lösungen des  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxy-*m*-toluchinolins. — Die neue Verbindung geht bei der Zinkstaubdestillation glatt in eine Base,  $\alpha$ -Phenyl-*m*-toluchinolin über, mit deren näherer Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

#### *Anthranilsäure und Acetessigester.*

Der Körper  $C_{22}H_{16}N_2O_5$ .

Die Condensation der Anthranilsäure mit Acetessigester bei der Siedetemperatur des letzteren liefert zwei Körper, von denen der höher schmelzende, leichter zu isolirende, nach dem Schema entsteht:



Es scheidet sich in der Reactionsmasse in weissen Nadeln aus, die durch Auswaschen mit kaltem, zuletzt mit warmem Alkohol, von anhängendem dicken Oel befreit werden. Krystallisation aus siedendem Amylalkohol führt zu analysenreinem Producte.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{16}N_2O_5$ .

Procente: C 68.04, H 4.12, N 7.22.

Gef. » » 68.44, » 4.20, » 7.11, 6.73.

Die Verbindung schmilzt unter Schwärzung bei  $335^{\circ}C$ . Sie ist in den meisten organischen Solventien unlöslich — geringe Mengen werden von siedendem Eisessig resp. Amylalkohol aufgenommen und krystallisiren beim Erkalten des Lösungsmittels in haarfeinen, weissen Nadeln. Unlöslich in Wasser und Säuren, löslich in kaustischen und kohlen-sauren Alkalien. Aus solchen Lösungen krystallisiren in Blättern die entsprechenden Metallsalze der neuen Säure, welche durch hohen Krystallwassergehalt ausgezeichnet sind. Bei der Analyse des Natriumsalzes fand ich Resultate, die zur Formel  $C_{22}H_{14}N_2O_5Na_2 + 9H_2O$  führten.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{14}N_2O_5Na_2 + 9H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  27.27, Na 10.64 (für wasserfreie Substanz).

Gef. » » 27.39, » 11.30.

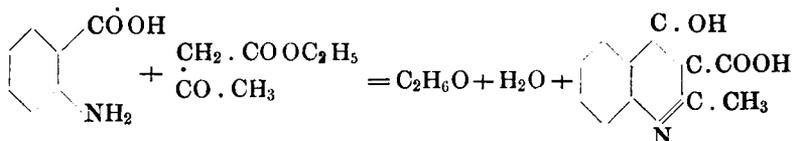
Diese Analysen beweisen zugleich, dass die Substanz  $C_{22}H_{16}N_2O_5$  als eine zweibasische Säure aufzufassen ist. Ihre chemische Natur näher aufzuklären, gelang mir bis jetzt nicht, diesbezügliche Versuche scheiterten an der grossen Beständigkeit der Substanz. Sie kann, ohne Veränderung zu erleiden, mit verdünnten oder concentrirten Alkalilaugen oder Säuren wochenlang erhitzt werden, auch in zugeschmolzenen Röhren bei Temperaturen von  $200$  resp.  $260^{\circ}C$ . konnte ich mit Hülfe der concentrirten Salzsäure keine Spaltung des Moleküls erzielen. Nur bei pyrogenen Processen und zwar bei der Zinkstaubdestillation zerfällt der Complex in einfachere Moleküle. Mit Aufopferung grösserer Menge des kostbaren Materials durchgeführte Versuche ergaben ölige Destillate von intensivem Chinolin-geruche, die in Folge der Analysen der freien Base, des Platindoppelsalzes und der Eigenschaften der Jodmethylate als Gemische des Chinolins mit einem Methylchinolin, höchst wahrscheinlich Chinaldin, erkannt wurden. Das Chinolin ist möglicherweise in der Reaction aus dem primär gebildeten Chinaldin entstanden, die Säure  $C_{22}H_{16}N_2O_5$ , wäre demnach als ein Derivat des Chinaldins aufzufassen. Sie ist zweifelsohne nach dem Ergebnisse der Zinkstaubdestillation der Classe der Chinolinderivate einzureihen.

Von den Verhältnissen der Ausbeuten an neuem Producte geben folgende zwei Versuche ein ungefähres Bild.  $50$  g Anthranilsäure und  $70$  g Acetessigester, condensirt im Kolben im Metallbade während  $40$  Stunden bei ca.  $130^{\circ}C$ ., sodann weitere  $40$  Stunden bei ca.  $160^{\circ}C$ ., ergaben  $16$  g chemisch reiner Säure,  $C_{22}H_{16}N_2O_5$ , also ca.  $32$  pCt. der angewandten Anthranilsäure.  $3$  g Anthranilsäure und  $6$  g Acetessigester, condensirt im zugeschmolzenen Rohr bei  $182^{\circ}C$ . sechs Stunden lang, ergaben  $0.4622$  g reiner Substanz, also ca.  $16$  pCt. der

Anthranilsäure. Hieraus ist schon ersichtlich, dass höhere Temperaturen und Druck Zersetzung der Anthranilsäure in Kohlensäure und Anilin herbeiführen und demnach die Ausbeute erniedrigen, während längeres Erhitzen bei verhältnissmässig niederen Temperaturen wahrscheinlich die Bildung gewisser primärer Condensationsproducte begünstigt, die bei höherer Temperatur das hochschmelzende Condensationsproduct liefern.

Py- $\gamma$ -Oxychinaldin- $\beta$ -carbonsäure.

Das zweite Einwirkungsproduct des Acetessigesters auf Anthranilsäure entsteht nach der Gleichung:



Es häuft sich in der öligen Mutterlauge des Körpers  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$  an und krystallisirt nach mehrwöchentlichem Stehen heraus. Nachdem es durch kalten Weingeist von öligen Substanzen befreit worden, wurde es aus siedendem Lösungsmittel umkrystallisirt. Die Ausbeuten sind niedriger als bei dem vorhergehenden Körper und konnten trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen nicht erhöht werden. Sie betragen 8—12 pCt. der Menge der angewandten Anthranilsäure.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$ .

Procente: C 65.03, H 4.43, N 6.90.

Gef. » » 65.23, » 4.57, » 6.60.

Der Körper ist identisch mit der von M. Conrad und L. Limpach<sup>1)</sup> aus dem entsprechenden Aldehyd durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dargestellten  $\gamma$ -Oxychinaldincarbonsäure. Dieses konnte festgestellt werden auf Grund gleicher Eigenschaften beider auf verschiedenen Wegen dargestellten Substanzen, und Ueberführung meiner in das bei 231° C. schmelzende  $\gamma$ -Oxychinaldin. Diese Zersetzung erleidet meine Substanz ganz glatt bei 240° C.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$ .

Procente: C 75.47, H 5.66, N 8.80.

Gef. » » — » — » 8.78.

$\gamma$ -Oxychinaldin zeigte sämtliche von Knorr, Conrad und Limpach und Anderen<sup>2)</sup> angegebenen Eigenschaften.

<sup>1)</sup> M. Conrad und L. Limpach, diese Berichte 21, 1975.

<sup>2)</sup> Ludwig Knorr, diese Berichte 16, 2395; 17, 540; 20, 1397; Ann. d. Chem. 236, 69. Ludwig Knorr und Otto Antrick, diese Berichte 17, 2870. M. Conrad und L. Limpach, diese Berichte 20, 944, 948; 21, 1965. M. Conrad und Fr. Eckhardt, diese Berichte 22, 73.

*m-Homoanthranilsäure und Acetessigester.*Der Körper  $C_{24}H_{20}N_2O_5$ .

Unter ganz analogen Verhältnissen wie bei den vorhergehenden Substanzen wurde hier ein bei  $350^{\circ}$  noch nicht schmelzender Körper erhalten, dessen Analysen zur Aufstellung der Formel  $C_{24}H_{20}N_2O_5$  führten.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{20}N_2O_5$ .

Procente: C 69.23, H 4.81, N 6.73.

Gef. » » 69.05, » 4.90, » 6.46.

Er ist unlöslich in sämtlichen organischen Solventien, nur in sehr geringen Mengen wird er aufgenommen von siedendem Amylalkohol resp. Eisessig und krystallisirt daraus in weissen Nadeln. Unlöslich in Wasser und Mineralsäuren; löslich in Alkalilaugen.

In Folge der Zersetzung der *m*-Homoanthranilsäure in *m*-Toluidin und Kohlensäure ist auch hier die Ausbeute sehr gering, sie betrug z. B. aus 50 g *m*-Homoanthranilsäure, 13 g reiner Säure  $C_{24}H_{20}N_2O_5$ .

Py- $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-Bz-*m*-toluchinolin-Py- $\beta$ -carbonsäure.

Als Nebenproduct entsteht bei der soeben beschriebenen Reaction eine Säure, die in ganz analoger Weise wie für  $\gamma$ -Oxychinaldin-carbonsäure angegeben, isolirt werden kann.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}NO_3$ .

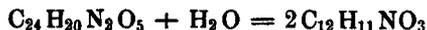
Procente: C 66.36, H 5.07, N 6.45.

Gef. » » 66.62, » 5.20, » 6.61.

Aus siedendem Amylalkohol, Benzol oder Toluol krystallisirt sie in weissen, seidglänzenden Nadeln, die ohne Zersetzung bei  $249^{\circ}$  C. schmelzen.

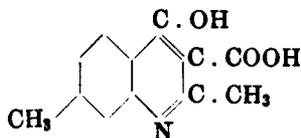
Löslich in Alkalien.

Sie wurde ein einziges Mal unter Bedingungen, die später nicht näher festzustellen waren, durch Hydrolyse des Condensationsproductes  $C_{24}H_{20}N_2O_5$



mittels Natronlauge im Wasserbade erhalten.

Ihre Constitution wird höchstwahrscheinlich durch die Formel



wiedergegeben.

*Anthranilsäure und Aethylacetessigester.*Der Körper  $C_{26}H_{24}N_2O_5$ .

Aus theoretischen Rücksichten, um den Verlauf der neuen Reactionen näher kennen zu lernen, erschien es wünschenswerth, auch

die Einwirkung des äthylirten Acetessigesters auf Anthranilsäuren zu studiren. Wie vorauszusehen war, entstanden die einfacheren Chinolincarbonsäuren in diesen Fällen nicht, doch die Bildung der complexen, hochschmelzenden Derivate wurde auch hier constatirt.

Aus 26 g Anthranilsäure und 34 g Aethylacetessigester entstanden nach ca. 100stündigem Erhitzen im Metallbade bei Temperaturen von ca. 135—175° C., 2.5 g in gelben Nadeln krystallisirenden Condensationsproductes.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{24}N_2O_5$ .

Procente: C 70.27, H 5.40, N 6.31.

Gef. » » 70.33, 70.87, » 5.68, » 6.36.

Der neue Körper ähnelt in seinem Verhalten den vorhergehenden hochmolecularen Substanzen. Er ist löslich in alkalischen Laugen, unlöslich in Mineralsäuren. Sehr schwer löslich und nur in der Siedehitze in Aethyl- und Amylalkohol, Aceton und Benzol. Leichter löslich in Eisessig. Unlöslich in Aether und Wasser. Schmilzt bei 286° C.

*m-Homoanthranilsäure und Aethylacetessigester.*

Der Körper  $C_{28}H_{28}N_2O_5$ .

Die Ausbeute an neuem Condensationsproducte ist in diesem Falle etwas besser. Aus 15 g *m*-Homoanthranilsäure wurden ca. 5 g Säure  $C_{28}H_{28}N_2O_5$  erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{28}N_2O_5$ .

Procente: C 71.19, H 5.93, N 5.93.

Gef. » » 71.27, » 6.11, » 6.13.

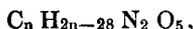
Breite Nadeln, schmilzt noch nicht bei 345° C. Sehr schwer löslich in Aethyl- und Amylalkohol, Eisessig u. dgl. Löslich in Alkalien, unlöslich in Mineralsäuren.

In beiden hier beschriebenen Fällen konnten aus den ersten öligen Mutterlaugen der hochschmelzenden Condensationsproducte, wie schon erwähnt, keine weiteren Chinolinderivate isolirt werden.

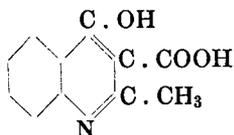
Ueberblickt man das ganze in dieser Mittheilung geschilderte experimentelle Material, so erscheinen die fast durchgehends oberhalb 300° C. schmelzenden Condensationsproducte als interessantestes Ergebniss der Arbeit.

Die Natur der Einwirkungsproducte des Acetophenons auf Anthranilsäuren, wie auch die Bildung der Oxychinolincarbonsäuren aus je einem Molekül Acetessigester und Anthranilsäuren sind ohne weiteres verständlich in Anbetracht des verhältnissmässig einfachen Verlaufes der Condensationsprocesse, deren Deutung die Kenntniss anderer Bildungsweisen jener Körper noch in hohem Grade erleichtert hat. Anders ist aber die Sachlage bei den hochmolecularen Pro-

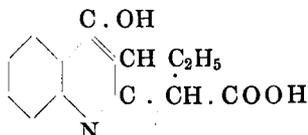
ducten. Meines Wissens begegnen wir hier zum ersten Male einer Classe der Chinolinderivate der allgemeinen Formel



welche weder den Dichinolylderivaten noch den von La Coste<sup>1)</sup> untersuchten Anhydriden der Ammoniumbasen, und überhaupt keiner der bekannten Gruppen stickstoffhaltiger Verbindungen einzureihen sind. Ihrer Zusammensetzung nach erscheinen sie als Anhydride der Oxychinolincarbonensäuren, die sich bei den Acetessigester-Condensationen von der Säure



und ihrer Homologen, bei den Aethylacetessigester-Condensationen von derjenigen der Formel



ableiten könnten. Es ist indessen vorläufig diese Auffassungsweise unbewiesen, und es muss den weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, ihre Richtigkeit zu prüfen.

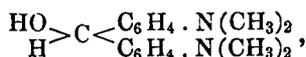
Lemberg, technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

## 261. Hugo Weil: Ueber das Tetramethyldiamidobenzhydrol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In Nachstehendem erlaube ich mir, einige neue Reactionen des Tetramethyldiamidobenzhydrols anzuführen, deren Mehrzahl unter Zugrundelegung der für dieses Hydrol gebräuchlichen Formel eines secundären Alkohols,



nicht ohne Zwang erklärt werden könnte und die vielmehr erst dann verständlich werden, wenn man annimmt, dass das Hydrol eine

<sup>1)</sup> N. La Coste, Diese Berichte 15, 194.