©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

# Über die Kondensation von *o*-Aminobenzaldehyd mit Ketodicarbonsäureestern und Diketocarbonsäureestern

Von

Georg Koller, mitbearbeitet von Hildegarde Ruppersberg und Else Strang

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am März 1929)

Anschließend an die Versuche, welche uns durch Kondensation von *o*-Aminobenzaldehyd mit Oxalessigester zum Akridinsäurediäthylester führten [1], haben wir einige kompliziertere Ketocarbonsäureester auf *o*-Aminobenzaldehyd einwirken lassen.

Der leicht zugängliche Acetondicarbonsäureester, dem voraussichtlich zwei Möglichkeiten der Kondensation mit Aminobenzaldehyd zuzuschreiben waren, die jedoch zu identischen Stoffen führen mußten, gab mit obenerwähntem Aldehyd in guter Ausbeute einen Stoff der Bruttoformel $C_{16}H_{17}O_4N$, dessen Konstitution wie folgt bewiesen wurde: Bei der Verseifung der Verbindung mit alkoholischer Lauge wurde wider Erwarten unter Kohlendioxydabspaltung die bereits bekannte 2-Methylchinolin-3-carbonsäure erhalten. Zur Sicherheit nahmen wir noch eine Zinkstaubdestillation der Säure vor, welche in guter Ausbeute eine flüssige Base ergab, die wir mit Chinaldin identifizieren konnten. Es ist demnach die Konstitution des Esters mit Sicherheit die eines 3-Carbäthoxychinolin-2-essigsäureäthylesters.

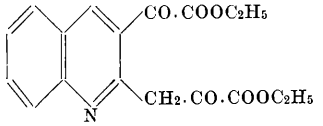
Zu einer Reihe unbekannter Chinolinderivate führt uns die Kondensation von Acetonmonooxalester mit *o*-Aminobenzaldehyd. Die beiden Stoffe besitzen drei Möglichkeiten der Aneinanderlagerung. Dem bei der Kondensation entstehenden Ester konnte die Konstitution eines Chinolylbrenztraubensäureesters, eines 3-Acetylchinaldinsäureesters oder eines 2 Methylchinolylglyoxylsäureesters zugeschrieben werden. Das Kondensationsprodukt, welches die verlangte Bruttoformel $C_{14}H_{13}O_3N$ zeigte, gab bei der Verseifung mit Lauge eine Säure $C_{12}H_9O_3N$. Diese sauer reagierende Verbindung zerfällt beim Erhitzen im Vakuum in Kohlendioxyd und einen Carbonylfunktionen zeigenden Stoff $C_{11}H_9ON$, dem mit Sicherheit entweder der Aufbau eines 3-Acetylchinolins oder eines 2-Methylchinolin-3-aldehyds zuzuschreiben war. Die Beständigkeit des Körpers bereits und weiterhin das Ausbleiben der Angelisehen Reaktion auf Aldehyde machte es wahrscheinlich, daß ein Keton vorliegen müsse, demnach die Formel eines 3-Chinolylmethylketons zu bevorzugen sei.

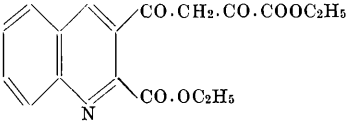
[1] G. Koller und E. Strang, Monatsh. Chem. *48*, 1928, S. 51, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 524.

Die Versuche, auf anderem, eindeutigerem Wege den Stoff zu gewinnen, sind vorläufig nicht von Erfolg begleitet gewesen. Während es in wenigen Fällen gelingt, durch Erhitzen eines Gemenges von Kalziumazetat mit dem neutralen Kalksalz einer Pyridincarbonsäure das entsprechende Keton zu gewinnen (Äthyl-2-pyridylketon)[2], führte die Destillation von chinolin-3-carbonsaurem Kalzium mit Kalziumazetat zu keinem befriedigenden Ergebnis. Weiterhin versuchten wir 3-Cyanchinolin, welches wir zum Teil durch katalytische Reduktion von 2, 4-Dichlor-3-cyanchinolin, zum Teil aus 3-Chinolincarbonsäure über das Chlorid und Amid gewinnen konnten, mit Methylmagnesiumjodid umzusetzen. Während die Grignardierung beim 2- und 4-Cyanchinolin glatt zu den entsprechenden Ketonen führt[3], konnten wir trotz wechselnder Versuchsbedingungen auf diese Weise aus unserem 3-Cyanchinolin keine Verbindung mit Ketonfunktionen gewinnen.

Um die Konstitution unseres Stoffes auf eine noch sicherere Grundlage zu stellen, haben wir unsere Verbindung mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung oxydiert. Es konnte mit hinreichender Ausbeute ein sauer reagierender Stoff gewonnen werden, der sowohl beim Erhitzen für sich als auch durch Zinkstaubdestillation unter Kohlensäureabspaltung Chinolin gab und sich mit der 3-Chinolincarbonsäure identisch erwies. Das Vorhandensein einer reaktionsfähigen $CH_2$- oder $CH_3$-Gruppe konnte durch Kondensationsfähigkeit des Stoffes mit Benzaldehyd in Gegenwart von Lauge bei Zimmertemperatur, Bedingungen also, unter welchen eine 2ständige $CH_2$-Gruppe am Pyridin- oder Chinolinring niemals mit Aldehyden reagiert, bewiesen werden.

Im weiteren Verlauf unserer Untersuchung haben wir Acetondioxalsäureester mit *o*-Aminobenzaldehyd in Reaktion gebracht. Es wurde als Hauptprodukt ein in gelben, derben Nadeln anschießender Körper der Bruttoformel $C_{18}H_{17}O_6N$ erhalten, der die Eigentümlichkeit zeigt, bei monatelangem Aufbewahren fast farblos zu werden. Wir haben den Aufbau des Stoffes, der dem Formelbilde (I) oder (II) entsprechen dürfte, infolge experimenteller Schwierigkeiten nicht feststellen können.

I.



II.



## Experimenteller Teil.

### Kondensation von Acetondicarbonsäurediäthylester mit *o*-Aminobenzaldehyd.

Während die Chinolinsynthese nach Friedländer in der Regel in wässerig-alkalischem Medium durchgeführt wird, er-

[2] Engler und Bauer, Ber. D. ch. G. *24*, S. 2530; *27*, S. 1775.
[3] Kaufmann, Dändliker und Burkhardt, Ber. D. ch. G. *46*, S. 2932.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wies es sich infolge der in den meisten Fällen bedeutenden Wasserlöslichkeit der entstehenden Ester als vorteilhafter, die Kondensationen in alkoholischer Lösung vorzunehmen.

3·55 *g* Acetondicarbonsäurediäthylester (1 Mol), welcher leicht aus Zitronensäure erhalten wurde[4] und 2·13 *g* *o*-Aminobenzaldehyd[5] (1 Mol) wurden in 25 $cm^3$ absolutem Alkohol gelöst und eine Auflösung von 0·02 *g* Ätznatron in 5 $cm^3$ Alkohol hinzugefügt. Die gelbliche Flüssigkeit blieb 10 Tage sich selbst überlassen. Hierauf wurde der Alkohol bei gelinder Temperatur im Vakuum entfernt und das zurückbleibende Öl durch Reiben zur Kristallisation gebracht. Der aus verdünntem Alkohol umgelöste Stoff bildet fast weiße Kristallmassen, die in einer Menge von 3·9 *g* vorlagen und nach Sintern bei 64—66° schmolzen. Der Stoff ist im Vakuum destillierbar, leicht löslich in Alkohol und Petroläther. Die Analysen des Körpers stimmten auf einen Diäthylester einer Homoakridinsäure.

0·1323 *g* Substanz gaben 0·3221 *g* $CO_2$; 0·0704 *g* $H_2O$.
0·1051 *g* Substanz (nach Dumas) gaben 5 $cm^3$ N (747 *mm*, 22°).
Ber. für $C_{16}H_{17}O_4N$: C 66·86, H 5·96, N 4·86%.
Gef.: C 66·36, H 5·89, N 5·26%.

Wurde der Stoff mit Lauge und etwas Alkohol verseift, so erhielten wir nicht die zweibasische Homoakridinsäure, sondern unter Kohlensäureabspaltung die bereits bekannte[6] 2-Methylchinolin-3-carbonsäure.

1 *g* des Esters wurde mit 3 *g* Kalilauge und 25 $cm^3$ verdünntem Alkohol drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die gelbliche Lösung wurde filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Die Säure scheidet sich nach längerem Stehen kristallinisch ab. Die letzten Reste können durch Extraktion der Mutterlauge mit Äther gewonnen werden. Nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol zersetzte sich die Substanz bei 230° unter Gasentwicklung. Der Zersetzungspunkt ist weitgehend von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig.

0·2825 *g* Substanz gaben 0·2805 *g* $CO_2$, 0·0496 *g* $H_2O$.
0·0998 *g* Substanz verbrauchen, mit Lauge in der Hitze mit Phenolphthalein als Indikator titriert, 0·03018 *g* KOH.
Ber. für $C_{11}H_9O_2N$: C 70·56, H 4·84%, KOH 0·02989 *g*.
Gef.: C 70·75, H 5·12%, KOH 0·03018 *g*.

Die Versuche, den Ester ohne Verlust der Kohlensäure zur entsprechenden Dicarbonsäure zu verseifen, betrachten wir noch nicht als abgeschlossen.

Die Stellung der Carboxylgruppe war anfangs unsicher, da bei Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure aus der Homoakridinsäure entweder die bei 270° schmelzende Chinolyl-2-essig-

[4] Pechmann, A. *261*, S. 155.
[5] Friedländer, Ber. D. ch. G. *17*, S. 456.
[6] Friedländer und Göhring, Ber. D. ch. G. *16*, S. 1836.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

säure oder die 2-Methylchinolin-3-carbonsäure vom Schmelzpunkt 234° entstehen konnte. Dem Schmelzpunkte nach, der zwar ein Zersetzungspunkt ist, halten wir unsere Säure mit der 2-Methylchinolin-3-carbonsäure für identisch.

Um den Nachweis zu führen, daß tatsächlich eine Methylchinolincarbonsäure vorliegt, haben wir die Verbindung der Zinkstaubdestillation unterworfen. Wir erhielten eine ölige Base, die, in Äther gelöst, mit Pikrinsäure ein bei 192° schmelzendes Pikrat gab, welches nach der Mischprobe mit 2-Methylchinolinpikrat identisch war. Mit dem Nachweis der Methylgruppe in 2er-Stellung am Chinolin ergibt sich die Stellung der $CH_2$-Gruppe im ursprünglichen Ester als $\alpha$-ständig, womit seine Konstitution als 2-Homoakridinsäureester feststeht.

## Kondensation von Acetonmonooxalester mit *o*-Aminobenzaldehyd.

1·7 *g* Aminobenzaldehyd und 2·2 *g* Acetonmonooxalester wurden in 50 $cm^3$ absolutem Alkohol gelöst und 0·02 *g* KOH hinzugefügt. Die Lösung färbt sich gelb und scheidet im Laufe von mehreren Tagen ein dichtes Haufwerk von fast weißen Nadeln ab, die, auf eine Nutsche gebracht und getrocknet, 1 *g* wogen. Die eingeengte Mutterlauge hinterließ eine stark verunreinigte Kristallmasse, aus der neuerlich 0·5 *g* des Stoffes erhalten werden konnten. Die durch Umlösen aus Alkohol zweckmäßig gereinigte, in langen weißen Nadeln anschießende Substanz schmilzt bei 92—93°. Die Analysen stimmten auf einen Stoff der Bruttoformel $C_{14}H_{13}O_3N$.

0·1023 *g* Substanz gaben 0·2580 *g* $CO_2$, 0·0479 *g* $H_2O$.
0·0547 *g* Substanz (nach Zeisel) gaben 0·0530 *g* AgJ.
0·1218 *g* Substanz (nach Dumas) gaben 6·38 $cm^3$ N (751 *mm*, 16·7°).
Ber. für $C_{14}H_{13}O_3N$: C 69·11, H 5·39, $OC_2H_5$ 18·52, N 5·75%.
Gef.: C 68·71, H 5·18, $OC_2H_5$ 18·57, N 6·10.

Der Aufbau des Stoffes, dem — wie bereits im allgemeinen Teil erwähnt — drei Formelbilder entsprechen konnten, wurde auf folgende Weise ermittelt: Die Verbindung erleidet durch Kalilauge Verseifung zu einer Säure, welche ohne weitere Verharzung in hinreichender Menge erhalten werden konnte.

1 *g* des Esters wurde mit 2 *g* Stangenkali und 50 $cm^3$ Wasser 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure schwach sauer gemacht und die Lösung im Vakuum langsam eingeengt. Es scheiden sich voluminöse Massen weißer Nadeln ab, die abgesaugt 0·67 *g* wogen. Durch weiteres Einengen der Mutterlaugen konnten weitere Mengen der Verbindung isoliert werden. Der Stoff wurde aus Wasser umgelöst und schmolz unter Gasentwicklung bei 141°. Er zeigt die Eigenschaften einer Carbonsäure.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

7·1624 *mg* Substanz gaben 17·5186 *mg* $CO_2$, 2·4792 *mg* $H_2O$.
6·0390 *mg* „ „ nach (Dumas-Pregel) 3·498 $cm^3$ N (758 *mm*, 21°).
Ber. für $C_{12}H_9O_3N$: C 66·95, H 4·21, N 6·51%.
Gef.: C 66·70, H 3·87, N 6·69%.

Durch Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt im evakuierten Röhrchen wird Kohlensäure abgespalten, welche durch Barytwasser zu erkennen ist. Es geht ein farbloses Öl ohne jede weitergehende Zersetzung vor, welches beim Erkalten zu derben Kristallen erstarrt. Die rohe Verbindung schmilzt bei 90° unscharf. Durch Umlösen aus Wasser, aus welchem sich der Stoff in breiten Nadeln oder Tafeln abscheidet, und neuerliches Sublimieren im Vakuum stieg der Schmelzpunkt auf 100—101°. K. P. 12 *mm* 182°. Die Analyse des Stoffes führt zur empirischen Zusammensetzung $C_{11}H_9ON$.

4·7430 *g* Substanz gaben 13·4 *mg* $CO_2$, 2·0943 *mg* $H_2O$.
8·733 *mg* „ „ (nach Dumas) 0·665 $cm^3$ N (18°, 754 *mm*).
Ber. für $C_{11}H_9ON$: C 77·15, H 5·30, N 8·18%.
Gef.: C 77·05, H 4·95, N 8·68%.

Die Verbindung zeigte ebenso wie der Ester die Eigenschaft, mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin ein Phenylhydrazon und ein Oxim zu liefern.

0·1 *g* der Substanz wurde in Alkohol gelöst, 0·063 *g* Phenylhydrazin und etwas verdünnte Essigsäure hinzugegeben. Es fielen nach kurzem Stehen gelbe Kristalle aus, welche auf eine Nutsche gebracht und mit wenig Alkohol gewaschen wurden. Die Verbindung zeigt aus Alkohol Nadelgestalt und schmilzt nach Umlösen aus Alkohol bis zur Konstanz des Schmelzpunktes bei 165 bis 166° zu einer trüben Flüssigkeit.

4·400 *mg* Substanz gaben (nach Dumas) 5·80 $cm^3$ N (758 *mm*, 18°).
Ber. für $C_{17}H_{15}N_3$: N 16·08%.
Gef.: N 15·78%.

0·2 *g* des Ketons wurden in 5 $cm^3$ Alkohol und 2 $cm^3$ Wasser kalt gelöst und 0·5 *g* Hydroxylaminchlorhydrat und 0·4 *g* Soda in je 4 $cm^3$ Wasser hinzugefügt. Es scheidet sich sofort ein kristallinischer Niederschlag ab, der durch Zugabe von Alkohol vollständig in Lösung gebracht wird. Nach mehreren Stunden begann die Ausscheidung eines in Nadeln kristallisierenden Körpers, der nach 24 Stunden keine sichtbare Vermehrung erfuhr. Die Flüssigkeit wurde samt den festen Abscheidungen in eine Schale gebracht und im Vakuum bei Zimmertemperatur zur Trockene eingedunstet. Es wurde dann mit wenig Wasser versetzt, um anorganische Beimengungen zu entfernen und abgesaugt. Das rohe Oxim schmolz bei 205—206°. Aus Alkohol wurde die Verbindung in glasglänzenden Nadeln erhalten, die bei 206—207° schmolzen. Ausbeute 0·16 *g*.

4·654 *mg* Substanz gaben (nach Dumas-Pregel) 0·601 $cm^3$ N (15°, 741 *mm*).
Ber. für $C_{11}H_{10}ON_2$: N 15·05%.
Gef.: N 14·92%.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

### Oxydation des Körpers vom Schmelzpunkt 101°.

1 *g* des Stoffes wurde in einer Mischung von 3 $cm^3$ konz. Schwefelsäure und 20 $cm^3$ Wasser gelöst und zu dieser Flüssigkeit eine Auflösung von 1·16 *g* Chromtrioxyd in 10 $cm^3$ Wasser im Laufe von 3 Tagen unter Digestion auf dem kochenden Wasserbade portionenweise zugegeben. Nachdem die letzten Reste des anfangs sich abscheidenden Chromats verschwunden waren und die Lösung eine rein grüne Farbe angenommen hatte, wurde mit Ammoniak übersättigt, zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks am Wasserbade nicht zu lange erwärmt, das Chromhydroxyd abfiltriert und das leicht gelb gefärbte Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt. Schon während des Eindampfens scheiden sich infolge Hydrolyse des Ammoniumsalzes der vorhandenen Säure gelbliche Krusten ab, die nach dem Abkühlen durch Absaugen gewonnen wurden. Die letzten Reste der Säure werden durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure gewonnen. Aus verdünntem Alkohol umgelöst, zeigt die Verbindung dieselbe Kristallform wie 3-Chinolincarbonsäure und schmilzt wie diese bei 274 bis 275° unter Zersetzung in Kohlendioxyd und Chinolin. Die Seitenkette kann sich demnach nur in Stellung 3 des Chinolinringes befinden.

### Kondensation mit Benzaldehyd.

0·1 *g* des Stoffes vom Schmp. 101° wurde in verdünntem Alkohol gelöst, 0·07 *g* Benzaldehyd hinzugefügt und mit 2 Tropfen 15%iger Kalilauge versetzt. Nach 48 Stunden wurde die rote, ölige Tropfen enthaltende Flüssigkeit in einer Schale im Exsikkator eingedunstet. Es schieden sich neben öligen, zähen Massen gelbliche Krusten ab, die, auf eine Nutsche gebracht, 0·18 *g* wogen. Durch Verreiben mit Azeton wurden die schmierigen Anteile entfernt und die zurückbleibenden gelblichen Massen durch Umlösen aus Cumol gereinigt. Die in kurzen Nadeln anschießende Substanz schmolz bei 223—224° und zeigte die erwartete Zusammensetzung. Die Ausbeute an reiner Substanz war sehr schlecht.

0·1023 *g* Substanz gaben 0·3112 *g* $CO_2$, 0·0433 *g* $H_2O$.
Ber. für $C_{18}H_{13}ON$: C 83·36, H 5·05%.
Gef.: C 82·89, H 4·69%.

### 2,4-Dioxychinolin-3-carbonsäureamid.

2,4-Dioxychinolin-3-carbonsäureester, welchen einer von uns durch Kondensation von Anthranilsäureester und Malonester[7] erhalten hatte, wurde mit alkoholischem Ammoniak amidiert.

1 *g* des Esters wurde mit 10 $cm^3$ alkoholischem Ammoniak zehn Stunden im Einschlußrohr erhitzt. Es hatten sich im Rohr zum Teil etwas gebräunte Nadeln abgeschieden, welche — auf eine

[7] G. Koller, Ber. D. ch. G. *60*, S. 1108.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nutsche gebracht — 1 *g* wogen. Der Stoff wurde aus Cumol umgelöst. Er stellte leicht gelb gefärbte Nädelchen vor, welche bei 295° unter Zersetzung schmolzen.

0·0936 *g* Substanz gaben 0·2017 *g* $CO_2$, 0·0306 *g* $H_2O$.
0·1228 *g* „ „ (nach Dumas) 15·20 $cm^3$ N (745 *mm*, 25°).
Ber. für $C_{10}H_8O_3N_2$: C 58·76, H 3·95, N 13·72%.
Gef.: C 58·77, H 3·65, N 13·47%.

Durch Erhitzen des Amids mit Phosphoroxychlorid im Rohr erhielten wir in guter Ausbeute das bereits von Gabriell[8] auf einem anderen Wege gewonnene 2, 4-Dichlor-3-cyanchinolin.

2 *g* des 2, 4-Dioxychinolin-3-carbonsäureamids wurden mit 30 $cm^3$ Phosphoroxychlorid im Rohr 24 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Der leicht gebräunte Rohrinhalt wurde unter Kühlung portionenweise in 400 $cm^3$ Wasser ausgegossen, mit Pottasche stark alkalisch gemacht und der sich in voluminösen Massen abscheidende Körper mit Äther aufgenommen. Der mit Kaliumkarbonat getrocknete Äther hinterließ beim Abdestillieren 1·8 *g* einer leicht gefärbten, kristallinischen Masse, welche einen Schmelzpunkt von 164—166° zeigte. Der Stoff wurde durch Umlösen aus Alkohol und folgende Sublimation im Vakuum gereinigt und schmolz entsprechend den Angaben von Gabriell bei 167 bis 168°. Die Analyse der Verbindung stimmt auf das 2, 4-Dichlor-3-cyanchinolin.

0·0481 *g* Substanz gaben (nach Carius) 0·0618 *g* AgCl.
0·1143 *g* „ „ 0·2248 *g* $CO_2$, 0·0197 *g* $H_2O$.
Ber. für $C_{10}H_4N_2Cl_2$: C 53·81, H 1·80, Cl 31·80%.
Gef.: C 53·63, H 1·92, Cl 31·60%.

Dieser Stoff ist auch deshalb merkwürdig, weil er bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Azetonlösung große Mengen von Blausäure entwickelt.

## Katalytische Reduktion des 2, 4-Dichlor-3-cyanchinolins.

Die Entchlorung des Dichlorcyanchinolins wurde in alkoholischer Lösung mit 3%iger Palladium-Tierkohle bewirkt.

2 *g* 2, 4-Dichlorcyanchinolin wurden in 40 $cm^3$ Alkohol suspendiert und mit 4 *g* 3%iger Palladium-Tierkohle und 3 *g* Natriumazetat in einer Hydrierente mit Wasserstoff geschüttelt. Bis zur Aufnahme der halben Menge des berechneten Wasserstoffes ging die Reduktion mit leidlicher Geschwindigkeit vor sich. Um die Reduktionsdauer abzukürzen, wurde nun die Ente auf 30—35° erwärmt. Nach 48 Stunden war die für die Entchlorung berechnete Wasserstoffmenge (400 $m^3$, 0°, 760 *mm*) aufgenommen. Der Enteninhalt wurde filtriert, der Katalysator mit Alkohol wiederholt nachgewaschen, das Filtrat mit der doppelten Menge

[8] S. Gabriell, Ber. D. ch. G. *51*, S. 1500.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wasser verdünnt und ausgeäthert. Das Lösungsmittel hinterließ beim Abdestillieren 1·2 *g* einer leicht gelb gefärbten, kristallinischen Masse. Die Substanz schmolz roh bei 85° unscharf und wurde durch Umlösen aus Wasser und Alkohol unter großen Verlusten gereinigt. Durch folgende Sublimation im Vakuum wurde der Schmelzpunkt 107° erreicht.

Die Ausbeute an reinem 3-Cyanchinolin war nicht befriedigend; wir haben deshalb den Stoff in anderer Weise in auch für präparative Zwecke befriedigender Menge hergestellt.

3-Chinolincarbonsäure, die uns leicht durch Kohlensäureabspaltung aus Akridinsäure zugänglich war, wurde mit Thionylchlorid in das Chlorid und weiterhin mit Ammoniak in das 3-Chinolincarbonsäureamid übergeführt. 1 *g* der Chinolincarbonsäure wurde mit 10 $cm^3$ Thionylchlorid 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abdestillieren des Chlorierungsmittels bleibt ein in Nadeln kristallisierender Stoff zurück, der das Chlorhydrat des Säurechlorids vorstellen dürfte[9]. Die Masse wurde mit trockenem Benzol überschichtet und längere Zeit ein Strom von Ammoniakgas hindurchgeleitet. Die das Verdünnungsmittel erfüllende gelbliche Masse wird auf eine Nutsche gebracht und im Vakuum vom Benzol befreit. Um das beigemengte Chlorammon zu entfernen, verrieben wir mit wenig Wasser und saugten neuerlich ab. Ausbeute 0·8 *g*. Das Amid wurde durch Umlösen aus Benzol gereinigt. Nach dem Sublimieren im Vakuum schmolz der Stoff bei 195°. Sandiges Pulver.

4·894 *mg* Substanz gaben (nach Dumas-Pregel) 0·671 $cm^3$ N (741 *mm*, 15°).
Ber. für $C_{10}H_8ON_2$: N 16·27%.
Gef.: N 15·85%.

## 3-Cyanchinolin.

0·8 *g* des Amids wurden mit 10 $cm^3$ Phosphoroxychlorid im Rohr 14 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt. Die braune Flüssigkeit wurde unter Kühlung in Wasser gegossen und mit Pottasche alkalisch gemacht. Es schieden sich voluminöse, glänzende Massen aus, die mit Äther aufgenommen wurden. Mit Natriumsulfat getrocknet, hinterließ der Äther 0·65 *g* einer leicht gefärbten Masse, die nach dem Sublimieren im Vakuum bei 107° schmolz. Nach dem Umlösen aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 108°. Die Substanz ist mit Wasserdämpfen flüchtig und ist im Vakuum unzersetzt destillierbar.

5·5638 *mg* Substanz gaben 15·7749 *mg* $CO_2$, 1·9352 *mg* $H_2O$.
Ber. für $C_{10}H_6N_2$: C 77·88, H 3·92%.
Gef.: C 77·71, H 3·87.

Wir haben verschiedene Grignardierungsversuche mit der Substanz unternommen, die jedoch in keinem Falle bisher zu

[9] Späth und Spitzer, Ber. D. ch. G. *59*, S. 1477.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

einem günstigen Ergebnisse führten. Sowohl beim sofortigen Zersetzen der in der Kälte aus 2 Mol Methylmagnesiumjodid und 1 Mol Cyanid erhaltenen, in Äther unlöslichen Anlagerungsverbindung als auch nach 48stündigem Stehen in der Kälte konnte nur das Ausgangsmaterial zurückerhalten werden. Beim Erhitzen der Anlagerungsverbindung in Äther oder nach dem Abdestillieren desselben für sich auf dem kochenden Wasserbad konnten nur gelbliche ölige Substanzen erhalten werden, welche sich sowohl gegen Phenylhydrazin wie auch gegen Hydroxylamin als indifferent erwiesen und deshalb, für uns ohne weiteres Interesse, nicht weiter in Untersuchung gezogen wurden.

## Kondensation von Acetondioxalester mit *o*-Aminobenzaldehyd.

4·4 *g* des Esters wurden in 160 $cm^3$ Alkohol gelöst und mit 2·2 *g* *o*-Aminobenzaldehyd und 0·03 *g* Ätznatron 24 Stunden sich selbst überlassen. Aus der rot gefärbten Lösung scheiden sich Drusen derber, gelber Nadeln aus, welche auf eine Nutsche gebracht wurden. Ausbeute 3·1 *g*. Die rohe Verbindung schmolz bei 124—126°. Aus der Mutterlauge konnten durch Einengen noch weitere Mengen des Stoffes (0·6 *g*) gewonnen werden. Durch Umlösen aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 129°. Neben dieser Verbindung beobachteten wir kleine Mengen einer bei 142° schmelzenden Substanz, welche wir nicht weiter untersuchten. Die Analyse des in der Hauptmenge erhaltenen Stoffes zeigte die erwartete Zusammensetzung.

0·0869 *g* Substanz gaben (nach Zeisel) 0·1186 *g* AgJ.
7·853 *mg* „ „ (nach Dumas-Pregel) 0·294 $cm^3$ N (749 *mm*, 25°),
Ber. für $C_{18}H_{17}O_6N$: $OC_2H_5$ 26·25, N 4·10%.
Gef.: $OC_2H_5$ 26·12, N 4·09%.

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b

Autor(en)/Author(s): Koller Georg, Ruppersberg Hildegarde, Strang Else

Artikel/Article: Über die Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit Ketodicarbonsäureestern und Diketocarbonsäureestern. 227-235