Interesse in Anspruch nehmen darf; es ist wohl kaum zweifelhaft, dass es gelingen wird, auch mit Hilfe der nach der synthetischen Methode von Conrad so leicht zu beschaffenden substituirten Malonsäuren zu Chinolinderivaten zu gelangen. Die Untersuchung in der von mir angedeuteten Richtung wird voraussichtlich längere Zeit in Anspruch nehmen, und wenn ich bereits hiermit die ersten Anfänge derselben der Oeffentlichkeit übergebe, so geschieht es, um mir die ungestörte Bearbeitung des von mir in Angriff genommenen Gebietes zu sichern.

Kiel, Neues chemisches Universitätslaboratorium.

188. L. Rügheimer und R. Hoffmann: Ueber Malonanilidsäureäther, Malon-*p*-toluidsäure und Methyltrichlorchinolin.

(Eingegangen am 26. März.)

Malonanilidsäureäther. Der Eine von uns hat vor einiger Zeit¹⁾ der Gesellschaft über Versuche berichtet, welche die Einwirkung von Anilin auf das van't Hoff'sche Aethylmalonylchlorid, $\text{ClCOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, betreffen. Wir haben diese Untersuchung gemeinschaftlich fortgesetzt. Das Studium der Reaktion des genannten Chlorides auf die Basen wird wesentlich durch die Beobachtung erleichtert, dass es nicht nöthig ist, das Chlorid, dessen Reindarstellung immerhin mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist, zu diesem Zwecke zu isoliren. Wir übergossen 2 Theile gut getrocknetes, äthmalonsaures Kalium, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_2\text{COOK}$, mit wasserfreiem Benzol und liessen unter Kühlung nach und nach 1 Theil in Benzol gelösten Phosphoroxychlorid hinzutreten. Die Reaktion wurde sodann durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Zu dem so erhaltenen Produkt liessen wir bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls mit Benzol verdünntes, überschüssiges Anilin tropfen. Nach 24stündigem Stehen wurde vom Ausgeschiedenen abfiltrirt, die Benzollösung durch successives Waschen mit Salzsäure und Wasser von Anilin befreit und dann der Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Es hinterbleibt ein Syrup, der nach längerem Stehen strahlig-krySTALLINISCH erstarrt. Nachdem der Körper durch Ausbreiten auf Gypsplatten vom anhängenden Flüssigen befreit worden war, wurde er zur Abscheidung einer in Aether unlöslichen Beimengung in Aether aufgenommen, die Lösung filtrirt und wieder der Verdampfung über-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 236.

lassen. Zur vollständigen Reinigung nahmen wir den Körper in Aether oder Benzol auf, versetzten mit etwas hochsiedendem Ligoïn und liessen bei freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels krystallisiren. Der so erhaltene Körper schmolz bei 38—39°. Der niedrige Schmelzpunkt und die Eigenschaft, leicht in überschmolzenem Zustand, namentlich in Gegenwart einer Flüssigkeit, zu verharren, machten eine Reinigung durch Umkrystallisiren in anderer als der angegebenen Weise unmöglich. Die Analyse zeigte, dass der Körper Malonanilidsäureäther, $C_6H_5NHCOCH_2COOC_2H_5$, ist.

	Gefunden	Berechnet
C	64.02	63.77 pCt.
H	6.71	6.28 »
N	7.10	6.76 »

Der Malonanilidsäureäther ist unlöslich in Wasser und Ligoïn, sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen wird er zersetzt, in welcher Weise, ist bis jetzt noch nicht festgestellt. Den bei 208—210° schmelzenden Körper, dessen Entstehung der Eine von uns bei dieser Reaktion noch constatirt hat, haben wir bis jetzt nur in so kleinen Mengen erhalten, dass uns selbst die Feststellung seiner Zusammensetzung unmöglich war. Lässt man Anilin auf Aethylmalonylchlorid in Gegenwart von siedendem Benzol einwirken, so erhält man die gleichen Produkte.

Malon-*p*-toluidsäure und Methyltrichlorchinolin. Die Malontoluidsäure lässt sich nach demselben Verfahren aus *p*-Toluidin und Malonsäure gewinnen, wie es der Eine von uns in der vorhergehenden Abhandlung für die Darstellung der Malonanilidsäure angegeben hat. Die Malontoluidsäure krystallisirt aus Alkohol oder Wasser, in welchen Mitteln sie ziemlich leicht löslich ist, in kleinen, farblosen Nadeln, welche bei 156° unter Zersetzung schmelzen. Diesen Schmelzpunkt zeigt der Körper, wenn man ihn in ein bereits auf 154° erhitztes Bad bringt. Erwärmt man ihn allmählich, so beginnt er bereits weit unterhalb des angegebenen Schmelzpunktes theilweise zu erweichen und ist auch bei niedrigerer Temperatur unter vollständiger Zersetzung geschmolzen — offenbar, indem er sich vorher theilweise zersetzt hat.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $CH_3C_6H_5NHCOCH_2COOH$
N	7.63	7.25 pCt.

Behandelt man die Malontoluidsäure in derselben Weise mit Phosphorsuperchlorid, wie es in der vorhergehenden Abhandlung für die Malonanilidsäure angegeben ist, so erhält man Methyltrichlorchinolin,

welches auch in derselben Weise wie das Trichlorchinolin gereinigt wurde. Das Methyltrichlorchinolin krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, welche bei 134^0 schmelzen.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}$
C	48.54	48.78 pCt.
H	2.79	2.44 »

Kiel, Neues chemisches Universitätslaboratorium.

189. W. Hemilian und H. Silberstein: Ueber Triphenylamidomethane.

(Eingegangen am 26. März.)

Von den Ammoniakderivaten des Triphenylmethans sind bis jetzt nur Körper bekannt, in denen die stickstoffhaltenden Gruppen den Wasserstoff in den Benzolkernen ersetzen.¹⁾ Ausgehend vom Triphenylmethanbromid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$, ist es uns gelungen, eine Reihe von Basen darzustellen, entstanden durch Vertretung des Wasserstoffatoms des Methans.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir das nach der Angabe von Schwartz²⁾ dargestellte Triphenylmethanbromid. Dasselbe wurde durch Fällung einer concentrirten Benzollösung mit Ligroin gereinigt, in wasserfreiem Benzol gelöst und der Einwirkung von Ammoniak und anderen Basen ausgesetzt.

Triphenylamidomethan.

In eine heiss gehaltene Benzollösung des Bromids wurde trocknes Ammoniak eingeleitet, bis der bei der Reaktion sich bildende Niederschlag von Bromammonium sich nicht mehr vermehrte. Um diesen Punkt zu erreichen, ist es nothwendig, die Benzollösung, nach längerem Einleiten von Ammoniak, vom abgeschiedenen Niederschlage zu trennen und auf's Neue mit Ammoniak zu behandeln. Nur auf diese Weise gelingt es, die ganze Menge des Bromids in die entsprechende

¹⁾ Vorstehende Arbeit war schon abgeschlossen und die Hauptresultate bereits niedergeschrieben, als uns das 4. Heft der diesjährigen Berichte zugekommen ist. In demselben fanden wir eine kurze Abhandlung von Hrn. Otto Nauen: »Ueber das Triphenylmethylamin« (S. 442).

²⁾ Diese Berichte XIV, 1516.