

hat, so dürfte dies nur dadurch zu erklären sein, dass nicht genügende Sorgfalt auf die Neutralisation des frei werdenden Alkalis verwendet wurde, so dass letzteres seinerseits zersetzend auf den Zucker einwirken konnte.

München, den 18. April 1887.

## 262. L. Rügheimer und C. G. Schramm: Untersuchungen in der Chinolinreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden bereits vor geraumer Zeit im Anschluss an die Arbeiten von Rügheimer <sup>1)</sup> und Rügheimer und R. Hoffmann <sup>2)</sup> begonnen, mussten jedoch mehrfach und auch jetzt wieder vor Schluss des vergangenen Semesters und zwar auf unbestimmte Zeit unterbrochen werden, so dass wir uns in Folge dessen entschlossen haben, unsere Resultate vorläufig kurz zu veröffentlichen, uns ausführlichere Mittheilungen für später vorbehaltend, wenn die Untersuchungen zum Abschluss werden gediehen sein.

Durch die oben angeführten Arbeiten ist festgestellt, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf saures malonsaures Anilin und die sauren malonsauren Salze der Homologen des letzteren Abkömmlinge des Chinolins erhalten werden. So entstand z. B. bei diesem Process aus malonsaurem Anilin und *p*-Toluidin ein dreifach gechlortes Chinolin, resp. Toluchinolin, aus malonsaurem *o*-Toluidin ein Dichloroxytoluchinolin. Es konnte auch bereits früher klargelegt werden, in welcher Weise diese Vorgänge der Bildung von Chinolinabkömmlingen im Wesentlichen aufzufassen sind und dass in den dreifach gechlorten Verbindungen zwei Chloratome die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Stellung im Pyridinring einnehmen, in den zweifach gechlorten, hydroxylirten Derivaten ein Chlor sich in der  $\alpha$ -Stellung und das Hydroxyl in der  $\gamma$ -Stellung befindet. In Betreff des Platzes, den das außerdem noch vorhandene Chloratom einnimmt, hat bereits früher der Eine von uns die Vermuthung ausgesprochen, dass ihm die  $\beta$ -Stellung zukommen möge. Dass dies in der That der Fall ist, geht aus den nachfolgenden Untersuchungen hervor.

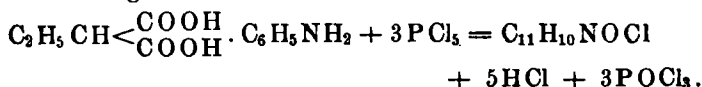
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 736; XVIII, 2975.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 740; XVIII, 2979.

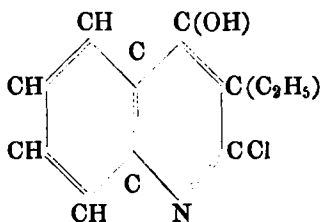
Die Kohlenstoffatome der Malonsäure dienen zum Aufbau des Pyridinrings im Chinolinmolekül (vergl. diese Berichte XVIII, 2975) und zwar wird das Kohlenstoffatom der Methylengruppe zum  $\beta$ -Kohlenstoff des Pyridinrings. Das fragliche Chloratom ist durch Substitution von Wasserstoff in das Chinolinmolekül gelangt und zwar — falls ihm die  $\beta$ -Stellung in der That zukommt — entweder indem es das  $\beta$ -Wasserstoffatom im fertig gebildeten Chinolinmolekül substituierte oder aber indem es an die Stelle von Wasserstoff der Malonsäure trat und mit dieser an dem Aufbau des gechlorten Chinolinmoleküls theilnahm.

Wie dem auch sei, ein Eintritt von Chlor in die  $\beta$ -Stellung des Chinolinmoleküls kann nicht mehr stattfinden, wenn man die Salze der monoalkylierten Malonsäuren mit Hilfe von Phosphorpentachlorid in Chinolinabkömmlinge überführt, da in diesem Falle das betreffende Alkyl dem Chlor den Platz in der  $\beta$ -Stellung versperrt. Es hat sich nun gezeigt, dass man in der That bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die sauren monoalkylmalonsäuren Salze aromatischer Aminbasen Chinolinabkömmlinge erhält, welche ein Atom Chlor weniger enthalten als die entsprechenden bei der gleichen Behandlung der malonsäuren Aminbasen entstehenden Chinolinderivate. Es ist daher der Schluss berechtigt, dass in den letztgenannten Chinolinderivaten ein Chloratom dieselbe Stellung einnimmt, welche bei ersteren durch das Alkyl besetzt ist, d. h. die  $\beta$ -Stellung.

Lässt man Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsäures Anilin unter Benzol einwirken, so erhält man Monochloräthylloxychinolin nach der Gleichung:



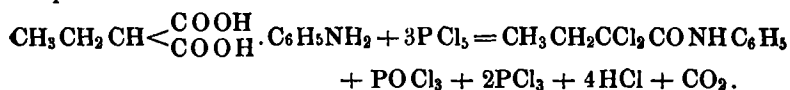
Der Entstehung nach (vergl. diese Berichte XVIII, 2975) kommt dem Körper die Constitution zu:



Das  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Äthyl- $\gamma$ -oxychinolin krystallisirt aus Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, in farblosen Nadeln, welche bei  $248^\circ$  unter Braunfärbung schmelzen.

Wird nach vollendeter Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf äthylmalonsäures Anilin das Benzol durch Destillation im Wasser-

bade entfernt und der Rückstand nach längerem Stehen mit Wasser mit überschüssigem kohlensaurem Natron in der Wärme behandelt, so tritt meist ein penetranter Geruch nach Isonitrilen auf; dabei geht das genannte Chinolinderivat in Lösung und kann aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt werden. In kohlensaurem Natron unlöslich bleibt ein Körper, welcher durch Krystallisation aus Ligroin in feinen, farblosen, bei 101.5—104.5° schmelzenden Nadeln erhalten werden konnte und welchem die Zusammensetzung  $C_{17}H_{17}N_2O_2Cl$  zukommt. Er ist vermuthlich ein Additionsproduct von  $\alpha$ -Chloroxybutyranilid,  $CH_3CH_2CCl(OH)CONHC_6H_5$ , und Phenylcarbylamin,  $C_6H_5NC$ , und diese beiden Körper entstehen durch Zersetzung von  $\alpha$ -Dichlorbutyranilid,  $CH_3CH_2CCl_2CONHC_6H_5$ , beim Erwärmen mit kohlensaurem Natron. Die Bildung von Dichlorbutyranilid bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin würde der von Rügheimer und Hoffmann beobachteten Entstehung von Dichloracetanilid und Dichloracettoluid unter dem Einfluss von Phosphorpentachlorid auf malonsaures Anilin und die malonsauren Toluidine entsprechen.

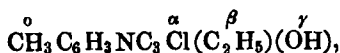


Wir konnten in der That aus dem Producte der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin vor dessen Behandlung mit kohlensaurem Natron einen bei 185—189.5° schmelzenden Körper isoliren, dessen Analyse folgende Zahlen lieferte, welche annähernd den für die Formel des Dichlorbutyranilids berechneten gleichkommen:

	Gefunden	Berechnet
C	50.98	51.76 pCt.
H	4.65	4.74 „

Indessen haben wir den Körper bis jetzt weder vollständig rein, noch auch in genügender Quantität in Händen gehabt, um prüfen zu können, ob sein Verhalten gegen kohlensaures Natron unserer Annahme entspricht. Wir enthalten uns einer präziseren Fassung unserer Ansicht über die Constitution jenes Körpers  $C_{17}H_{17}N_2O_2Cl$ , bis wir dieselbe durch das Experiment geprüft haben werden.

Ganz so wie auf äthylmalonsaures Anilin wirkt auch Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures *o*-Toluidin ein. Behandelt man das Product der Reaction mit kohlensaurem Natron in der Wärme, so geht  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Aethyl- $\gamma$ -Oxy-*o*-Toluchinolin,



in Lösung, während ein anderer Körper zurückbleibt, der aus Ligroin

in farblosen, bei 104—106° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Der letztere besitzt jedenfalls die Formel  $C_9H_{21}N_2O_2Cl$  und ist homolog dem auf dieselbe Art aus äthylmalonsaurem Anilin erhaltenen Körper, wenn auch — wahrscheinlich weil wir ihn noch nicht hinreichend zu reinigen vermochten — die Analysen bis jetzt für die genannte Formel nur angenäherte Zahlen geliefert haben.

Das  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Aethyl- $\gamma$ -Oxy-*o*-Toluchinolin krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 225—225.5°. Erhitzt man dasselbe mit verdünnter Salzsäure auf 165°, so erhält man einen aus Eisessig in Nadeln krystallisirenden Körper, welcher bei 222 bis 223.5° schmilzt und beim Behandeln mit Eisenchlorid eine gelbe, später gelbroth werdende Färbung zeigt. Er ist ohne Zweifel als  $\gamma$ -Oxy- $\beta$ -Aethyl-*o*-Tolucarbostyryl anzusprechen.

Kiel, im April 1887.

### 263. H. Limpricht: Ueber Sulfazide.

(Eingegangen am 22. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber die Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazoverbindungen in saurer Lösung sind zuerst von Königs<sup>1)</sup> und Wiesinger<sup>2)</sup> Versuche angestellt. Von den dabei auftretenden Verbindungen, die E. Fischer<sup>3)</sup> Sulfazide nannte, wurden einige auch bei Behandlung von Benzolsulfonchlorid mit Phenylhydrazin<sup>3)</sup>, von Benzolsulfinsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin<sup>4)</sup> und von Benzolsulfodiazobenzol mit Zinkstaub und Essigsäure<sup>1)</sup> erhalten. Die Zersetzung dieser Sulfazide in eine Sulfinsäure und einen Kohlenwasserstoff beim Erwärmen mit Alkalien wurde von Escales<sup>4)</sup> beobachtet.

Mehrere Sulfazide sind hier von J. v. Ulatowski in der Absicht dargestellt worden, um aus ihnen auf leichte Weise zu den Sulfinsäuren zu gelangen, deren Bildung beim Erwärmen mit Alkalien er selbständig, ohne die Versuche von Escales schon zu kennen, aufgefunden hatte. Zur Darstellung der Sulfazide wurde die Base in mit schwefliger Säure gesättigtem Alkohol (95 pCt.) gelöst und dann salpetrige Säure eingeleitet oder eine concentrirte Lösung von Kalium-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1531.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1715.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 132.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 893.