

10401/N C 2244
XII

STEFAN NIEMENTOWSKI.

SYNTEZY ZWIĄZKÓW CHINOLINOWYCH
Z KWASU ANTRANILOWEGO
I TŁUSZCZOWYCH ALDEHYDÓW.

PODŁUG DOŚWIADCZEŃ

STEFANA NIEMENTOWSKIEGO I BONIFACEGO ORZECZOWSKIEGO.



W KRAKOWIE.

NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI.

SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ.

1897.

NOWSZE WYDAWNICTWA
AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI
WYDZIAŁU MATEMATYCZNO-PRZYRODNICZEGO.

- Pamiętnik Akademii Umiejętności. Wydział matematyczno-przyrodniczy. Tom XVIII. 4^o, str. 243, z 27. tablicami i licznymi rycinami w tekście. Cena 5 złr.
- Rozprawy Akademii Umiejętności. Wydział matematyczno-przyrodniczy. Serya II. tom X, ogólnego zbioru tom XXX, 1896, w 8^o dużej, str. 403, z 12 tablicami i 22 rycinami w tekście. Cena 6 złr.
- E. Bandrowski: O utlenieniu parafenilenodwuaminu, lex. 8^o str. 13. Cena 20 ct.
— O świeceniu podczas krystalizacji, lex. 8-o, str. 8. Cena 10 ct.
- A. Beck: O zmianach ciśnienia krwi w żyłach. lex. 8^o, str. 40, z 20 rycinami w tekście. Cena 70 ct.
— Pomiaru pobudliwości różnych miejsc nerwu za pomocą rozbrojeń kondensatora. lex. 8-o, str. 13. Cena 20 ct.
- A. Beck i N. Cybulski: Dalsze badania zjawisk elektrycznych w korze mózgowej, lex. 8-o, str. 84, z tablicą i 17 rycinami w tekście. Cena 1 złr.
- L. Birkenmajer: Marcin Bylica z Olkusza oraz narzędzia astronomiczne, które zapisał Uniwersytetowi Jagiellońskiemu w roku 1493, z 12 rycinami w tekście lex. 8^o str. 163. Cena 1 fl. 50 ct.
— Wyznaczenie długości wahadła sekundowego w Krakowie, oraz dwóch innych miejscowościach W. Księstwa Krakowskiego, lex. 8-o, str. 68. Cena 80 ct.
— O wpływie temperatury na ruch zegarów, a zwłaszcza chronometrów, lex. 8-o, str. 36. Cena 50 ct.
- Cybulski i Zanietowski: Dalsze doświadczenia z kondensatorami: Zależność pobudzenia nerwów od energii rozbrojenia. lex. 8^o str. 5. Cena 10 ct.
- B. Dębski: O budowie i mechanizmie ruchów liści u marantowatych. lex. 8-o, str. 109, z dwiema tablicami. Cena 1 złr. 25 ct.
- S. Dickstein: O rozwiązaniu kongruencji $x^n - ay^n \equiv 0 \pmod{M}$ lex. 8^o str. 5. Cena 10 ct.
— Hoene Wroński, jego życie i dzieła, lex. 8-o, str. 368. Z portretem Wrońskiego i podobizną jego pisma. Cena 4 złr.
— Wiadomość o korespondencji Kochańskiego z Leibnicem, lex. 8-o, str. 9. Cena 10 ct.
- B. Eichler i M. Raciborski: Nowe gatunki zielenic. 8^o str. 11 z tablicą. Cena 20 ct.
- B. Eichler i R. Gutwiński: De nonnullis speciebus algarum novarum. lex. 8^o str. 17, z 2 tablicami. Cena 40 ct.
- T. Estreicher: Zachowanie się chlorowcowodorów w niskich temperaturach, lex. 8-o, str. 6. Cena 10 ct.
— O ciśnieniach nasycenia tlenu, lex. 8-o, str. 18. Cena 25 ct.
- E. Godlewski: O nitryfikacji amoniaku i źródłach węgla podczas żywienia się fermentów nitryfikacyjnych, lex. 8-o, str. 53, z dwiema rycinami w tekście. Cena 60 ct.
- W. Gosiewski: O przekształceniu najprawdopodobniejszem ciała materyalnego. lex. 8^o, str. 13. Cena 20 ct.
- J. Grzybowski: Otwornice czerwonych ilów z Wadowic, lex. 8-o, str. 48, z czterema tablicami. Cena 80 ct.
- J. Talko-Hryniewicz: Zarysy lecznictwa ludowego na Rusi południowej, lex. 8^o str. 461. Cena 3 złr.
- E. Janczewski: Cladosporium herbarum i jego najpospolitsze na zbożu towarzysze, lex. 8^o, str. 45 z 4 tablicami. Cena 1 złr.
— Zawilce. Część III. lex. 8^o, str. 20, z tablicą. Cena 40 ct. — Część IV. z dwiema tablicami, str. 26. Cena 50 ct.

STEFAN NIEMENTOWSKI.

SYNTEZY ZWIĄZKÓW CHINOLINOWYCH
Z KWASU ANTRANILOWEGO
I TŁUSZCZOWYCH ALDEHYDÓW.

—◆—
PODŁUG DOŚWIADCZEŃ

STEFANA NIEMENTOWSKIEGO I BONIFACEGO ORZECZOWSKIEGO.

TOWARZYSTWA
BIBLIOTEKI POLSKIEJ
WE WIEDNIE

10.401 N
XII



W KRAKOWIE.

NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI.

SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ.

1897.

Osobne odbicie z Tomu XXX. Rozpraw Wydziału matematyczno-przyrodniczego
Akademii Umiejętności w Krakowie.



3.

20 11-03-08

B₂ 57002
643049 III

C-2274

Syntezy związków chinolinowych z kwasu antranilowego i tłuszczowych aldehydów.

Podług doświadczeń

Stefana Niementowskiego i Bonifacego Orzechowskiego

opracował

Stefan Niementowski.

Rzecz przedstawiona na pos. Wydz. mat.-przyr. z d. 4 listopada 1895 r.
Refer. człon. Olszewski.

W rozprawie pod tytułem „Syntezy pochodnych chinoliny“, którą w lipcu 1893 r. przedłożyłem Akademii Umiejętności ¹⁾, wskazałem na możliwość wytwarzania rozmaitych produktów kondensacyj z kwasów antranilowych i związków zawierających ugrupowanie $X'-CO-CH_2-X''$. Podałem już wówczas, że w pewnych warunkach z kwasu antranilowego i aldehydów tłuszczowych otrzymywać można pochodne typu chinoliny. Są to procesy, w schemat których wchodzi grupa karboxylowa kwasu antranilowego. Reakcyje te odbywają się zatem podobnie jak działania acetonu lub acetylooctanu etylowego, których wytworem są pochodne γ -oxychinoliny, lub jak działania amidów kwasów tłuszczowych, w któ-

¹⁾ Stefan Niementowski: Rozpr. Wydz. mat.-przyr. XXVIII. 13. Ber. d. d. chem. Ges. XXVII. 1394.

rych dochodzimy do pochodnych δ -oxychinazolin¹⁾. Zastrzeżenie, odnoszące się do współdziałania grupy karboxylowej w procesie kondensacyjnym, jest konieczne w obec faktu, iż oddawna znane są pochodne chinolinowe, powstające z aldehydów i aromatycznych związków amidowych, a więc i z kwasu antranilowego, — rzecz niniejsza pozbawionaby była swej doniosłości, gdyby nie ta okoliczność, że procesy owe odbywają się w zupełnie inny sposób i w różnych warunkach, a bez uczestnictwa grup karboxylowych, zawartych ewentualnie w użytych do reakcyi aminach. Charakterystyczną cechą dawniej znanych reakcyj jest, że wydzieleniu się wody, podczas zagęszczenia się reagujących mas, towarzyszy zawsze proces utleniania drobiny, ujawniający się w powstaniu drobiny wodu. Ów proces utleniania się drobiny, który zresztą tam decyduje o powstaniu normalnej zasady chinolinowej, nie odbywa się w wykrytych przezemnie działaniach kondensacyjnych. Badane przeze mnie dawniej, a w części także w niniejszej pracy opisane przypadki, należą do typu procesów kondensacyjnych, w ścisłym tego słowa znaczeniu, w których z danego systemu chemicznego powstają nowe materye w obec współczesnego wydzielenia się jednego tylko produktu ubocznego, tj. wody.

Do szeregu syntez materyj chinolinowych, w których używano aldehydów i aromatycznych ciał amidowych, należą, pomijając już dawniej wspomniane syntezy Friedländer'a i Göhringa, nadzwyczaj wyczerpująco opracowane, złożone w kilku dziesiątkach rozmaitych publikacyj i dysertacyj doktorskich, tak zwane syntezy chinaldinowe Döbner'a i Miller'a. Obejmują one cały obszar aldehydów tłuszczowych i aromatycznych, jako też kwasu pyrogronowego, a rozmaitych aromatycznych związków amidowych. Ich dalszem rozwinięciem były syntezy pochodnych chinolinowych, wykonane przez C. Beyer'a na aminach i równodrobinowych ilościach aldehydów i ketonów.

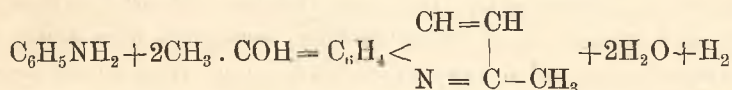
Syntezy chinaldinowe wykonywano w dwóch nieco odmiennych kierunkach. Pierwotnie wspólnie wykryte przez Döbnera i Miller'a²⁾, a następnie szczególnie przez Millera i jego uczniów w laboratorium szkoły politechnicznej w Monachium zostały zastosowane do aldehydów alifatycznych lub aromatycznych i rozmaitych zasad amidowych. W drugim kierunku rozszerzone przez Döbner'a i jego szkołę w chemicznym

¹⁾ Stefan Niementowski: Rozpr. Wydz. mat.-przyr. XXVII. 188. Jour. f. prak. Chemie [II.] 51. 564.

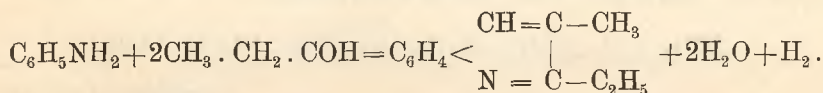
²⁾ O. Döbner u. W. v. Miller: Bez. d. chem. Ges. 14.2812. 15.3075. 16.1664. 2464.2471. 17.938. 1698. i t. d.

instytucie uniwersytetu w Halle, na kwas pyrogronowy w kombinacji z aldehydami w celu wytwarzania chinaldinowych pochodnych kwasu cinchoninowego z zasad amidowych.

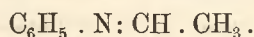
Mechanizm pierwszego rodzaju tych syntez przedstawia się w dokładnie przestudyowanych przypadkach w następujący sposób. Z dwóch drobin aldehydu i drobin aminu powstają w procesie wydzielania się wody i wodu pochodne chinoliny, a więc np. z aniliny i aldehydu octowego wytwarza się chinaldina:



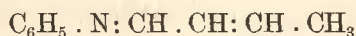
z aniliny i aldehydu propionowego β -metyl- α -etyl-chinolina



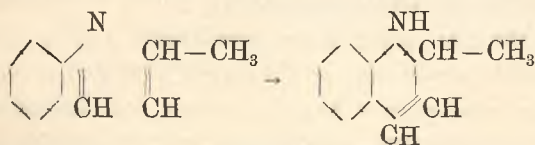
Wątpliwości nie ulega, że proces tworzenia się zasad chinaldinowych odbywa się w kilku fazach, a nawet rozmaitemi drogami, jak o tem świadczą: dawniejsza praca Schultze'go ¹⁾ i w ostatnim czasie przez Millera podane jej tłumaczenie ²⁾. Najwięcej argumentów przemawia za zapatrywaniem Millera ³⁾, wyłożonemi obszerniej w r. 1891. Autor ten przypuszcza, że w pierwszej fazie działania z aniliny i aldehydu octowego powstaje zasada Schiffa, etylidenanilina budowy



Zasada ta zagęszcza się z drugą drobiną aldehydu w krotonylenanilinę



a więc znów w zasadę Schiffa pochodną aldehydu krotonowego. Z tej substancji wytwarza się pod wpływem czynników kondensujących, kwasu solnego lub chlorku cynkowego, których używano dotąd zawsze w syntezach chinaldinowych, izomerna z nią a nietrwała dihydrochinaldina

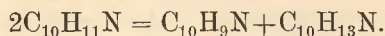


¹⁾ G. Schultze: Ber. d. d. chem. Ges. XVI. 2600.

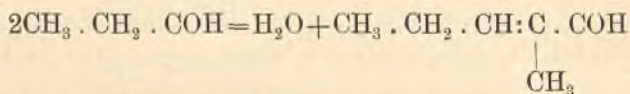
²⁾ W. v. Miller: Ber. d. d. chem. Ges. XXV. 2072.

³⁾ Tamże. XXIV. 1727.

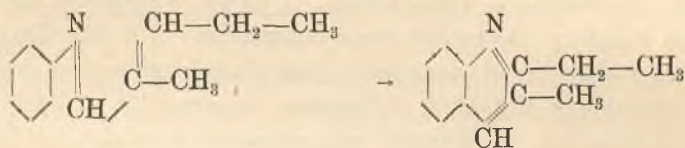
rozpadająca zaraz na trwałą chinaldinę i jej tetrahydropochodny



Gdy do reakcyi z aniliną wprowadzamy aldehydy, mające więcej aniżeli dwa atomy węgla w drobinie, to chinaldinowe wytwory działania będą o tyle odmienne, o ile różnymi od aldehydu krotonowego byłyby powstające z tych wyżej drobinowych związków pierwsze produkty kondensacyi, aldehydy nienasycone. Kondensacye aldehydów nasyconych na nienasycone odbywają się, jak okazali Lieben i Zeisel ¹⁾ zawsze w ten sposób, że z atomem tlenu jednej drobiny, występują dwa atomy wodu tej grupy metylenowej drugiej drobiny aldehydu, która w niej sąsiaduje z grupą aldehydową. Dlatego np. od aniliny i aldehydu propionowego dochodzimy pośrednio przez metyletylakroleinę



i odpowiednią zasadę Schiff'a do β-metyl-α-etylchinoliny:



Wogóle zasady chinolinowe, które powstają z aniliny i aldehydów o większej drobinie, będą α, β, produktami podstawienia, zawierającymi zawsze w położeniu α rodni węglowodowy, bogatszy o grupę metylenową CH₂ od rodnia, zawartego w położeniu β.

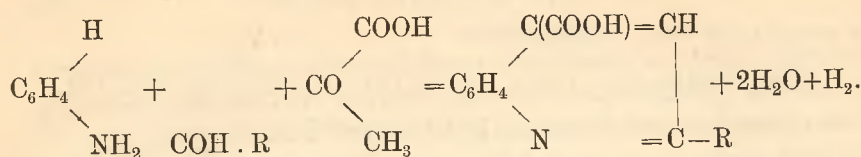
Z dwóch drobin rozmaitych aldehydów nasyconych tworzyć się może również podług tego samego prawidła Liebena i Zeisel'a drobina aldehydu nienasyconego. Z tego wynika, że i pierwotny zakres syntez chinaldinowych pod tym właśnie względem można było rozszerzyć.

Nieco odmiennie przedstawia się mechanizm Döbner'owskich syntez pochodnych kwasu cinchoninowego ²⁾.

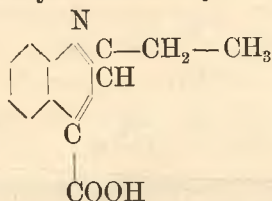
Równodrobinowe ilości pierwszorzędowego aminu aromatycznego, aldehydu i kwasu pyrogronowego, dają po kilkogodzinnem ogrzewaniu w alkoholowym roztworze w kąpeli wodnej pod wzniesionym chłodnikiem, kwasy cinchoninowe, zawierające rodni w działanie wprowadzonego aldehydu w położeniu α.

¹⁾ Lieben i Zeisel: Monatsh. f. Chem. 4.10.

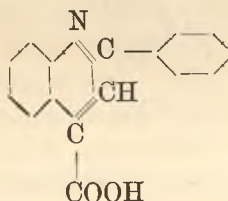
²⁾ Oscar Döbner: Ber. d. ch. Ges. XX. 277. Ann. Chem. 242; 265. 249; 98.281; 1.



Zatem np. z aniliny, aldehydu propionowego i kwasu pyrogronowego powstaje kwas α -etylcinchoninowy



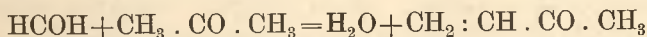
zaś z aniliny, aldehydu benzoesowego i kwasu pyrogronowego kwas α -fenyl-cinchoninowy



Podobnymi w strukturze do powyższych związków są wytwory syntez chinolidinowych, opracowanych przez C. Beyer'a ¹⁾.

Wprowadzano tam w działania równodrobinowe ilości aldehydów i ketonów z pierwszorzędnymi aminami aromatycznymi, otrzymywano zaś zasady chinolinowe, które w położeniu α zawierały rodń aldehydu, zaś w położeniu γ bogatszy w węgiel rodń ketonowy. Pierwotnymi wytworami działania są, podobnie jak w reakcyach Döbner'a i Miller'a, związki nienasycone, powstające w ten sposób z aldehydów i ketonów, iż tlen grupy aldehydowej reaguje z grupą metylową lub metylenową, położoną w sąsiedztwie grupy karbonyłowej drobinu ketonu, jak to okazał Claisen ²⁾ w swych wyczerpujących nad tym przedmiotem studyach.

Z aldehydu mrówkowego i ketonu powstaje zatem w pierwszej reakcyi metylenaceton:

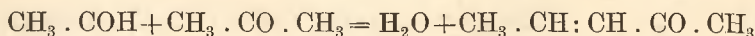


¹⁾ Carl Beyer: Jour. f. pr. Chem. [II]. 31.47. 32.125. 33.393.

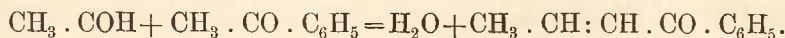
²⁾ L. Claisen: Ber. d. chem. Ges. XIV. 345. 2468.

L. Claisen und A. Claparède: Tamże, XIV. 349. 2460. 2472.

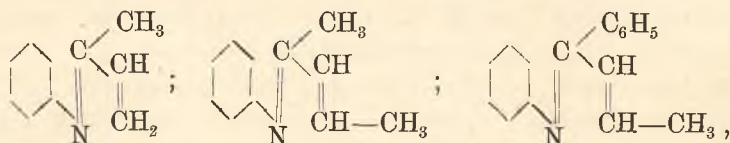
z etanalu i ketonu, etyldenaceton:



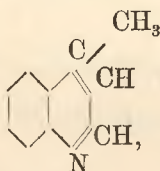
zaś z etanalu i acetofenonu, etyldenacetofenon:



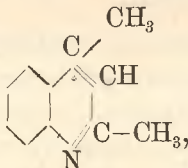
Z tych trzech pierwszych wytworów powstają pod wpływem aniliny odpowiednie zasady Schiff'a, budowy:



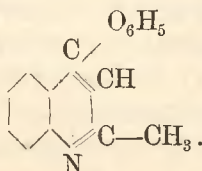
które wreszcie zagęszczając się w związki chinolinowe dają: w pierwszym razie γ -metylchinolinę, czyli t. zw. cincholepidinę



w drugim α - γ -dimetylchinolinę cz. γ -metylchinaldinę



wreszcie w ostatnim przypadku α -metyl- γ -fenylchinolinę czyli γ -fenylchinaldinę



Zupełnie znów inaczej, jak to powyżej podałem, odbywają się syntezy pochodnych chinoliny w obranych przezemnie warunkach. Wspomniałem już, że w syntezach tych wchodzi w akcyę grupa karboxylowa kwasu antranilowego. Pierwszym wytworem działania jest, jak i w reakcyach Döbner'a i Miller'a lub C. Beyer'a, zasada Schiff'a, która powstaje z molekuly aldehydu nasyconego, np. oenantolu i kwasu an-

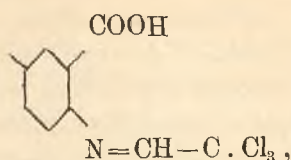
tranilowego. Zasada ta przechodzi przy dłuższem na sucho ogrzewaniu w związek chinolinowy, należący do typu γ -oxychinoliny, powstaje ona zatem z zasady Schiff'a wskutek wydzielenia się jednej drobiny wody, jak to się okaże dokładnie na szczegółowo poniżej opisanym przypadku zamiany kwasu heptylidenantranilowego w β -amyl- γ -oxychinolinę.

Niestety z góry zaznaczyć muszę, że na razie o ten jeden tylko przypadek rozszerzyłem reakcyę moją wytwarzania pochodnych γ -oxychinoliny z kwasu antranilowego na aldehydy. W urzeczywistnieniu prostych pozornie równań chemicznych napotyka się wiele trudności. W jednej, i to zaraz pierwszej operacyi wytwarzania zasady Schiff'a powstaje tu często dwie lub trzy rozmaitych materij, które należy izolować w stanie czystym, zanim zostaną użyte do dalszych stadyów reakcyi. Nie tajemem mi jest, że dość obfity w niniejszej pracy złożony materiał doświadczalny pod niejednym jeszcze względem wymaga znacznych uzupełnień, i w ogóle nie poddawałbym go już dzisiaj pod krytykę umiejętną, gdyby nie ta okoliczność, iż współpracownik a asystent mój, p. Dr. Bonifacy Orzechowski, który w tej zawilej dziedzinie rok cały wspomagał mię swą dzielną i wytrwałą pracą, wskutek wyjazdu ze Lwowa nie może nadal uczestniczyć w niniejszych studyach. Pragnąc zaś zastrzedz i zaznaczyć Jego współudział, zmuszony jestem w obecnej chwili niezupełnie wykończoną pracę, zawierającą wspólnym trudem zdobyty materiał doświadczalny, złożyć w tej rozprawie z tem nadmienieniem, że prace dalsze nad syntezami związków γ -oxychinolinowych są pilnie prowadzone w mojem laboratorium.

Ażeby czytelnikowi ułatwić przegląd materiału doświadczalnego, podaję na tem miejscu, że dotąd badano zachowanie się kwasu antranilowego wobec następujących aldehydów: mrówkowego, octowego, chlorału, propionowego, walerianowego i oenantowego.

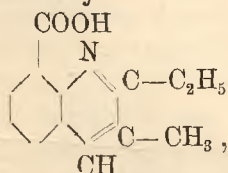
Jednakże w trzech razach, a mianowicie z aldehydami: mrówkowym, octowym i walerianowym uzyskano dotąd wyniki tak mało obiecujące, że zaniechaliśmy na razie dalszych z nimi doświadczeń. Pominę też na następnych kartach to wszystko, co się odnosi do aldehydów mrówkowego i walerianowego.

Co do działania aldehydu octowego podnieść muszę, że wydzielenia w stanie chemicznej czystości zasady Schiff'a, wobec nietrwałości tej materij, dotąd nie wykonałem. Etanal podstawiony chlorem, chlorał, dał o wiele lepszy rezultat. Z łatwością wytwarza on kwas chlorał antranilowy, prawdopodobnie budowy



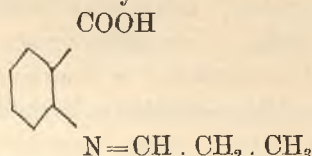
który obecnie dokładniej badam.

W działaniu aldehydu propionowego, izolowano przedewszystkiem o-kwas β -metyl- α -etylchinolinowy



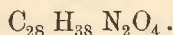
a więc materię, która powstała z kwasu antranilowego w myśl syntez chinaldinowych Döbnera i Millera.

W ostatniej dopiero chwili izolowano w stanie czystym zasadę Schiff'a, kwas propenylantranilowy

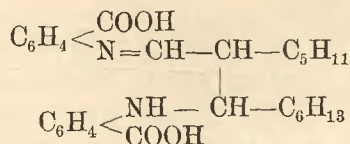


o nieznaney mi jeszcze wielkości drobinowej, z którego w dalszych doświadczeniach powiedzie się może wydzielić odpowiednio podstawioną γ -oxychinolinę.

Najpomysłniejszy rezultat osiągnięto w dziedzinie działania aldehydu heptylowego, oenantolu. Z materyi tej i kwasu antranilowego wydzielono jako pierwszy wytwór działania związek procentowego składu zasady Schiff'a, lecz podwójnej wielkości drobinowej, a więc empirycznego wzoru

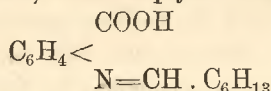


Wyrazem jego budowy będzie prawdopodobnie wzór analogiczny do podanych przez Miller'a i Plöchl'a ¹⁾ dla dwudrobinowych zasad Schiff'a, acetaldehydaliny i propylaldehydanyliny, a więc

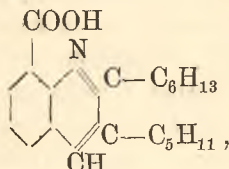


¹⁾ W. v. Miller u. I. Plöchl: Ber. d. d. chem. Ges. XXV. 2021.

Z materii tej przez ogrzewanie otrzymano normalną, mono-molekularną zasadę Schiff'a, kwas heptylidenantranilowy, budowy

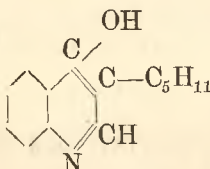


Z niego rozmaitemi drogami dochodzi się w regule do o-kwasu β -amyl- α -hexylchinolinowego,

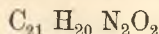


który powstaje zwykle w bardzo dobrym wydatku; wytwór w sensie syntez chinaldinowych.

W pewnych tylko warunkach możliwym jest proste wydzielenie z kwasu heptylidenantranilowego jednej drobiny wody bez równoczesnego utlenienia się drobin, prowadzi ono wówczas do β -amyl- γ -oxychinoliny, struktury:



Wreszcie w jednym doświadczeniu zauważono, że drobina oenan-tolu reagować też może z dwiema drobinami kwasu antranilowego w procesie wydzielania się trzech drobin wody i prawdopodobnie drobin wody. Powstałej w ten sposób materii, prócz wyznaczenia jej empirycznego składu, który najlepiej wyraża się wzorem



dotąd dokładniej nie badano.

Kwas antranilowy i aldehyd octowy.

Kwas etylidenantranilowy.

We wstępnej próbie znaleziono, że te dwie materje reagują ze sobą bardzo energicznie. Kwas antranilowy polany nadmiarem oziębionego aldehydu octowego rozpuszcza się w nim zupełnie, a równocześnie następuje znaczne podniesienie się temperatury aż do zawrzenia cieczy. Wytwór przechowany w zakorkowanej kolbie, osadził po dwudziestu czterech godzinach raz jedyny, wielkie, pięknie wykształcone płytki krystaliczne. Gdy ich wówczas nie odsączono, lecz pozostawiono nadal

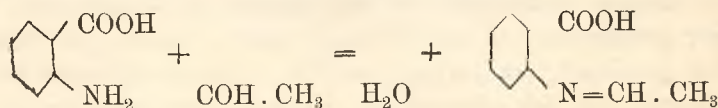
w płynie, w nadziei obfitszego jeszcze rezultatu, doznano po kilku dniach przykrego rozezarrowania: kryształy znikły, ciecz znacznie pociemniała, a na ścianach naczynia zaczęła się osadzać gęstwa brunatnawa. W tem, dalej posuniętem stadyum działania nie dały się już wydzielić czyste krystaliczne osobniki. Skoro w późniejszych doświadczeniach, prowadzonych w ten sam sposób lub w rozeczynach eterowych lub wysokowych, nie zdołano nigdy uchwycić pierwszego, pięknie skryształizowanego produktu, zmieniono postępywanie, a mianowicie, chcąc ochronić się przed gwałtownością działania, wkraplano aldehyd octowy w coraz to świeże partye kwasu antranilowego i masę całą w moździerzu silnie rozcierano. Po pewnym czasie stężały wytwór działania proszkowano i krystalizowano z eteru. Otrzymywane na tej drodze krystalizacye posiadały niewyraźne temperatury topienia się, leżące w granicach od 100—140°, a więc w pobliżu temperatur topienia się kwasu antranilowego (146° C). Obserwowane pod mikroskopem, okazywały się w regule mieszaniną dwóch rozmaitych ciał, z których jedno posiadało charakterystyczne formy kwasu antranilowego. Względne ilości tej ostatniej materji zdawały się zwiększać w miarę ponawiania operacyi krystalizowania. Niektóre frakcye rozbiegano z następującym rezultatem:

- I. 0·1837 gr. dały 0·4272 gr. bezwodnika węglowego i 0·0921 gr. wody.
 II. 0·2042 „ „ 0·4777 „ „ „ i 0·0867 „ „
 III. 0·1933 „ „ 0·4619 „ „ „ i 0·0936 „ „
 IV. 0·2204 „ „ 17 c³ azotu pod 737·5 mm. ciśnienia barom. a w 15°C.,
 to odpowiada 0·019312 gr. azotu.

Oblicza się:

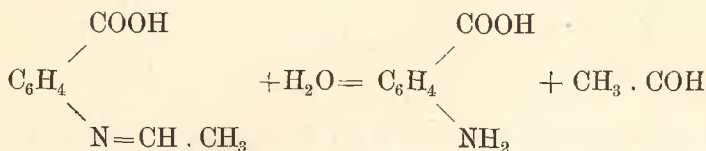
	COOH		COOH	Znaleziono				
NH ₂		N=CH—CH ₃	I	II	III	IV.		
C ₇ — 84	61·31 ⁰ / ₀	C ₉ 108	66·26 ⁰ / ₀	64·89	63·80	65·17	—	
H ₇ 7	5·11 <i>n</i>	H ₉ 9	5·50 <i>n</i>	5·57	4·71	5·37	—	
N 14	10·22 <i>n</i>	N 14	8·59 <i>n</i>	—	—	—	8·76	
O ₂ 32	23·36 <i>n</i>	O ₂ 32	19·63 <i>n</i>					
137	100·00	163	99·98					

Wyniki tych rozbiórów wskazują, że reakcyja kwasu antranilowego i aldehydu octowego odbywa się rzeczywiście w sensie wytwarzania się zasady Schiff'a, kwasu etylidenantranilowego, w myśl równania



Towarzyszy jej wydzielenie się wody, której obecność szczególnie wówczas łatwo można stwierdzić, gdy operujemy w roztoczynach eterowych.

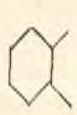
Powstała zasada Schiffa jest jednak widocznie związkiem bardzo nietrwałym. Już w trakcie przekrystalizowania, nawet z takiego jak eter roztocznika, ulega pod wpływem śladów wody zmydleniu na pierwotne składniki:



Znacznie szybciej i z rezultatem ilościowym odbywa się proces zmydlenia wówczas, gdy pierwotny wytwór kondensacji ogrzewamy z kwasami. Mianowicie w nadziei wytworzenia zasady chinolinowej poddano kwas etylidenantranilowy działaniu zgęszczonego kwasu solnego. W pięknie skrystalizowanym wytworze znaleziono jednak za pomocą następujących rozbiórów tylko chlorowodan kwasu antranilowego:

- I. 0.2242 gr. materii dały 0.3967 gr. bezwodnika octowego i 0.1034 gr. wody.
- II. 0.2110 gr. tej samej materii dały 17.5 c³ azotu pod 730 mm. ciśn. barom. i w 15°C, co odpowiada 0.01967 gr. azotu.
- III. 0.1310 gr. dały 10.6 c³ azotu pod 730.5 mm. ciśn. barom. a w 18°C., co odpowiada 0.117554 gr. azotu.

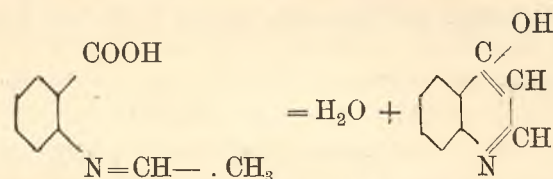
Oblicza się dla

			Znaleziono			
			 COOH NH₂ · HCl			
C ₇	84	48.41 ⁰ / ₀	48.25 ⁰ / ₀	—	—	—
H ₈	8	4.61 "	5.12 "	—	—	—
N	14	8.07 "	— "	8.97	9.32	
O ₂	32	18.44 "				
Cl	35.5	20.46 "				
		173.5	99.99.			

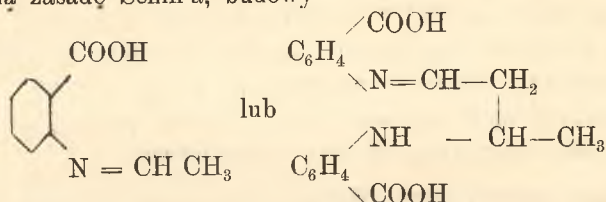
Doświadczenie to nie może jednak bynajmniej dowodzić niemożliwości zamiany kwasu etylidenantranilowego w związki chinolinowe w myśl syntez chinaldinowych Döbnera i Millera—tylko prawdopodobnie wobec

nietrwałości zasady Schiff'a potrzebnem będzie przestrzeganie pewnych specjalnych warunków w toku procesu kondensacyjnego.

Usiłowania w celu wytworzenia chemicznie czystego kwasu etyldenanantrilowego, będą i nadal prowadzone wobec interesu, jaki związek ten przedstawia ze względu na możliwość syntezy kynuryny



te dalsze doświadczenia rozstrzygną też może o jego wielkości drobinowej i strukturze—wskażą, czy uważać go należy, jak mono—lub dimolekularną zasadę Schiff'a, budowy



Kwas antranilowy i chloral.—Kwas trichloretylidenantranilowy.

Jeżeli reakcję chloralu na kwas antranilowy prowadzimy w warunkach podanych powyżej o aldehydzie octowym, wprowadzając w małych ilościach chloral do świeżych partij kwasu antranilowego, zawartego w moździerzyku porcelanowym, rozcierając ciągle tłuczkiem, przyczem przez oziębianie z zewnątrz chronimy naczynie przed znaczniejszem podniesieniem się temperatury reagujących mas, i jeżeli wytwór działania po wypłukaniu wodą (celem oddalenia nadmiaru chloralu) i po osuszeniu przekrystalizujemy z eteru, to otrzymamy doskonale wykształcone tabliczki kwasu trichlor-etylidenantranilowego.

I. 0.2195 gr. materji osuszonej w eksykatorze dały 0.322 gr. bezwodnika węglowego i 0.0461 gr. wody.

II. 0.1415 gr. tej samej materji dały 7.2 c³ azotu pod 735 mm. ciś. barometrycznego a w 215° C., co odpowiada 0.0078984 gr. N.

III. 0.2400 gr. materji w inny sposób otrzymanej dały (metoda Cariusa) 0.3850 gr. chlorku srebrowego — co odpowiada 0.09524 gr. chloru ¹⁾.

¹⁾ To oznaczenie wykonał p. K. Tołłoczko.

Oblicza się			Znaleziono		
dla	COOH		I:	II:	III:
		$N=CH \cdot C \cdot Cl_3$			
C ₉	108	40·52%	40·01%	—	—
H ₆	6	2·25 "	2·33 "	—	—
N	14	5·26 "	—	5·58%	—
O ₂	32	12·01 "	—	—	—
Cl ₃	106·5	39·96 "	—	—	39·68%
	266·5	100·00			

Kwas trichloretylidenantranilowy topnieje w płyn klarowny bez rozkładu w 152°C. Wydziela się z eteru w pięknych, bezbarwnych, czworobocznych tabliczkach, u których długość krawędzi dochodzi często do 5 i więcej milimetrów. Kryształy te wymierzył Dr. A. Fock w Berlinie, któremu zawdzięczam o nich następujące dane:

Rhombisch

$$a : b : c = 0.8941 : 1 : ?$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\} \infty P$ sind $c = \{001\} 0 P$.

Die Krystalle sind meist tafelförmig nach einer Fläche, des Prismas m und bis zu 7 mm. lang bezw. breit und bis zu 1½ mm. dick. Randflächen konnten nicht aufgefunden werden.

Beobachtet :

$$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 83^{\circ}36'$$

$$m : c = (110) : (001) = 90^{\circ}0'$$

Ebene der optischen Axen = $c = \{001\}$

Erste Mittellinie = Axe a .

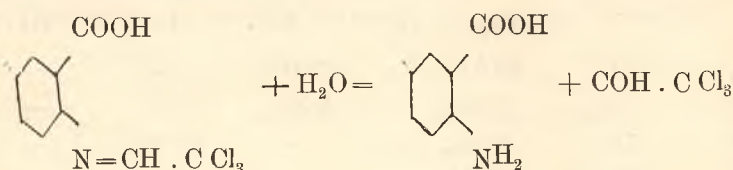
2E klein, durch jede der Prismenfläche tritt eine Axe aus und zwar scheinbar um circa 43° (Na licht) geneigt gegen die zugehörige Normale in der Richtung zur Axe a .

Dispersion der Azen recht stark.

Nach den beiden Prismenflächen existirt eine vollkommene Spaltbarkeit, welche dem Grade nach indessen deutlich verschieden ist, so dass man auf das monokline System schliessen möchte, aber die optische Untersuchung — soweit sie durchgeführt werden konnte — spricht für das rhombische System“.

Kwas trichloretylidenantranilowy rozpuszcza się łatwo we wszystkich, częściej używanych organicznych rozczynnikach, szczególnie w temperaturze ich wrzenia, — ulega jednak przytem często istotnym przemianom.

nom. W wodzie na zimno nierozpuszczalny — gotowany z nią rozkłada się z wydzieleniem chloroformu na kwas antranilowy. Działanie przebiega tu niezawodnie w dwu fazach, — pierwszą jest hydroliza kwasu trichloretylidenantranilowego



na pierwotne składniki, drugą rozkład chloralu.

Zupełnie podobnie reaguje kwas trichloretylidenantranilowy z alkaliami lub kwasami. Jużto przez lekkie ogrzewanie lub w razie użycia zgęszczonego kwasu solnego już w zwykłej temperaturze odbywa się rozkład pierwotnej molekuly na kwas antranilowy, pozostający w płynie w formie odpowiednich soli, i chlorał, występujący zawsze w postaci dalszych produktów rozkładowych tj. jako chloroform.

Obok kwasu trichloretylidenantranilowego powstają jeszcze w działaniu chloralu na kwas antranilowy w zmiennych ilościach, zależnych od warunków reakcyi pewne produkty uboczne, a mianowicie materya szara, w wyskoku wrzącym trudno rozpuszczalna, we wodzie zupełnie nierozpuszczalna, top. w 166°C, — i fioletowy barwik w wyskoku łatwo rozpuszczalny. Obiedwie te istoty badam obecnie.

Kwas antranilowy i aldehyd propionowy.

Kwas propylidenantranilowy.

Jeżeli zmieszamy równodrobinowe ilości kwasu antranilowego i aldehydu propionowego, znajdujemy, że po przejściu pierwszej żywej reakcyi, w której aldehyd rozgrzewa się często aż do silnego zawrzenia, i po oziębieniu całej masy, otrzymuje się jako wytwór obok kropelek wody gęstwą żółtą nieprzeźroczystą, która traktowana na zimno eterem pozostawia na filtrze, jako część trudniej rozpuszczalną, proszek żółty, który po osuszeniu w eksykatorze dał liczby kwasu propylidenantranilowego.

I. 0.2136 gr. materyi dały 0.5294 gr. bezwodnika węglowego i 0.1298 gr. wody.

II. 0.1581 gr. dały 10.2 c³ azotu w 725.5 mm. ciśn. barometrycznego a 11° C, co odpowiada 0.0116076 gr. azotu.

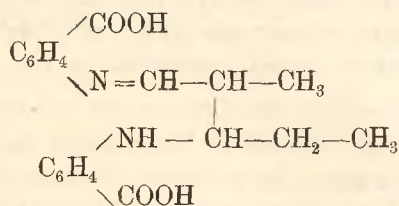
Oblicza się				
dla		COOH		
			Znaleziono:	
		$N=CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$	I	II
C ₁₀	120	67·79 ⁰ / ₀	67·59 ⁰ / ₀	—
H ₁₁	11	6·22 „	6·75 „	—
N	14	7·91 „	—	7·34 ⁰ / ₀
O ₂	32	18·08 „		
	177	100·00		

Materya ta w rurce włoskowatej staje się przejrzystym bursztynowo-żółtym olejem w temperaturze około 110 do 115°—wyszumowuje się w rurce w skutek wydzielania się gazów, zapewne bezwodnika węglowego, około 140—145° C.

Posiada charakter wybitny kwasu,—w mineralnych kwasach jest nierozpuszczalna, natomiast rozpuszczalna w alkaliach. Z rozczywnów tych strącają kwasy mleczno-żółte kłaczkki, prawdopodobnie niezmienionego kwasu propylidenantranilowego, w których nawet w tysiąckrotnem powiększeniu niepodobna się dopatrzyć struktury krystalicznej.

We wszystkich organicznych rozczynnikach kwas propylidenantranilowy rozpuszcza się łatwo już w zwykłej temperaturze na ciecz, o żywej niebieskawej fluorescencji.

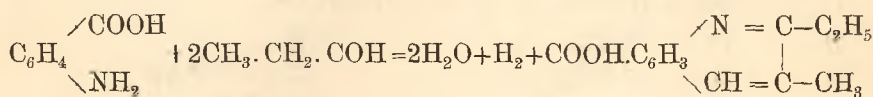
Wreszcie zauważyć należy, że powyższy wzór budowy kwasu propylidenantranilowego, nie został dotąd stwierdzony oznaczeniem ciężaru drobinowego—nie jest tedy na razie wykluczoną możliwością, iż w analizowanym związku mamy dimolekularną formę zasady Schiff'a, którąby w myśl poglądów Miller'a i Plöchl'a należało wyrażać wzorem budowy



o- Kwas β - metyl - α - etylchinolinowy.

Opisany kwas propylidenantranilowy jest pierwszym wytworem zagęszczenia się kwasu antranilowego i propanalu. Już obok tej materyi

i w warunkach reakcyi o niej podanych powstaje często o-kwas β -metyl- α -etylchinolinowy, związek krystalizujący się w stanie czystym w pięknych, długich, żółtych igielkach lub blaszkach o temp. topliwości 221°C . Jednakże wskazane jest, ze względu na lepszą wydajność tej materyi, prowadzić reakcyę w stosunkach ilościowych wskazanych różnieniem



a w następujący sposób:

50 gr. mialko sproszkowanego kwasu antranilowego wprowadza się do obszernej kolbki śniegiem chłodzonej, zawierającej również 50 gr. aldehydu propionowego, tj. pewien nadmiar ponad ilość obliczoną dla dwóch drobin. Kwas należy wsypywać powoli w miarę rozpuszczania się partyj poprzednich. Po zmieszaniu całej ilości składników, zawartość kolbki wygląda jako ciecz wprawdzie zupełnie klarowna, lecz co raz to bardziej gęstniejąca nawet wówczas, gdy się ciągle znajduje w mieszaninie oziębiającej. Jeżeli kolbkę ze śniegu wydobędziemy, to po kilku minutach zawartość jej rozgrzeje się aż do zawrzenia cieczy — tak, że konieczne jest ponowne oziębianie naczynia. Wskazówką dalszego przebiegu reakcyi w zwykłej temperaturze, jest wytwarzanie się żółtej gęstwy kwasu propylidenantranilowego, który w celu zamiany na o-kwas β -metyl- α -etylchinolinowy należy jeszcze ogrzewać kilka godzin w temperaturze wrzącej wody pod dobrze działającą rurą chłodnikową, a to, by uniknąć znaczniejszych strat w skutek łatwej lotności aldehydu propionowego. Ostateczny wytwór działania powinien być po ostygnięciu masą twardą a kruchą, barwy pomarańczowo-czerwonej, wśród której znajdują się zamknięte znaczniejsze ilości wody, powstałej w czasie kondensacyi. Wydzielenie i należyte oczyszczenie kwasu metyletylchinolinowego z surowego wytworu reakcyi można uskutecznić w rozmaity sposób.

Do kolby, zawierającej produkt surowy, dajemy tyle wyskoku, by ten całą masę materyi rozpuścił w temperaturze zawrzenia, filtrujemy i oziębiamy, — otrzymujemy krystalizacyę żółtych igiel kwasu metyletylchinolinowego, którą należy oczyścić kilkakrotnem krystalizowaniem z tego samego rozczynnika lub np. z lodowego kwasu octowego.

Surowy wytwór działania możemy też przemycać gorącym wyskokiem na filtrze, tak długo, jak długo jeszcze do przesączy przechodzi materia klejowata, — wreszcie na filtrze pozostaje surowy kwas, który się krystalizuje z rozczynników organicznych.

Doskonale nadaje się do oczyszczenia pierwszej krystalizacji kwasu, lub w drugim postępowaniu otrzymanej, w wysoku etylowym już tylko trudno rozpuszczalnej, a od ciał kleistych wolnej pozostałości, przeprowadzenie jej przez postać soli sodowej. Rozpuszczamy ją wówczas w rozcieńczonym wodnym ługu sodowym, i strącamy ponownie, ukwaszając kwasem octowym; strąt zbieramy na filtrze, przemywamy wodą, osuszamy i wreszcie krystalizujemy z wysoku lub lodowego kwasu octowego. Otrzymujemy w ten sposób materię o blado-żółtem zabarwieniu, podczas gdy w inny sposób zwykle dość intensywnie żółto zabarwione.

Ogólny wydatek chemicznie czystej materii, po uwzględnieniu tych ilości, które pozostają zrazu w ługach pokształtnych, dochodzi zwykle w powyżej podanym stosunku ilościowym, dziewięciu gramów, tj. około 20% kwasu antranilowego, wprowadzonego w działanie.

Rozbiory materii chemicznie czystej dały następujące wyniki:

I. 0·2107 gr. materii osuszonej w 106° C. dały 0·5618 gr. bezwodnika węglowego i 0·1264 gr. wody.

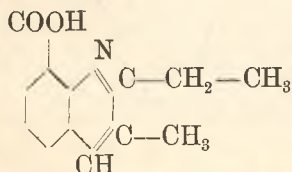
II. 0·3195 gr. materii innego otrzymywania, osuszonej na powietrzu, dały 0·8464 gr. bezwodnika węglowego i 0·1754 gr. wody.

III. 0·1611 gr. dały 9·2 c³ azotu pod 752 mm. ciśnienia barometrycznego a w temperaturze 10° C, to odpowiada 0·01090016 gr. azotu.

IV. 0·0934 gr. materii analizowanej pod I. dały 5·6 c³ azotu pod 731 mm. ciśnienia barometrycznego a w temperaturze 16° C, co odpowiada 0·006272 gr. N.

Oblicza się

dla



Znaleziono

			I	II	III	IV
C ₁₃	156	72·56 ⁰ / ₀	72·72	72·75	—	—
H ₁₃	13	6·05 „	6·66	6·10	—	—
N	14	6·51 „	—	—	6·76	6·71
O ₂	32	14·88 „				
	215	100·00				

o-Kwas β-metyl-α-etylocholinowy krystalizuje się w blado-żółtych igłach lub blaszkach, topniejąc w 221° C. Jest on zasadą i kwasem;

jego własności zasadowe są jednak bardziej widoczne. Rozpuszcza się mianowicie łatwo w mineralnych kwasach nawet silnie rozcieńczonych, jak w solnym lub siarkowym; tak samo zachowuje się w obec alkaliów, a więc ługów żrących i amoniaku (z rozczyńców tych strącić go można rozwodnionym kwasem octowym), jednakże w węglanach alkalicznych rozpuszcza się dopiero po zagotowaniu płynu.

W organicznych rozczyńnikach, jak w wyskoku, acetonie, benzolu, octanie etylowym, lodowym kwasie octowym, w ogóle trudno i dopiero na gorąco rozpuszczalny, stosunkowo najłatwiej w obydwu ostatnich,— najtrudniej, prawie zupełnie nierozpuszczalny w eterze. W wrzącej wodzie trudno rozpuszczalny, krystalizuje się w niej w cieniutkich igiełkach.

Poprzednio podany wzór struktury tego kwasu, wynika z opisanego w dalszych ustępach rozkładu na β -metyl- α -etylocholinę i bezwodnik węglowy.

Kwas metyl-etyl-akrolein-antranilowy.

Na tem miejscu muszę jeszcze włączyć słów parę o klejowatym produkcie ubocznym, gromadzącym się w wysokowym rozczywie podczas oczyszczania o-kwasu β -metyl- α -etylocholinowego.

Gęstwą żółtą, pozostałą po oddestylowaniu wyskoku, rozpuściłem w wodniku sodowym i z klarownego rozczywu strąciłem kwasem solnym pod postacią brudno-żółtego kłaczkowatego osadu. Osad ten na filtrze dokładnie wodą przemyłem, osuszyłem i rozpuściłem w eterze. Po oddzieleniu od małej ilości materji ciemno-brunatnej, żywicowatej, w eterze znacznie trudniej rozpuszczalnej, rozczywn eterowy osuszyłem chlorkiem wapniowym i eter zupełnie oddestylowałem z kąpeli wodnej. Pozostała w kolbie bursztynowo-żółta materya stwardniała po upływie paru tygodni w szklivo, które łopatką wykruszyłem i w moździerzu roztarłem na proszek. Proszek ten po zupełnem oschnięciu na powietrzu rozebrałem z następującym skutkiem:

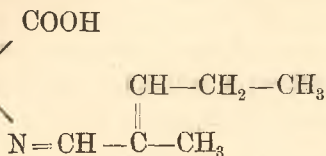
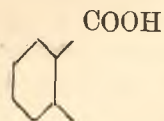
I. 0.2275 gr. materji dały 0.5903 gr. bezwodnika węglowego i 0.1504 gr. wody.

II. 0.1826 gr. dały 0.4728 gr. bezwodnika węglowego i 0.1391 gr. wody ¹⁾.

III. 0.1618 gr. dały 9.7 c³ azotu pod ciśnieniem słupa rtęci 727 mm. w temperaturze 14° C, co odpowiada 0.0109028 gr. N.

¹⁾ Analizę tę wykonał p. Piotr Jakimowicz.

Oblicza się
dla



Znaleziono

			I	II	III
C ₁₃	156	71.89%	70.76	70.62	—
H ₁₅	15	6.91 "	7.34	8.46	—
N	14	6.45 "	—	—	6.73
O ₂	32	14.75 "			
	217	100.00			

Liczby znalezione odpowiadają w przybliżeniu obliczonym dla zasady Schiffa pochodnej kwasu antranilowego i metyl-etyl-akroleiny, — różnice między doświadczeniem a teorią objaśniają się dostatecznie nie-
możnością należytego oczyszczenia istoty niekrystalicznej. Materya klei-
sta byłaby zatem ostatnim etapem w przetwarzaniu się kwasu antrani-
lowego pod wpływem aldehydu propionowego na o-kwas β -metyl- α -etyl-
chinolinowy, zapatrywanie, które potwierdza dwa następujące momenta.

1) Po dłuższem przechowywaniu istoty kleistej w wysokowych
rozczyinach na powietrzu wydzielić z niej można nowe acz minimalne
ilości o-kwasu β -metyl- α -etylchinolinowego, która to przemiana odbyła
się zapewne pod utleniającym wpływem powietrza.

2) Z materyi kleistej tworzy się podczas procesu suchej destylacji
 β -metyl- α -etylchinolina identyczna z zasadą, powstającą w tych samych
warunkach z o-kwasu β -metyl- α -etylchinolinowego.

W obec powyższych wyników wskazaniem jest uskutecznić prze-
mianę kwasu metyl-etyl-akroleinantranilowego w o-kwas β -metyl- α -etyl-
chinolinowy pod wpływem jakiegokolwiek czynnika utleniającego, w re-
akcy o przebiegu o ile możności ilościowym ¹⁾.

Własności istoty kleistej przypominają inne dotąd opisane zasady
Schiffa pochodne kwasu antranilowego.

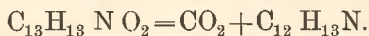
Kwas metyl-etyl-akroleinantranilowy nie posiada wyraźnego punktu
topienia się; mięknie w 100°, rozkłada się w 105° C.

Stosunkami rozpuszczalności zbliża się najbardziej do kwasu pro-
panalantranilowego.

¹⁾ Doświadczenia pod tym względem będą jeszcze przedsięwzięte w mojem la-
boratoryum.

β -Metyl- α -etylochinolina.

Podezas destylowania na sucho o-kwas- β -metyl- α -etylocholinowy ulega w procesie o przebiegu ilościowym rozkładowi na bezwodnik węglowy i zasadę empirycznego wzoru $C_{12}H_{13}N$.



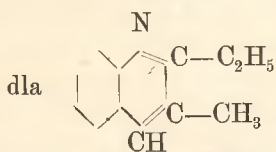
Z kolbki do frakcyonowania o wysoko osadzonej rurce odpływowej uchodzi do odbieralnika w temperaturze $268^{\circ}C$ olej szybko krzepnący na masę białą krystaliczną. W celu oddalenia małej ilości niezmienionego o-kwasu β -metyl- α -etylocholinowego, uniesionego parami destylującej się zasady, rozpuszcza się wytwór reakcji w eterze i filtruje. Na sączku pozostaje biały, w eterze prawie zupełnie nierozpuszczalny kwas, z przesączu zaś po wyparowaniu eteru, masa krystaliczna blaszek, które uwalnia się przez silne wyprasowanie między bibułą od śladów oleju i uzyskuje po tej operacji w stanie śnieżnej białości, a temp. topliwości $56^{\circ}C$.

I. 0.3199 gr. materyi dały 0.2186 gr. wody i 0.9675 gr. bezwodnika węglowego.

II. 0.2076 gr. tej samej materyi dały 0.1447 gr. wody i 0.6418 gr. bezwodnika węglowego.

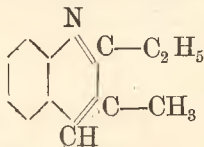
III. 0.1725 gr. dały 13.9 c³N pod ciśnieniem słupa rtęci 730 mm. w temperaturze $15.5^{\circ}C$; co odpowiada 0.015568 gr. azotu.

Oblicza się

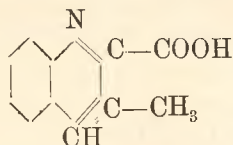


			I	II	III
C_{12}	144	84.21%	83.10%	84.31%	—
H_{13}	13	7.60 "	7.59 "	7.74 "	—
N	14	8.19 "	—	—	9.02%
	171	100.00			

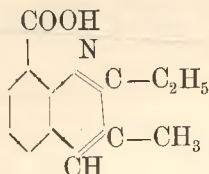
Rozbiory zasady i jej własności okazały, iż jest identyczną z β -metyl- α -etylocholiną



otrzymana przez F. H. Kugler'a ¹⁾ z aniliny i aldehydu propionowego. Wzór budowy tej zasady poparł Kugler rezultatami uzyskanymi przez utlenienie jej na kwas β -metylchinolinowy



stwierdzającymi niewątpliwie, iż zasada zawiera obok grupy etylowej, grupę metylową. Wobec tego, zapatrywanie na strukturę kwasu metylchinolinowego, jako związku wzoru



zyskuje trwałą podstawę.

Jezeli o-kwas β -metyl- α -etylchinolinowy poddamy procesowi destylowania ponad pyłem cynkowym, to wytworem, powstającym również w wydatku ilościowym, jest olej tego samego składu empirycznego jak poprzedni, którego jednak nie mogłem przeprowadzić w stały stan skupienia. Surowy destylat oczyszczałem w zwykły sposób przez rozpuszczenie w eterze, osuszenie chlorkiem wapniowym lub wodnikiem potasowym i następną cząsteczkową destylacją. Był on wówczas płynem jasno-żółtym, o zapachu zasad chinolinowych.

I. 0.2389 gr. materji dały 0.7363 gr. bezwodnika węglowego i 0.1763 gr. wody.

	Oblicza się		I:
	dla C ₁₂ H ₁₃ N		
C ₁₂	144	84.21 ⁰ / ₀	84.04 ⁰ / ₀
H ₁₃	13	7.60 „	8.19 „
N	14	8.19 „	—
	171	100.00	

Z roztworu tej zasady w kwasie solnym wydzieliłem w drodze frakcyonowanego strącenia chlorkiem platynowym, podwójną sól platynową w postaci krzaczkowatych skupień, złożonych z widocznych pod

¹⁾ O. Doebner u. W. v. Miller: Ber. d. d. ch. Ges. XVII. 1714.

mikroskopem dość szerokich i długich płytek, topniejących z równoczesnym rozkładem w 238°C , a zawierających dwie drobiny wody krystalizacyjnej.

I. 0.6557 gr. soli osuszonej na powietrzu utraciły w suszarce w 105°C , 0.0307 gr. wody.

Oblicza się		I:
dla $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$		
wody	4.57%	4.68%

II. 0.2729 gr. soli osuszonej w 105°C dały 0.3891 gr. bezwodnika węglowego i 0.1024 gr. wody.

III. 0.2342 gr. tej samej materji dały po wyżarzeniu w tyglu 0.0605 gr. platyny.

Oblicza się			II	III
dla $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$				
C_{24}	288	38.32%	38.88%	—
H_{28}	28	3.73 „	4.17 „	—
N_2	28	3.73 „	—	—
Cl_6	212.7	28.30 „	—	—
Pt	194.8	25.92 „	—	25.83%
		751.5	100.00	

Mniemam, że w procesie destylacji kwasu ponad pyłem cynkowym otrzymana zasada zawierała ślady zasad hydrogenizowanych, które przeskadzały skrzepnięciu oleju. Różnica w składzie empirycznym podwójnej soli platynowej, w której znalazłem dwie drobiny wody krystalizacyjnej, a soli opisanej przez Kuglera, który o zawartej w niej wodzie żadnej nie czyni wzmianki, objaśnia się albo różnymi warunkami otrzymywania jej lub, co prawdopodobniejsza, tem, że Kugler soli swej pod tym względem nie badał, podaje w niej bowiem tylko zawartość platyny.

Poprzednio już wspomniałem, że β -metyl- α -etylchinolina tworzy się także w procesie suchej destylacji owej kleistej materji, która pozostaje po oddestylowaniu wysoku z ługów poksztalnych surowego okwasu β -metyl- α -etylchinolinowego. Nie jest ona jednak wówczas jedynym wytworem rozkładu kwasu metyl-etyl-akroleinantranilowego: prócz znacznych ilości bezwodnika węglowego, wywiązującego się szczególnie w początku procesu suchej destylacji i frakcyi od 250 — 300° zawierającej głównie β -metyl- α -etylchinolinę, przechodzi do odbieralnika, poczynawszy od 300° w miarę podnoszenia się temperatury aż do około 400° , głównie jednak około 360° , olej zrazu jasno-żółty, w wyższych frakcyach

czerwonawy i gęściejszy, który po ostygnięciu zastyga w szkliwo przejrzyste. Szkliwo to rozpuszcza się łatwo w gorącym eterze, a z roztworu po pewnym czasie wydzielają się żółte kłaczkę, złożone z mikroskopowych igiełek, które po przekrystalizowaniu z wrzącego wysoku (rozpuszczają się w nim dość trudno) mięknią w 255°C , a topnieją w 262°C . Małe ilości tej materii uniemożliwiały mi dotąd jej zanalizowanie i dokładniejsze zbadanie, możliwem jest, że mamy w niej odpowiednio przedstawiają γ -oxychinolinę.

Z frakcyi wrzącej między 250 a 300° drogą frakcyonowanej destylacji wydzielić można znaczniejszą ilość β -metyl- α -etylochiny, równie niekrzepnącej jak powstająca podczas destylacji kwasu ponad pyłem cynkowym, posiadającej jednak skład teoryą wymagany, — co stwierdzają oznaczenie azotu w wolnej zasadzie:

I. 0.18575 gr. materii dały 14.6 c^3 azotu pod 736 mm. ciśnienia barometrycznego a w 23°C , co odpowiada 0.015914 gr. azotu ¹⁾.

Oblicza się

dla $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$

azotu 8.19%

I

8.56%

i oznaczenie platyny w soli podwójnej platynowej z tej zasady otrzymanej:

II. 0.1705 gr. soli osuszonej w 108°C dały 0.045 gr. platyny.

Oblicza się

dla $(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$

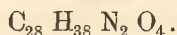
platyny 25.92%

II

26.38%

Kwas antranilowy i oenantol.

Kwas heptylidenantranilowy polimeryczny.



Równodrobinowe ilości składników zmieszane w kolbie reagują ze sobą energicznie już w zwykłej temperaturze. Po przejściu reakcyi gwałtownej wskazanem jest ogrzewać kolbę czas krótki nad małym płomieniem na siatce lub w kąpeli wodnej. Ogrzewanie należy przerwać wówczas, gdy stopniowo bardziej gęstniejąca ciecz po oziębieniu krzepnie w masę stałą a mętną, nieprzezroczystą. Wytrawianie wytworu działania

¹⁾ Analizę tę wykonał p. Stefan Trepka.

zimnym eterem, osuszanie i proszkowanie stałej pozostałości i ponowne ekstrahowanie doprowadza wreszcie do materji białej, topniejącej w temperaturze od 170—180°. Po parokrotnem przekrystalizowaniu z alkoholu lub acetonu, lub najlepiej z wrzącego eteru otrzymuje się ją o stałej temp. topliwości 183° C. Wydajność chemicznie czystej materji dochodzi do 30 gr. z każdych 100 gr. kwasu antranilowego. W ługach pokształtnych pozostają znaczniejsze ilości niezmienionego kwasu antranilowego, ewentualnie też, w razie, gdy za długo ogrzewano, znajduje się w nich w 93° topniejący kwas heptylidenantranilowy.

Rozbiory materji w 183° topniejącej dały następujące liczby:

I. 0.2086 gr. materji osuszonej na powietrzu dały 0.5514 gr. bezwodnika węglowego i 0.1545 gr. wody.

II. 0.1209 gr. tej samej materji dały 7.4 c³ azotu pod 720.5 mm. ciśn. barometr. a 19° C, co odpowiada 0.080831 gr. azotu.

III. 0.2409 gr. materji innego otrzymywania dały po osuszeniu w eksykatorze 0.6263 gr. bezwodnika węglowego (woda stracona).

IV. 0.2137 gr. dały 0.5592 gr. bezwodnika węglowego i 0.163 gr. wody.

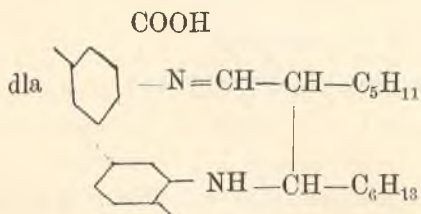
V. 0.102 gr. materji dały 0.267 gr. bezwodnika węglowego i 0.0745 gr. wody.

VI. 0.078 gr. materji dały 4.4 c³ azotu pod 736 mm. ciśn. bar w temp. 24° C, co odpowiada 0.004774 gr. N.

VII. 0.072 gr. dały 4 c³ azotu pod 733 mm. ciśnienia barometr. w temp. 23.5° C, co odpowiada 0.004332 gr. N.

(Rozbiory V, VI i VII wykonał p. Stanisław Kozakowski).

Oblicza się



COOH

Znaleziono

		I	II	III	IV	V	VI	VII
C ₂₈	336	72.10%	72.09%	—	70.90%	71.17%	71.38%	—
H ₃₈	38	8.15 „	8.23 „	—	—	8.47 „	8.11 „	—
N ₂	28	6.00 „	—	6.68%	—	—	6.12%	6.01%
O ₄	64	13.74 „	—	—	—	—	—	—
	<u>466</u>	<u>99.99</u>						

Obliczenia ciężaru drobinowego, przeprowadzone dla tej materii na podstawie oznaczeń depresji temperatury zmarzania roztworu fenolowego, dały wartości zbliżone w jednym przynajmniej razie do obliczonych dla wzoru $C_{28}H_{38}N_2O_4$. Jednak w innych doświadczeniach a szczególnie wówczas, gdy operowano w roztworze lodowego kwasu octowego, znaleziono liczby bez porównania niższe. Zauważono też, że do pewnej ostatecznej granicy każde ponowne odczytanie temperatury zmarzania tego samego fenolowego roztworu daje większe depresje, a więc mniejsze ciężary drobinowe dla materii znajdującej się w roztworze, co po części jest może następstwem higroskopowych własności roztworów, głównie jednak przypisanem być musi stopniowo co raz dalej w roztworze posuwającej się dysocjacji skomplikowanych molekuł $C_{28}H_{38}N_2O_4$ na prostsze $C_{14}H_{19}NO_2$.

Oznaczenia ciężaru drobinowego materii top. w $183^\circ C$ w roztworze fenolowym:

Depresja drobinowa temperatury zmarzania fenolu $k=74$.			
gramy fenolu;	gr. substancji;	zniżka temperatury zmarzania roztworu w $^\circ C$	znaleziony ciężar drobinowy
28.75 gr.	0.661 gr.	0.40°	425
20.424 „	0.342 „	0.37°	322
„	„	0.415°	286
„	„	0.485°	246

Oznaczenia w roztworze lodowego kwasu octowego:

gramy kwasu; gr. substancji;		zniżka temperatury zmarzania roztworu w $^\circ C$.	
		znaleziony ciężar drobinowy	
28.665 gr.	0.231 gr.	0.18°	173
„	0.371 „	0.31°	161.

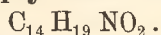
Związkowi $C_{28}H_{38}N_2O_4$ odpowiada ciężar drobinowy 466.

Najbardziej do tej wartości zbliżoną liczbę 425 znaleziono w pierwszym doświadczeniu, gdy operowano w roztworze fenolowym. Do tej liczby przywiązuję pewną wagę i na niej opierając się, przyjmuję dla związku topniejącego w 183° wzór didrobinowej zasady Schiffa. Wszystkie inne wartości prawdopodobnie nie odpowiadają już materii w 183° top., — wszystkie dały za niskie liczby ciężarów drobinowych. Nie jest to tylko następstwem użycia stosunkowo małych ilości materii w roztworach, okoliczność, której zmienić nie można wobec niskiego stopnia rozpuszczalności materii w obydwu użytych roztworach, lecz przejawia się tu, jak już zaznaczyłem, rozkład czyli dysocjacja wielkiego skupienia drobinowego na prostsze. Charakterystyczne pod tym wzglę-

dem jest, że w drugim oznaczeniu w roztworze fenolowym obserwacja trzecia niższej temperatury zamarzania roztworu $= 0.485^{\circ}\text{C}$ odczytana była identycznie dnia następnego, po upływie 24 godzin; odpowiada jej ciężar drobinowy 246, leżący bardzo blisko ciężaru drobinowego, opisanego w następnym ustępie kwasu heptylidenantranilowego, topniejącego w 93°C , wynoszącego 233, a zatem po kilkakrotnem ogrzaniu materii topniejącej w 183° , prawdopodobnie przeszła ona w roztworze fenolowym w związek topniejący w 93° w monodrobinową zasadę Schiffa. Niższe jeszcze liczby znalezione w roztworze lodowego kwasu octowego świadczą o jeszcze dalej posuniętym rozkładzie pierwotnej molekuly, wywołanym po części siłami dysocjacji i powinowactwa prostych drobin kwasu octowego wobec wielkich skupień użytej materii, w części zaś spowodowanem silnem ogrzaniem, które koniecznem było do osiągnięcia klarownego roztworu.

Dwudrobinowy kwas heptylidenantranilowy krystalizuje się w igłach topniejących w 183°C . W tej temperaturze przechodzi on w odmianę o niższym ciężarze drobinowym, w następnym ustępie opisaną istotę $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. W wodzie nie rozpuszcza się nawet w temperaturze wrzenia. Z łatwością rozpuszcza się w alkaliach, nie rozpuszcza się w kwasach mineralnych, przynajmniej w zwykłej temperaturze, w temperaturach wrzenia cieczy ulega pod wpływem kwasów istotnym zmianom. W organicznych rozpuszczalnikach w ogóle bardzo miernie rozpuszczalny, z wzrostem temperatury cieczy podnosi się jednak dość znacznie rozpuszczalność tej istoty.

Kwas heptylidenantranilowy.



Kwas heptylidenantranilowy powstaje przez ogrzanie bimolekularnej zasady Schiffa, topniejącej w 183° , do temperatury stopienia się, lub jako dalszy wytwór działania w reakcji oenantolu na kwas antranilowy. Skoro mianowicie ogrzewać będziemy równodrobinowe ilości tych ciał dłuższy czas lub w wyższych temperaturach (np. około 160°) aż do tego stadyum, gdy po ostygnięciu wytworzy się zupełnie przejrzyste a nie mętne szkliwo, to wytworem reakcji jest wówczas materia, krystalizująca się doskonale z eteru w wielkich, blade - żółtych kryształach, topniejących w 93° .

I. 0.1985 gr. materii osuszonej na powietrzu dały 11 c³ azotu pod 738 mm. ciśnienia barometrycznego, a w 6°C . Co odpowiada 0.013013 gr. azotu.

II. 0.2406 gr. materji dały 0.6380 gr. bezwodnika węglowego i 0.1746 gr. wody.

III. 0.2718 gr. materji dały 0.7236 gr. bezwodnika węglowego (woda stracona).

IV. 0.2146 gr. materji dały 0.5723 gr. bezwodnika węglowego i 0.1621 gr. wody.

Oblicza się
dla COOH



			Znaleziono:			
N = CH . C ₆ H ₁₆			I	II	III	IV
C ₁₄	168	72.10%	—	72.32%	72.59%	72.73%
H ₁₉	19	8.15 „	—	8.06 „	—	8.33 „
N	14	6.00 „	6.55%	—	—	—
O ₂	32	13.74 „	—	—	—	—
		233	99.99			

Oznaczenia ciężaru drobinowego materji topniejącej w 93°C w rozczyźnie fenolowym:

Depresya drobinowa temperatury zmarzania fenolu $k=74$.

gramy fenolu; gr. substancji; niższa temperatury Znalezione ciężar
zmarzanie roztworu w °C drobinowy

26.87 gr.	0.6155 gr.	0.78	224
„	„	0.81	215
15.4 gr.	0.437 gr.	0.86	244
„	„	0.94	224
„	0.592 gr.	1.17	232

Związkowi C₁₄ H₁₉ NO₂ odpowiada ciężar drobinowy = 233.

Kwas heptylidenantranilowy odznacza się znamienitą zdolnością skryształizowania się z roztworów eterowych w wielkich, przejrzystych, bledo-żółtych kryształach, zrastających się chętnie w większe skupienia. Oznaczeniem formy kryształicznej tych osobników zajęty jest obecnie Dr. A. Fock w Berlinie.

Kwas ten topnieje w 93° C. W wodzie nie rozpuszcza się, w gorącej topnieje w oleju, który podczas ostygania krzepnie kryształicznie.

Rozpuszcza się w alkaliach, nie rozpuszcza się w mineralnych kwasach w zwykłych warunkach, po dłuższem jednak z nimi zetknięciu lub w wyższych temperaturach zamienia się na kwas β-amyl-α-hexyl-chinolinowy.



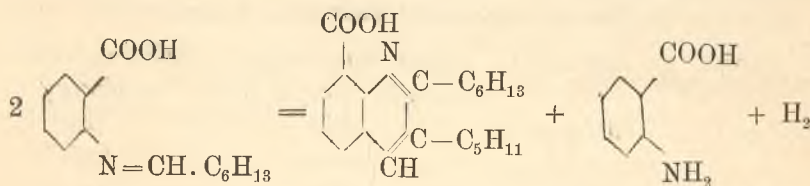
W organicznych rozpuszczalnikach rozpuszczalny, i to w ogóle o wiele łatwiej, aniżeli jego polymer, dwudrobinowy kwas heptylidenantranilowy, topniejący w 183°.

Wyczerpujące dane o przemianach, którym materya ta ulega pod wpływem rozmaitych czynników, zestawione są w opisie o-kwasu β -amyl- α -hexylchinolinowego.

o - Kwas β - amyl - α - hezyl - chinolinowy.

Z kwasu heptylidenantranilowego, topniejącego w 93° C powstaje łatwo z bardzo dobrym wydatkiem i w rozmaity sposób o-kwas β -amyl- α -hexylchinolinowy.

Przedewszystkiem stwierdzono, że pod wpływem mineralnych kwasów, jak zgęszczonego solnego lub siarkowego i żrących alkaliów, zasada Schiffa przechodzi w związek chinolinowy z równoczesną utratą wodu i z wydzieleniem się drobiny kwasu antranilowego w myśl schematu:

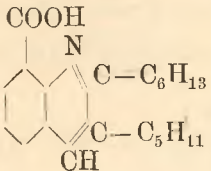


Najdogodniej skutecznie można tę przemianę przez zagotowanie kwasu heptylidenantranilowego ze zgęszczonym kwasem solnym. Po pewnym czasie ogrzewania strąca się wodą z cieczy kwaśnej białą materyę kwasu amylhexylchinolinowego, który po przekrystalizowaniu z eteru lub wysokoku okazuje stałą temperaturę topliwości 69° C.

I. 0.1969 gr. materyi osuszonej na powietrzu dały 0.5572 gr. bezwodnika węglowego i 0.1699 gr. wody.

II. 0.2386 gr. materyi dały 0.6775 gr. bezwodnika węglowego i 0.1922 gr. wody.

III. 0.1795 materyi dały 7.8 c³ azotu pod ciśnieniem 732.5 mm., a w temperaturze 10.7° C, co odpowiada 0.00897 gr. N.

dla	Oblicza się		Znaleziono		
			I	II	III
C ₂₁	252	77·06%	77·17%	77·43%	—
H ₂₉	29	8·87 „	9·58 „	8·95 „	—
N	14	4·28 „	—	—	4·98%
O ₂	32	9·79 „	—	—	—
	327	100 00			

Oznaczenie ciężaru drobinowego materii topniejącej w 69° C w rozczywie fenolowym:

gramy fenolu;	gr. substancji;	zniżka temperatury zamarzania roztworu w °C	znaleziony ciężar drobinowy
29·43 gr.	0·6000 gr.	0·50°	302
19·00 „	0·4025 „	0·46	340
„	„	0·50	313
„	0·5780	0·73	308
„	„	0·77	292

Związkowi C₂₁ H₂₉ NO₂ odpowiada ciężar drobinowy 327.

o-Kwas β-amyl-α-hexychinolinowy topnieje w 69°C. Rozpuszcza się łatwo w organicznych rozpuszczalnikach jak w wysoku, eterze, benzolu itp., szczególnie w temperaturach wrzenia cieczy. Nierozpuszczalny w zimnej wodzie.

Forma krystaliczna o-kwasu-β-amyl-α-hexylchinolinowego badana była przez Dr. A. Focka w Berlinie. Uczony ten podał mi, co następuje:

„ Rhombisch

$$a : b : c = 0.4727 : 1 : ?$$

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$, $m = \{110\} \infty P$,

$n = \{120\} \infty \bar{P} 2$, $l = \{210\} \infty \bar{P} 2$ und $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$

Die farblosen Krystalle sind theils prismatisch nach Vertikalaxe theils tafelförmig nach dem Pinakoid $b\{010\}$ und zeigen eine Länge bis zu 7 mm. und eine Dicke bis $\frac{1}{2}$ mm. Von den Prismenflächen herrschen diejenigen der primären Form m vor. An den Enden der prismatischen Individuen konnte zum Theil eine Pyramide aufgefunden werden, indessen waren die Flächen derselben zu unvollkommen um eine Messung zuzulassen.

Beobachtet; Berechnet:

$$\begin{aligned}
 b : m &= (010) : (110) = 64^{\circ}42' & — \\
 b : n &= (010) : (120) = 46^{\circ}49' & 46^{\circ}36\frac{1}{2}' \\
 b : l &= (010) : (210) = 76^{\circ}28' & 76^{\circ}42'
 \end{aligned}$$

Spaltbarkeit vollkommen nach a { 100 }.

Ebene der optischen Axen = Basis { 001 }.

Erste Mittellinie = Axe a.

2E sehr gross, die Axen erscheinen im Polarisationsinstrument ganz am Rande des Gesichtsfeldes.

Dispersion der Axen wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht deutlich zu erkennen“.

Jak z opisanej metody otrzymywania o-kwasu β -amyl- α -hexylchinolinowego wynika, jest on związkiem o charakterze niemal obojętnym, wyrażając się ściślej o własnościach słabego kwasu i słabej zasady. Z roztworu w zgęszczonym kwasie solnym strąca się przez dodanie wody wolny kwas amylhexylchinolinowy, to znaczy, że jego sole z kwasami mineralnymi rozkładają się w wodnych roztworach. W stanie stałym otrzymać można sól kwasu solnego, chlorowodan, pod postacią białych jedwabisto lśniących igiełek top. w 200° , wprowadzając strumień suchego kwasu chlorowodowego w eterowy roztwór kwasu heptylidenantranilowego, operacja, która jest metodą otrzymywania kwasu amylhexylchinolinowego w zmienionej nieco formie.

Zupełnie podobnie ma się rzecz z solami metalicznymi tego kwasu. Również przy sposobności otrzymywania go z kwasu heptylidenantranilowego za pomocą żrących ługów alkalicznych, stwierdzono, że powstający przez zagotowanie cieczy kwas amylhexylchinolinowy po ostygnięciu jako taki krystalizuje się w igiełkach topniejących w 69° , to znaczy, że sole, które tworzy z alkaliemi, są równie nietrwałe, jak te, które powstają pod działaniem mineralnych kwasów.

Podane dotąd metody otrzymywania o-kwasu β -amyl- α -hexylchinolinowego nie wyczerpują jednak jeszcze dotychczas zebranego materiału doświadczalnego. W ten sam sposób jak kwasy lub alkalia działają na zasadę Schiffa $C_{14}H_{19}NO_2$ bezwodnik octowy lub proste ogrzanie materii samej do pewnych granic temperatury. W obydwu razach występują jednak pewne produkty uboczne, pomiędzy którymi w ostatnim sposobie operowania odnaleziono γ -oxy- β -amylehinolinę, topniejącą w $83^{\circ}C$.

Zagęszczenie w obec bezwodnika octowego uskuteczniiono przez dwugodzinne gotowanie 20 gr. tej materii z około 10 gr. kwasu heptylidenantranilowego. Z cieczy wydzielił się krystalicznie do dnia następ-

nego o-kwas β -amyl- α -hexylehinolinowy, który po przekrystalizowaniu dał w rozbiorach następujące liczby:

I. 0.1710 gr. istoty dały 0.4800 gr. bezwodnika węglowego i 0.1546 gr. wody ¹⁾.

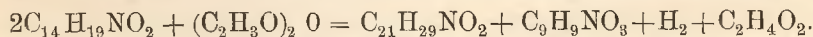
II. 0.2040 gr. dały 0.570 gr. bezwodnika węglowego i 0.1786 gr. wody ¹⁾.

dla	Oblicza się		Znaleziono	
	C ₂₁	H ₂₉ NO ₂	I	II
C ₂₁	252	77.06%	76.55	76.20
H ₂₉	29	8.87 „	10.04	9.67
N	14	4.28 „	—	—
O ₂	32	9.79 „	—	—
	327	100.00		

Z ługów pokształtnych wydzielono poczwórną ilością wody stałą białą materię (ca. 8 gr.), z której w drodze frakcyonowanej krystalizacji powiodło się wydzielić w 185° topniejący kwas acetantranilowy. 0.2401 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 0.531 gr. bezwodnika węglowego i 0.1123 gr. wody.

dla	Oblicza się		Znaleziono	
	C ₆ H ₄	COOH NH . CO . CH ₃		
C ₉	108	60.33%	60.31	
H ₉	9	5.03 „	5.19	
N	14	7.82 „	—	
O ₃	48	26.82 „	—	
	179	100.00		

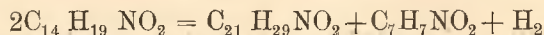
Działanie bezwodnika octowego na kwas heptylidenantranilowy odbyło się tedy ściśle podług równania



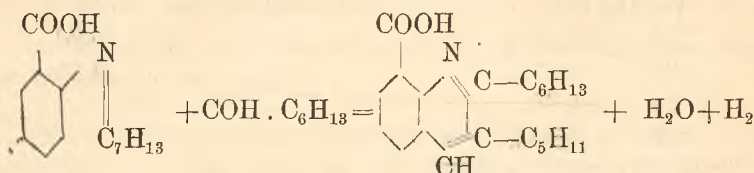
O przebiegu zagęszczenia przez podniesienie temperatury podają dokładniejsze szczegóły w opisie γ -oxy- β -amylehinoliny.

¹⁾ Obie te analizy wykonał p. Piotr Jakimowicz.

Gdy rozbiorami i oznaczeniami ciężaru drobinowego wyprowadzono wzór empiryczny $C_{21}H_{29}NO_2$ materji topniejącej w $69^{\circ}C$, a jej tworzenie się z kwasu heptylidenantranilowego pod wpływem kwasów lub alkaliów ujęto w równanie



pozostawało dla stwierdzenia tych zapatrywań wytworzyć o-kwas β -amyl- α -hexylchinolinowy z oenantolu i kwasu heptylidenantranilowego bez pomocy wszelkich trzecich czynników kondensujących podług schematu:



Doświadczenie okazało, że reakcyja obydwóch materji odbywa się bardzo łatwo już w temperaturze kąpeli wodnej: jej wynikiem są woda, występująca zaraz na początku ogrzewania w postaci większych kropelek, i o-kwas β -amyl- α -hexylchinolinowy, krystalizujący się po oziębieniu. Wydatek jest w razie dość długiego ogrzewania niemal teoretycznym, a czystość kwasu nie pozostawia nic do życzenia.

0.2470 gr. materji dały 0.6974 gr. bezwodnika węglowego i 0.1976 gr. wody.

	Oblicza się	
	dla $C_{21}H_{29}NO_2$	Znaleziono
C . . .	77.06%	77.00%
H . . .	8.87 „	8.88 „

System chemiczny zawarty w kolbie po ogrzewaniu posiadał większą masę (ciężar) aniżeli przedtem, co jest widocznym dowodem utleniania się pod wpływem powietrza; drobina wodu występująca w powyższym równaniu zostaje prawdopodobnie zamienioną w pewnej części kosztem tlenu powietrza na wodę. Reakcyja ta zasługuje i pod tym względem na szczególną uwagę, iż rzuca wiele światła na mechanizm procesów chinaldinowych Döbnera i Millera.

β - Amyl - α - hexylchinolina.

Ostatecznym dowodem struktury związku topniejącego w $69^{\circ}C$, jako o-kwasu β -amyl- α -hexylchinolinowego była zamiana jego drobiną przez destylacją nad pyłem cynkowym lub lepiej jeszcze w procesie

suchej destylacji na bezwodnik węglowy i znaną w literaturze z pracy Döbnera i Millera ¹⁾ β -amyl- α -hexylchinolinę, zasadę otrzymaną przez nich z oenantolu i aniliny w obec kwasu solnego.

Zwykłemi metodami oczyszczona materya posiadała własności podane dla niej w wzmiankowanej pracy i okazała w rozbiorach liczby następujące:

I. 0·2786 gr. istoty dały 0·8638 gr. bezwodnika węglowego, wodę stracono.

II. 0·3037 gr. dały 0·9326 gr. bezwodnika octowego i 0·2783 gr. wody.

III. 0·222 gr. dały 10·6 c³ azotu pod ciśnieniem słupa rtęci 726 mm. a w temperaturze 12·5°; co odpowiada 0·011978 gr. azotu.

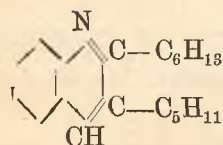
IV. 0·1358 gr. dały 6·3 c³ azotu pod ciśnieniem słupa rtęci 729 mm. w temperaturze 14° C, co odpowiada 0·0072192 gr. azotu.

V. 0·2752 gr. istoty innego otrzymywania dały 0·8464 bezwodnika węglowego i 0·2521 gr. wody.

VI. 0·2082 gr. dały 7·6 c³ azotu pod ciśnieniem słupa rtęci 739 mm. a w temperaturze 13° C. Co odpowiada 0·00854 gr. azotu.

Oblicza się

dla



Znaleziono

			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C ₂₀	240	84·81 ^{0/0}	84·56	83·74	—	—	83·88	—
H ₂₉	29	10·25 „	—	10·18	—	—	10·18	—
N	14	4·94 „	—	—	5·39	5·31	—	4·10
	283	100·00						

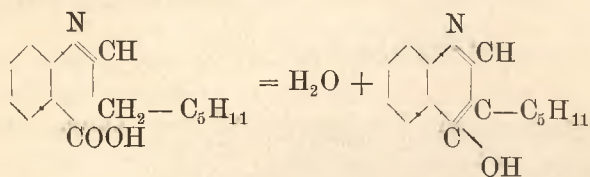
Rozbiory podane pod I do IV. odnoszą się do istoty otrzymanej przez destylowanie o-kwasu β -amyl- α -hexylchinolinowego ponad pyłem cynkowym, zaś w V i VI. analizowano materyę otrzymaną przez suchą destylację.

β -Amyl- α -hexylchinolina okazuje stałą temperaturę wrzenia około 355° C i zapach dość przyjemny. Charakterystyczną dla niej cechą jest, że rozpuszczona w zgęszczonych kwasach solnym lub siarkowym strąca się z tych rozczyznów bez zmiany w postaci oleistych kropeł pod wpływem wody.

¹⁾ O. Doebner und W. v. Miller: Ber. d. d. chem. Ges. XVII. 1719.

γ -Oxy- β -amylechinolina top. w 85°. Z rozmaitych rozczynników wydziela się zwykle w postaci dość szerokich igieł o silnym jedwabistym połysku. W organicznych rozczynnikach w ogóle dość rozpuszczalna, nierozpuszczalna w wodzie w alkaliach i kwasach.

W podanych warunkach powstała z zasady Schiffa skutkiem wystąpienia drobiny wody



Dogodniej otrzymywać można γ -oxy- β -amylchinolinę, operując w kolbach otwartych. Jeżeli kwas heptylidenantranilowy ogrzewamy do 190° około 10 godz., a nawet 3 godziny, znajdujemy w wytworze działania obok części oleistych, posiadających wybitny zapach izonitrilów, ciała stałe, które mogą być rozdzielone frakcyonowaną krystalizacją z wysoku na łatwiej rozpuszczalne kuleczki¹⁾, top. od 50 — 65°, i igielki, które po kilkakrotnem skryształizowaniu się z wysoku okazują stałą temperaturę topliwości 84°.

Otrzymanie nieco znaczniejszej ilości γ -oxy- β -amylchinoliny jest operacją bardzo żmudną, pochłaniającą wiele czasu. Frakcyonowane krystalizowanie surowego wytworu ogrzewania kwasu heptylidenantranilowego wymaga cierpliwości, oddzielenie od niej topniejącej frakcyi nie jest rzeczą łatwą. Z rozmaitych rozczynników przytem używanych, najlepsze usługi oddawał mi wyskok i to albo 96% lub bardzo rozcieńczony. W tym ostatnim razie ogrzewam materię z wodą, przytem otrzymuję olej na dnie naczynia, i dodaję tak długo wysoku, aż olej podczas gotowania cieczy zupełnie się rozpuści. Po ostygnięciu powstaje głównie krystalizacja igieł, mała zaś ilość zbitych kulek musi być w cieczy mechanicznie oddzielona, co osiągnąć można przez skłócanie i dekantację skutkiem ich większego ciężaru. Nie zalecam postępowania odwrotnego, tj. rozpuszczania materyi w wyskoku i dodawania następnie wody.

Staraniem mojem będzie wytworzyć ilości materyi, umożliwiające ściśle oznaczenie jej struktury przez wytworzenie pewnych pochodnych i przez proces destylacji ponad pyłem cynkowym, który winien mię doprowadzić do β -amylchinoliny.

¹⁾ Część ta zawiera prawdopodobnie o-kwas β -amyl- α -hexylchinolinowy, w pierwszym doświadczeniu nie zauważono go: może pierwotnie wytworzony związek ten przez długotrwałe ogrzewanie do 200° rozpadł się na bezwodnik węglowy i amylhexylchinolinę, która jako olej wraz z aniliną wypełniała rurę.

Istota $C_{21}H_{20}N_2O_2$ (?).

Pewnego razu podczas kondensowania kwasu antranilowego z oenantolem na kwas heptylidenantranilowy, topniejący w 93° , otrzymano jako produkt uboczny w bardzo małej ilości materię trudniej w wysoku rozpuszczalną. Po kilkakrotnem skryształizowaniu z wrzącego wysoku otrzymano ją w długich a cienkich igłach barwy słomkowej, topniejącą w $243^\circ C$.

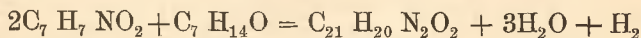
I. 0.2163 gr. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0.6011 gr. bezwodnika węglowego i 0.1223 gr. wody.

II. 0.1020 gr. tej samej materii dały $7.7 c^3$ azotu pod ciśnieniem słupa rtęci 730 mm. w temperaturze $14.5^\circ C$, co odpowiada 0.011268 gr. azotu.

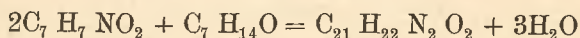
Oblicza się			Znaleziono			
dla:						
	$C_{21}H_{20}N_2O_2$;		$C_{21}H_{22}N_2O_2$		I	II
C_{21}	252	75.90%	C_{21}	252	75.45%	75.79
H_{20}	20	6.02 „	H_{22}	22	6.59 „	6.28
N_2	28	8.43 „	N_2	28	8.38 „	—
O_2	32	9.65 „	O_2	32	9.58 „	8.50
	332	100.00		334	100.00	

Na podstawie tej jedynej kompletnej analizy wydaje się wzór $C_{21}H_{20}N_2O_2$ bardziej prawdopodobny dla nowej materii, jakkolwiek i drugi $C_{21}H_{22}N_2O_2$ nie jest przez nią wykluczony.

W pierwszym razie wykryty związek byłby rezultatem kondensacji i utlenienia się dwóch drobin kwasu antranilowego i jednej oenantolu:



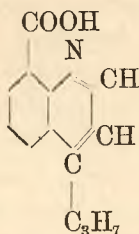
w drugim razie reakcja odbywałaby się w myśl równania



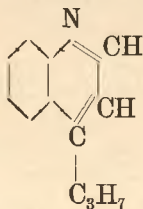
W obec braku materiału nie mogłem dokładniej zbadać chemicznego charakteru tej istoty, tem samem wstrzymuję się od wyrażania na tem miejscu jakichkolwiek poglądów o jej strukturze.

Na zakończenie tej rozprawy pozostaje mi poruszyć parę kwestyj nie uwzględnionych dotąd w tekście.

W sprawie struktury produktów zagęszczeń kwasu antranilowego i aldehydu propionowego, wypowiedziałem przed rokiem na posiedzeniu sekcji chemicznej siódmego zjazdu lekarzy i przyrodników polskich we Lwowie odmienne zapatrywanie. Podałem wówczas, a rzecz ta znalazła oddźwięk w ostatnim zeszycie Kosmosu ¹⁾ w streszczeniu mojego wykładu, że materya topniejąca w 221° posiada budowę

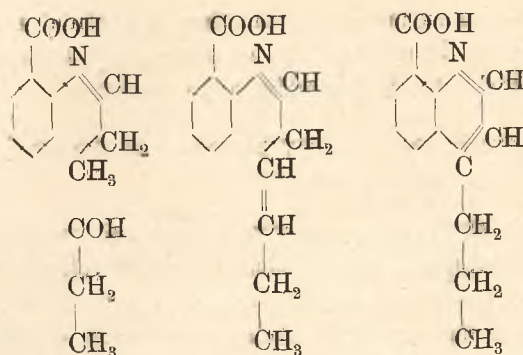


o-kwasu γ -propylchinolinowego, a powstająca z niej w procesie suchej destylacji zasada jest nową γ -propylchinoliną:



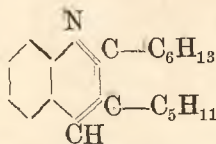
Dwa względy nasunęły mi wówczas to zapatrywanie na budowę owych ciał: przede wszystkim uważałem, że przebieg procesu kondensacyjnego przedstawia się prościej w sensie wzorów:

¹⁾ Kosmos XX. 397.

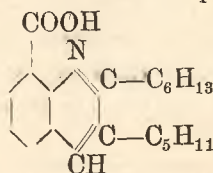


następnie wprowadzał mię w błąd fakt, że zasada wytworzona pierwotnie tylko przez destylowanie kwasu z pyłem cynkowym pozostawała w stanie ciekłym, a więc pozornie różniła się od znanej zasady Kuglera. Dopiero kiedy wychodząc od chemicznie czystego kwasu, topniejącego w 221° przez suchą destylację uzyskałem stałą, w 56° topniejącą metyl-etylchinolinę i skonstatowałem zupełną zgodność jej własności z zasadą Kuglera, otrzymaną z aniliny i aldehydu propionowego, uznałem, że zagęszczenie kwasu antranilowego z aldehydem propionowym odbyło się w sensie równań, podawanych przez Döbnera i Millera.

Zupełnie analogicznie wypadło mi później uważać strukturę wytworu kondensacji kwasu heptylidenantranilowego. Związek topniejący w 69° przechodził w procesie suchej destylacji w olej wrzący około 360° , który na podstawie rozbiorów i własności był identyczny z zasadą Döbnera i Millera, otrzymaną z oenantolu i aniliny. β -Amyl - α -hexylchinolina



mogła powstać tylko z kwasu o budowie powyż podanej:



W odniesieniu do opisanych w pracy zasad Schifffa pragnę zaznaczyć, że zamiarem moim było w każdym przypadku określić dokładnie ich konstytucję metodami tak szczęśliwie stosowanymi w pracach Millera i Plöchl'a. Już wstępne badanie okazało, że obliczanie ciężaru dro-

binowego z depresyj temperatury zmarzania daje niepewne wyniki, raz dlatego, że materye te ulegają nawet w zwykłej temperaturze dysocjacyi pod wpływem pewnych rozczynników, lub też, jak bimolekularny kwas heptylidenantranilowy $C_{28}H_{38}N_2O_4$, nie rozpuszczają się w ilości wystarczającej do wywołania znaczniejszych zniżek temperatury zmarzania. Należałoby zatem studyować działania kwasu sinowodowego celem wytworzenia odpowiednich sinków, amidów i kwasów; rzeczy, które zbyt odbiegają od pierwotnego zakresu mej pracy i dłuższego wymagają czasu. Z tego względu musiałem ich na razie zaniechać. Pragnę jednak niebawem wyczerpująco przestudyować obydwie formy kwasów heptylidenantranilowych, nie wykluczona jest bowiem możliwość, że są one formami stereomernemi, a jako takie posiadałyby wielką doniosłość pod względem rozwoju stereomeryi związków azotu.



- S. Jentys: Studya nad rozkładem i przyswajalnością związków azotowych w odchodach zwierzęcych, lex. 8°, str. 113, z 9 rycinami. Cena 1 złr. 25 ct.
 — O wpływie tlenu na rozkład związków azotowych w odchodach zwierzęcych, lex. 8-o, str. 30. Cena 40 ct.
- H. Kadyi: Przyczynki do anatomii porównawczej zwierząt domowych (z tablicą jedną i 2 rycinami) lex. 8° str. 22. Cena 50 ct.
- S. Kępiński: O funkcyach Fuchsa dwu zmiennych zespolonych, lex. 8-o, str. 11. Cena 20 ct.
- K. Klecki: Badania doświadczalne nad sprawą wydzielania w jelicie cienkim, lex. 8°. str. 55. Cena 60 ct.
- K. Kostanecki: Badania nad zapłodnionemi jajkami jeźowców, lex. 8-o, str. 44. Z tablicą. Cena 60 ct.
- M. Kowalewski: Studya helmintologiczne, lex. 8-o, Część I, z jedną tablicą, str. 19. Cena 30 ct. — Część II. Przyczynek do histologicznej budowy skóry niektórych przywr, z jedną tablicą i jedną ryciną w tekście, str. 19. Cena 25 ct. — Część III. Bilharzia polonica sp. nov., z jedną tablicą, str. 30. Cena 40 ct. — Część IV. Bilharzia polonica sp. nov. Sprostowania i uzupełnienia. Z jedną tablicą, str. 12. Cena 20 ct.
- J. Kowalski: O prawie zgodności termodynamicznej w zastosowaniu do roztworów potrójnych, lex. 8°, str. 5. Cena 10 ct.
- W. Kretkowski: O pewnej tożsamości, lex. 8° str. 4. Cena 10 ct.
- F. Kreutz: O przyczynie błękitnego zabarwienia soli kuchennej, lex. 8° str. 13. Cena 25 ct.
- L. Marchlewski: Synteza cukru trzcinowego, lex. 8-o, str. 6. Cena 10 ct.
- A. Mars: O złośliwym gruczolaku macicy (Adenoma destruens uteri) (z jedną tablicą) lex. 8° str. 15. Cena 50 ct.
- A. Mars i J. Nowak: O budowie i rozwoju łożyska ludzkiego, lex. 8-o, str. 49. Z trzema tablicami. Cena 80 ct.
- F. Mertens: Przyczynek do rachunku całkowego, lex. 8°, str. 14. Cena 20 ct.
 — O zadaniu Malfattego, lex. 8°, str. 26. Cena 35 ct.
- W. Natanson: Studya nad teorią roztworów, lex. 8° str. 38. Cena 50 ct.
 — O znaczeniu kinetycznem funkcyi dysypacyjnej, lex. 8°, str. 10. Cena 20 ct.
 — O prawach zjawisk nieodwracalnych, lex. 8-o, str. 28. Cena 50 ct.
- J. Niedźwiecki: Przyczynek do geologii pobraża karpackiego w Galicyi zachodniej, lex. 8°, str. 13. Cena 20 ct.
- S. Niementowski: Syntezy związków chinazolinowych, lex. 8°, str. 15. Cena 25 ct.
 — O utlenianiu związków chinazolinowych, lex. 8-o, str. 15. Cena 20 ct.
- J. Nowak: Badania doświadczalne nad etiologią skrobiawicy, lex. 8-o, str. 35. Cena 50 ct.
 — Dalsze badania nad budową i rozwojem łożyska ludzkiego, lex. 8-o, str. 32. Z dwiema tablicami. Cena 50 ct.
- J. Nusbaum: Przyczynek do kwestyi powstawania śródbłonek i ciałek krwi, lex. 8°, str. 56, z 3 tablicami. Cena 1 złr.
 — Lyssa i szczątki podjęzyka zwierząt mięsożernych, lex. 8-o, str. 21, z jedną tablicą podwójną. Cena 35 ct.
- K. Olearski: Nowy sposób całkowania pewnych równań różniczkowych pierwszego rzędu o dwu zmiennych, lex. 8° str. 11. Cena 20 ct.
- K. Olszewski: Próba skroplenia helu (helium), lex. 8-o, str. 8. Cena 10 ct.
- K. Olszewski i A. Witkowski: O własnościach optycznych ciekłego tlenu. Z 2 rycinami, lex. 8° str. 4. Cena 10 ct.
- B. Pawlewski: Z teoryi roztworów (z dwiema figurami w tekście), lex. 8° str. 20. Cena 30 ct.
- G. Piotrowski: O wahanu wstecznem przy pobudzaniu różnych miejsc tego samego nerwu, lex. 8° str. 31. Cena 25 ct.
- F. E. Polzeniusz: O działaniu chlorku benzoilowego na kwasy i bezwodniki kwasowe lex. 8-o, str. 6. Cena 10 ct.
- J. Prus: O ciałkach Russella, lex. 8-o, str. 18, z tablicą. Cena 40 ct.
- J. Puzyna: O wartościach funkcyi analitycznej na okręgach spółśrodkowych z kołem zbieżności jej elementu, lex. 8° str. 51. Cena 65 ct.

- M. Raciborski: Chromatofilia jąder worka zalążkowego, lex. 8° str. 20. Cena 30 ct.
 — Przyczynek do morfologii jądra komórkowego nasion kielkujących (z jedną tablicą), lex. 8° str. 11. Cena 20 ct.
 — Cycadeoidea Niedzwiedzkiej. Nov. Sp.^a (z dwiema tablicami), lex. 8° str. 10. Cena 25 ct.
 — Elaioplasty liliowych, lex. 8°, str. 22, z tablicą. Cena 40 ct.
 — Flora kopalna glinek ogniotrwałych krakowskich; część I. — 4°, str. 101. z 22 tablicami. Cena 3 złr.
 — Pseudogardneria, nowy rodzaj z rodziny Loganiaceae, lex. 8-o, str. 9, z ośmiu rysunkami w tekście. Cena 20 ct.
- K. Radziewanowski: Przyczynki do znajomości działania chlorku glinowego, lex. 8°, str. 11. Cena 20 ct.
 — O zastosowaniu glinu metalicznego do syntez węglowodorów aromatycznych, lex. 8-o, str. 9. Cena 20 ct.
- M. P. Rudzki: Przyczynek do teorii fal wodnych niewirowych, lex. 8-o, str. 11. Cena 15 ct.
- J. Schramm: O połączeniach styrolu z kwasem solnym i bromowodorowym, lex. 8° str. 6. Cena 10 ct.
- M. Siedlecki: O budowie leukocytów oraz o podziale ich jąder u jaszczurów, lex. 8-o, str. 30. Z tablicą. Cena 50 ct.
- L. Silberstein: Porównanie pola elektromagnetycznego z ośrodkiem sprężystym, lex. 8°, str. 9. Cena 15 ct.
- J. A. Stodółkiewicz: Kilka uwag o czynniku całującym równań różniczkowych, lex. 8°, str. 7. Cena 15 ct.
- W. Syniewski: O metylowęgłanach wielowartościowych fenolów, lex. 8-o, str. 5. Cena 10 ct.
- J. Szyszyłowicz: Diagnoses plantarum novarum; pars I. lex. 8°, str. 25. Cena 30 ct.
- L. Teichmann: Naczynia limfatyczne w słoniowacinie (Elephantiasis Arabum) 5 tablic in 4° w teczce, oraz tekst imp. 8° str. 51. Cena 3 złr.
- L. Wachholz: O oznaczaniu wieku ze zwłok na podstawie kostnienia główki kości ramiennej, lex. 8°, str. 44, z tablicą. Cena 65 ct.
- D. Wierzbicki: Spostrzeżenia magnetyczne wykonane w zachodniej części W. X. Krakowskiego w roku 1891, lex. 8° str. 20. Cena 30 ct.
- A. Wierzejski: Rotatoria (Wrotki) Galicyi. Z 3 tablicami i 3 rycinami w tekście. lex. 8° str. 106. Cena 1 złr. 25 ct.
- A. W. Witkowski: O własnościach termodynamicznych powietrza, lex. 8-o, str. 46. Z dwiema tablicami i 6 rysunkami. Cena 60 ct.
- Wł. Zajączkowski: O inwolucji punktów na liniach tworzących powierzchnię prostokątnej skośnej, lex. 8-o, str. 23, z figurą w tekście. Cena 30 ct.
- I. Zakrzewski: O zależności ciepła właściwego ciał stałych od temperatury, lex. 8° str. 16. Cena 30 ct.
- R. Załoziecki: O terpenowych węglowodorach w naftcie, lex. 8°, str. 13. Cena 20 ct.
- J. Zanietowski: Poszukiwania nad zmianami elektrotonicznymi w pobudliwości nerwów, lex. 8-o, str. 47. Z dwiema tablicami. Cena 70 ct.
- K. Żorawski: O linii wskazującej krzywiznę powierzchni, lex. 8°, str. 16. Cena 25 ct.
 — Iteracje i szeregi odwracające, lex. 8°, str. 10. Cena 20 ct.
- Sprawozdania Komisji fizyograficznej obejmujące pogląd na czynności dokonane w ciągu roku 1891 oraz materiały do fizyografii krajowej. Tom XXXI, 8-o, str. XXXIX, 60, 255 i 258, z 2-ma tablicami. Cena 4 złr.

Skład główny wydawnictw Akademii znajduje się w Księgarni
 Spółki wydawniczej Polskiej w Krakowie.