

0.1430 g Sbst.: 0.3955 g CO<sub>2</sub>, 0.0835 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 75.43, H 6.29.

Gef. » 75.38, » 6.43.

Dibenzoat. 3 g Hydrocinnamoïn in Pyridin werden ebenso mit 4 g Benzoylchlorid behandelt. Feine, farblose Nadeln aus Benzol-Ligroïn, leicht löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol. Schmp. 169–170°. Durch Verseifung wird Hydrocinnamoïn zurückgebildet.

0.1670 g Sbst.: 0.4977 g CO<sub>2</sub>, 0.0868 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 81.01, H 5.49.

Gef. » 81.25, » 5.77.

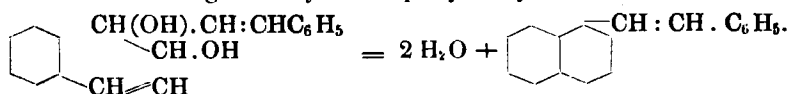
Das dicke Oel, welches das Hauptproduct der Reduction des Zimmtaldehyds ist, scheidet allmählich noch etwas Hydrocinnamoïn aus. Destillirt man das Oel, so erhält man unter Verkohlungen und Wasserabspaltung ein braunes Destillat, aus dem sich ein Kohlenwasserstoff, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>, in weissen Blättchen abscheidet, die, in Alkohol sehr schwer löslich, bei 205–207° schmelzen.

0.2065 g Sbst.: 0.7098 g CO<sub>2</sub>, 0.1165 H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 93.91, H 6.09.

Gef. » 93.75, » 6.26.

Vielleicht liegt Phenyl- $\alpha$ -naphthyläthylen vor:



## 196. Otto Fischer: Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *N*-Alkyl-Pyridone und -Chinolone. II.

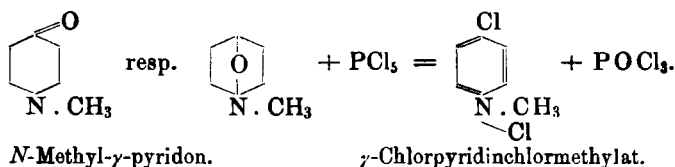
[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. Mai.)

Vor einem Jahre habe ich (diese Berichte 31, 609) eine Mittheilung veröffentlicht, worin ich ein Verfahren angab,  $\alpha$ -Chlor-Pyridine und -Chinolone aus den Decker'schen *N*-alkylylirten Pyridonen etc. zu gewinnen. Diese Reaction ist inzwischen durch eine Reihe jüngerer Fachgenossen näher studirt worden. Es zeigte sich, dass die Reaction eine allgemeine ist, insofern überall da, wo sich Alkyl-Pyridine oder -Chinolone durch Oxydation in  $\alpha$ -*N*-Alkylpyridone etc. überführen lassen, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in der Hitze sich Halogenalkyl abspaltet und  $\alpha$ -Chlor-Pyridine und -Chinolone entstehen. So gaben sowohl *N*-Methyl- wie -Aethyl-Pyridon mit Phosphorpentachlorid das  $\alpha$ -Chlorpyridin, aber auch *N*-Benzylpyridon spaltet Benzylchlorid ab und giebt  $\alpha$ -Chlorpyridin. Aus den *N*-alkylylirten Toluchinolonen, Naphtochinolonen wurden ebenfalls  $\alpha$ -Chlortoluchino-

line und  $\alpha$ -Chlornaphtochinoline gewonnen, nicht minder verhielt sich das Orthomethoxy-*N*-Methylchinolon durchaus analog. Auch Phosphorpentabromid zeigte die Reaction, indem  $\alpha$ -Brom-Pyridine und Chinoline gewonnen wurden.

Andererseits verhalten sich die *N*-alkyilirten  $\gamma$ -Pyridone verschieden. Hierbei wird, falls die Einwirkung des Phosphorpentachlorids bei nicht extrem hohen Temperaturen von Statten geht, das Sauerstoffatom glatt durch zwei Chlor ersetzt, ohne dass Chloralkyl sich abspaltet, z. B.



Letzteres ist allerdings bei höheren Temperaturen unbeständig und geht über 200° unter Abspaltung von Chlormethyl in  $\gamma$ -Chlorpyridin über. Analog geben ja auch die *ms*-alkyilirten Isorosindone zunächst Dichlorproducte, welche bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Chloralkyl in Monochlorazine verwandelt werden (Ber. 31, 2477). Das Verhalten der *N*-Alkyl- $\beta$ -Pyridone gegen Phosphorpentachlorid wird ebenfalls studirt und später Gegenstand weiterer Abhandlungen werden.

### Experimenteller Theil.

$\alpha$ -Chlorpyridin (bearbeitet von den HHrn. W. Hoerger und R. Jaeger)<sup>1)</sup>. Was zunächst die Darstellung desselben betrifft, so sei den früheren Mittheilungen Folgendes zugefügt. Als Ausgangsproduct dienten die von Decker beschriebenen *N*-Methyl- resp. Aethyl-Pyridone (auch die Benzylverbindung liefert dasselbe Resultat). Bei der Gewinnung dieser Körper haben wir im Wesentlichen die Methoden von Decker benutzt, jedoch gefunden, dass man diese zur Erzielung grösserer Ausbeuten zweckmässig etwas modificirt. Es ist dabei gleichgültig, ob man vom Pyridin-Jodmethylat oder -Brommethylat, oder auch vom Pyridin-Jodäthylat resp. -Bromäthylat ausgeht, da diese Substanzen sich alle bequem nach bekannten Methoden leicht in quantitativen Ausbeuten gewinnen lassen. Dieselben wurden, wie dies Decker angiebt, in alkoholischer Lösung mit Ferricyankalium oxydirt. Da aber durch die starke alkalische Brühe leicht Verharzungen eintreten, so ist es sehr zweckmässig, das in Wasser gelöste Jodmethylat zum Ferricyankalium allmählich zuzusetzen und nach

<sup>1)</sup> Siehe deren Dissertationsschriften, Erlangen 1899.

jedesmaligem Zusatz die Flüssigkeit mit darüber befindlichem lauwarmem Benzol (nicht Aether) auszuschütteln. Erst nach vollständiger Oxydation wird dann stark alkalisch gemacht und der Rest des *N*-Alkylpyridons durch mehrmaliges Schütteln mit heissem Benzol extrahirt. Wir konnten so durch Fractioniren des Rohproductes mit Leichtigkeit ca. 80 pCt. der Theorie an den alkylirten Pyridonen gewinnen.

Für die Ueberführung der alkylirten Pyridone in  $\alpha$ -Chlorpyridin wurde früher (Ber. 31, 611) bei 130–140° operirt. Bei dieser Temperatur braucht die vollständige Umwandlung sehr lange Zeit (8–12 Stunden). Es ist deshalb zweckmässig, das Alkylpyridon nur mit Phosphoroxychlorid zu benetzen und nach Zusatz von einem Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid (ca. 2½ Theile, nicht Moleküle, wie in der letzten Abhandlung versehentlich angegeben war) auf 150–170° zu erhitzen. Hierbei geht die Umwandlung viel rascher von Statten, und wir konnten die Ausbeute an  $\alpha$ -Chlorpyridinen bis auf ca. 80 pCt. der theoretischen Menge bringen.

Das spec. Gew. des  $\alpha$ -Chlorpyridins wurde bei 15° zu 1.205 gefunden.

Von den Salzen wurde noch das charakteristische Quecksilberchloriddoppelsalz analysirt; dasselbe krystallisirt, wie bereits früher bemerkt, aus verdünntem Alkohol in schönen, weissen Prismen, die sich in Wasser schwer, in verdünnter Salzsäure leicht lösen.

0.1887 g Sbst.: 0.1144 g HgS.

$C_5H_4NCl \cdot HgCl_2$ . Ber. Hg 52.0. Gef. Hg 52.25.

Das  $\alpha$ -Chlorpyridin ist sehr beständig und widersteht oxydirenden Einflüssen. So gelang es nicht, dasselbe irgendwie glatt zu nitriren. Auch das Chloratom tauscht sich viel schwerer aus, als das Chlor im  $\alpha$ -Chlorchinolin, sodass hier der Unterschied zwischen dem Pyridinring und Chinolinring deutlich zum Ausdruck kommt. Natrium und molekulares Silber wirken erst bei sehr hohen Temperaturen ein, etwas leichter gepulvertes Aluminium. Dahingegen wird  $\alpha$ -Chlorpyridin durch Natrium in alkoholischer Lösung leicht reducirt, wodurch bei energischer Reduction hauptsächlich Piperidin entsteht. Dasselbe wurde durch Abdestilliren von Natriumäthylat getrennt und in alkoholischer Salzsäure aufgefangen; letztere hinterliess das salzsaurer Salz des Piperidins krystallinisch. Nach der Reinigung wurde dasselbe in meist büschelförmigen, farblosen Nadeln erhalten, welche nach dem Trocknen bei 235° schmolzen.

0.1198 g Sbst. (im Toluolbad getrocknet): 12.8 ccm N (21°, 738 mm).

$C_5H_{11}N \cdot HCl$ . Ber. N 11.52. Gef. N 11.8.

Ebenso gab das Product die für Piperidin charakteristischen Reactionen mit Nitrit (Nitrosopiperidin), sowie mit Schwefelkohlenstoff. Bei letzterem Reagens wurde das zuerst von Cahours, später

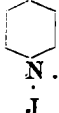
von Ehrenberg und Ladenburg gewonnene, in kleinen, gelblichen Tafeln krystallisierende piperidylthiocarbaminsäure Piperidin erhalten und von Prof. Lenk krystallographisch mit den Messungen von Dr. Petersen (Ber. 17, 513) in Uebereinstimmung gefunden.

Jodmethylat des  $\alpha$ -Jodpyridins. Wie W. Roser (Ann. d. Chem. 282, 374) gefunden hat, wird  $\alpha$ -Chlorchinolin durch Jodmethyl unter Abspaltung von Chlormethyl in  $\alpha$ -Jodchinolinjodmethylat umgewandelt. Dasselbe besitzt ein sehr locker gebundenes Jodatom, da das Product schon durch Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzt wird.

Das  $\alpha$ -Chlorpyridin zeigt dieselbe Reaction, jedoch erfolgt dieselbe einerseits nicht so leicht (man muss zur Beendigung derselben das  $\alpha$ -Chlorpyridin ca. 20 Stunden mit 2 Mol.-Gew. Jodmethyl auf 100° erhitzen), andererseits ist das  $\alpha$ -Jodatom bedeutend fester gebunden, und man kann die Verbindung sowohl aus Wasser wie aus Alkohol unzersetzt umkrystallisiren. Das Reactionsproduct wurde aus heissem Wasser in farblosen, bei 207° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln gewonnen.

0.1286 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.1752 g AgJ.

$C_6H_7NJ_2$ . Ber. J 73.2. Gef. J 73.4.

$\alpha$ -Anilidopyridinjodmethylat, .NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Das  $\alpha$ -Jod-

atom im  $\alpha$ -Jodpyridinjodmethylat tauscht sich gegen basische Reste leicht aus, jedenfalls viel leichter, als das Chlor im  $\alpha$ -Chlorpyridin.

1 Mol.-Gew. des Jodids wurde in verdünnter alkoholischer Lösung mit 2 Mol.-Gew. Anilin einige Stunden unter Druck auf 100° erhitzt. Der klare Röhreninhalt wurde auf dem Wasserbade vollständig abgedampft, der Rückstand mehrere Male aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert und das Product mit Aether gewaschen. Schöne, weisse Nadeln vom Schmp. 176—179° unter Zersetzung.

0.141 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.1064 g AgJ.

$C_{12}H_{13}N_2J$ . Ber. J 40.6. Gef. J 40.7.

Das daraus durch Behandeln der wässrigen Lösung mit Chlorsilber entstehende Chlormethylat ist in Wasser sehr leicht löslich. Durch Eindampfen seiner wässrigen Lösung scheidet es sich als Oel ab, welches nach und nach zu strahligen Krystallen erstarrt, welche bei ca. 65° schmelzen.

0.1346 g Sbst.: 0.0868 g AgCl.

$C_{12}H_{13}N_2Cl$ . Ber. Cl 16.1. Gef. Cl 15.9.

Das Goldsalz fällt als gelbes, krystallinisches Pulver aus wässriger Lösung aus. Beim Kochen zersetzt es sich, während es sich aus heissem Alkohol unverändert umkrystallisiren lässt.

0.1252 g Sbst.: 0.0472 g Au.

$C_{12}H_{13}N_2Cl$ ,  $AuCl_4$ . Ber. Au 37.6. Gef. Au 37.7.

Das Platinsalz bildet rothgelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 214°.

Ber. Pt 22.8 Gef. Pt 23.0.

$\alpha$ -Amidopyridin. Dasselbe wurde bekanntlich zuerst von W. Marckwald <sup>1)</sup> aus Amidonicotinsäure durch Abspalten von Kohlensäure gewonnen. Derselbe giebt an, dass Ammoniak nur sehr schwer auf  $\alpha$ -Chlorpyridin einwirke (über 200°) und scheint keine gute Ausbeute an  $\alpha$ -Amidopyridin hierbei erhalten zu haben. Dies können wir bestätigen. Wässriges oder alkoholisches Ammoniak geben nur unbefriedigende Resultate. Dagegen fanden wir, dass frisch geschmolzenes Chlorzinkammoniak nach 5-stündiger Einwirkung bei 220° (wir nahmen etwa die 3—4-fache Menge des Chlorzinkammoniaks) eine quantitative Ueberführung des  $\alpha$ -Chlorpyridins in Amidopyridin gestattet. Das letztere wurde aus der alkalischen Flüssigkeit mit Wasserdampf abgetrieben, dann aus dem stark mit concentrirter Natronlauge versetzten Destillat ausgeäthert und endlich aus Lignoïn umkrystallisirt, wobei schimmernde Blättchen vom Schmp. 56° erhalten wurden. Wir können die Angaben Marckwald's bezüglich dieser starken Base vollauf bestätigen. Die Benzoylverbindung schmolz bei 165°, wie auch M. gefunden hat.

0.1264 g Sbst.: 34 ccm N (18°, 742 mm).

$C_5H_6N_2$ . Ber. N 29.7. Gef. N 29.8.

Das Amidopyridin giebt, wenn man sein salzsaures Salz mit etwas mehr, als einem Mol.-Gew. Kaliumcyanat in concentrirter wässriger Lösung einige Stunden kocht, einen in kaltem Wasser schwerlöslichen Harnstoff, der aus nicht zu verdünnter alkoholischer Lösung in farblosen Prismen vom Schmp. 195° erhalten wurde.

0.1236 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 34 ccm N (20°, 744 mm).

$NH_2.CO.NH.C_5H_4N = C_6H_7N_3O$ . Ber. N 30.6. Gef. N 30.8.

Der durch längeres Kochen des  $\alpha$ -Amidopyridins mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung gewonnene Dipyridylsulfoharnstoff,  $CS.(NH.C_5H_4N)_2$ , ist in kaltem Wasser sehr schwerlöslich, lässt sich aber aus siedendem Wasser oder aus verdünntem Alkohol in schönen, farblosen Prismen vom Schmp. 147° gewinnen.

$\alpha$ -Amidopyridin bildet mit Aldehyden zum Theil charakteristische Condensationsproducte, z. B. mit Salicylaldehyd eine aus wenig Alkohol in hellgelben Nadeln krystallisirende Oxybenzylidenverbindung vom Schmp. 69°, mit *p*-Nitrobenzaldehyd eine bei 148° schmelzende *p*-Nitrobenzylidenverbindung. Diese Körper zerfallen wieder leicht in ihre Componenten, zum Theil schon mit Wasser.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2188 u. 27, 1320, sowie 31, 2496.

$\alpha$ -Anilidopyridin (Phenylamidopyridin). Dasselbe lässt sich ebenso leicht wie  $\alpha$ -Amidopyridin gewinnen durch Erhitzen des Chlorpyridins mit Chlorzinkanilin auf  $200^{\circ}$  im Rohre. Es destillirt mit Wasserdampf und scheidet sich dabei in farblosen Blättchen ab, welche sich in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser und in Ligroin schwer lösen. Sein Schmelzpunkt wurde bei  $108^{\circ}$  beobachtet. In concentrirter Schwefelsäure gelöst, giebt es mit Salpetersäure nur eine schwache Gelbfärbung (Unterschied vom Diphenylamin).

0.1107 g Sbst.: 16.5 ccm N ( $18^{\circ}$ , 739 mm).

$C_{11}H_{10}N_2$ . Ber. N 16.75. Gef. N 16.5.

Das  $\alpha$ -Anilidopyridin bildet ein aus verdünntem Alkohol in röthlichen Prismen vom Schmp.  $149^{\circ}$  krystallisirendes Goldsalz.

$C_5H_4N.NH.C_6H_5.HCl + AuCl_3$ . Ber. Au 38.7. Gef. Au 39.0.

Das Platinsalz bildet aus verdünntem Alkohol ein röthliches, krystallinisches Pulver, dessen Schmp. bei  $202^{\circ}$  beobachtet wurde.

$(C_5H_4N.NH.C_6H_5.HCl)_2PtCl_4$ . Ber. 25.9. Gef. 26.

Das  $\alpha$ -Anilidopyridin giebt, in essigsaurer Lösung mit Nitrit versetzt, ein in feinen, hellgelben Prismen krystallisirendes, bei  $102^{\circ}$  schmelzendes Nitrosamin, welches in Alkohol, Benzol, Aether, auch in Ligroin ziemlich leicht löslich ist. Es besitzt noch basische Eigenschaften und löst sich z. B. leicht in Salzsäure.

0.1309 g Sbst.: 24.8 ccm N ( $20.7^{\circ}$ , 742 mm).

$C_{11}H_9N_3O$ . Ber. N 21.1. Gef. N 21.1.

Bemerkenswerth ist, dass es nicht gelang, dieses Nitrosamin im Sinne der von O. Fischer und E. Hepp aufgefundenen Methode in eine *p*-Nitrosobase umzulagern.

$\alpha$ -Chlorpyridin aus Benzylpyridon und Phosphorpentachlorid. Wie bereits in der Einleitung bemerkt, entsteht auch aus *N*-Benzylpyridon unter Abspaltung von Benzylchlorid  $\alpha$ -Chlorpyridin. Dieser Versuch war unternommen worden, um festzustellen, ob die Grösse des an der Stickstoffgruppe befindlichen Radicals vielleicht die Abspaltung verhindere oder nicht.

Das bisher noch nicht beschriebene *N*-Benzylpyridon wurde aus Pyridinchlorbenzylat nach dem Verfahren Decker's gewonnen. Das stark verunreinigte Rohproduct wurde mehrere Male aus Ligroin krystallisirt, wobei längeres Kochen mit Thierkohle sich zweckmässig erwies, und so in farblosen, glänzenden, rhomboëderartigen Krystallen vom Schmp.  $75-76^{\circ}$  gewonnen. Dasselbe ist leicht löslich in Benzol und lässt sich aus der concentrirten Lösung durch Ligroin ausfällen.

0.1523 g Sbst.: 7.7 ccm N ( $17^{\circ}$ , 734 mm).

0.1164 g Sbst.: 0.3318 g  $CO_2$ , 0.0682 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{11}NO$ . Ber. C 77.80, H 5.95, N 7.6.

Gef. » 77.74, » 6.01, » 7.7.

Das *N*-Benzylpyridon ist schwach basisch, seine Salze dissociiren leicht. Am leichtesten rein zu gewinnen war das Quecksilberchlorid-Salz,  $C_{12}H_{11}NO, HgCl_2$ , welches aus Alkohol feine, weisse Nadelchen vom Schmp.  $124^{\circ}$  bildet.

0.2042 g Sbst.: 0.1042 g HgS.

0.2009 g Sbst.: 0.1265 g AgCl.

$C_{12}H_{11}NO, HgCl_2$ . Ber. Hg 43.8, Cl 15.50.

Gef. » 44.0, » 15.48.

Wurde das Benzylpyridon mit Phosphoroxychlorid benetzt und mit einem Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid im Oelbade längere Zeit auf  $140-150^{\circ}$  erhitzt, so war Benzylchlorid abgespalten und  $\alpha$ -Chlorpyridin gebildet. Dasselbe wurde aus dem alkalisch gemachten Reaktionsgemisch mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Ausäthern fractionirt, wobei es bei  $167^{\circ}$  überging und alle charakteristischen Eigenschaften des  $\alpha$ -Chlorpyridins zeigte.

#### Ueberführung von *N*-Alkylpyridonen in $\alpha$ -Brompyridin (bearbeitet von L. Leidel).

Die Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Alkylpyridone verläuft etwas verschieden von der des Pentachlorids. Da das Pentabromid sehr leicht dissociirt, so wirkt das abgespaltene Brom im *status nascendi* weiter ein, besonders wenn die Reactionstemperatur hoch liegt. So wurde bei der Einwirkung von  $PBr_5$  auf *N*-Methylpyridon beim Erhitzen auf  $140-150^{\circ}$  vorwiegend Dibrompyridin gewonnen, während nur wenig Monobrompyridin entstand. Setzt man aber als Verdünnungsmittel Phosphoroxybromid hinzu, so entsteht vorwiegend Monobrompyridin.

10 g *N*-Methylpyridon wurden mit 20 g Phosphoroxybromid vermischt, dann 40 g Phosphorpentabromid zugefügt und das Gemisch etwa 5 Stunden auf  $120-130^{\circ}$  erhitzt. Das alkalisch gemachte Product wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei anfangs fast nur öliges Monobrompyridin überging, erst zum Schluss ging auch etwas festes Dibrompyridin über. Das Destillat wurde ausgeäthert, sorgfältig getrocknet und rectificirt, wobei das  $\alpha$ -Monobrompyridin zwischen  $192-194^{\circ}$  überging.

Dasselbe stellt eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem Geruch dar. Ihr spec. Gewicht wurde bei  $15^{\circ}$  zu 1.657 gefunden.

Das  $\alpha$ -Brompyridin ist in Wasser etwas löslich und wird daraus durch conc. Alkali abgeschieden. Es ist schwach basisch und bildet ein in farblosen Nadeln krystallisirendes salzsaures Salz.

0.2033 g Sbst.: 0.2482 AgBr.

$C_5H_4NBr$ . Ber. Br 50.6. Gef. Br 51.0.

Das Platinsalz scheidet sich aus stark salzsaurer Lösung in der Wärme in schönen, rothen Nadeln aus.

0.355 g Sbst. (des bei 100° getrockneten Salzes): 0.0947 g Pt.

(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 26.9. Gef. Pt 26.6.

Das Goldsalz, aus salzsaurer Lösung abgeschieden, bildet gelbe Blättchen vom Schmp. 173°.

0.2195 g Sbst. (lufttrocken): 0.0835 Au.

Ber. Au 38.1. Gef. Au 38.0.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz bildet aus Weingeist weisse, leichte Nadeln.

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr + HgCl<sub>2</sub>. Ber. Hg 46.6. Gef. Hg 46.5.

Das nebenbei entstehende Dibrompyridin bildet weisse, bei 93° schmelzende Nadeln aus Alkohol. In Wasser ist es sehr schwer löslich. Es ist nur sehr schwach basisch.

C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub>. Ber. Br 67.5. Gef. Br 67.4.

Mit Platinchlorid giebt es in stark salzsaurer Lösung rothe, nadelartige Krystalle, welche durch Wasser dissociiren. Das mit Salzsäure ausgewaschene und exsiccatorrockne Salz gab:

(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub>.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 21.5. Gef. Pt 21.8.

Das Goldsalz bildet gelbe Krystalle; das Quecksilberchloridsalz farblose, in Wasser und in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln.

$\alpha$ -Bromchinolin. 10 g *N*-Methylchinolon wurden mit 28 g Phosphorpentabromid im Oelbade so lange auf 120–140° erhitzt, bis kein Brommethyl mehr entwich. Das Reactionsproduct wurde aus der alkalisch gemachten Masse mit Wasserdampf abgetrieben, dann ausgeäthert und letztere Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein gelbliches Oel zurück, welches alsbald erstarrte. Es wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in schönen seidenweichen Nadeln vom Schmp. 48° erhalten.

0.17 g Sbst.: 0.0655 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NBr. Ber. Br 38.4. Gef. Br 38.5.

Hieraus geht hervor, dass das gewonnene  $\alpha$ -Bromchinolin identisch ist mit dem von A. Claus und Pollwitz (Journ. f. prakt. Chem. 41, 41) gewonnenen.



(bearbeitet von P. Klitzsch).

Dasselbe wurde in derselben Weise gewonnen, wie das  $\alpha$ -Chlorchinolin (Ber. 31, 611). Da das *p*-Toluchinolon noch nicht beschrieben ist, so sei bemerkt, dass es sich nach dem Verfahren von H. Decker aus *p*-Toluchinolinjodmethylat sehr leicht darstellen lässt. Das in gelben Krystallen krystallisirende Jodmethylat, wurde in wässriger Lösung in das Oxydationsgemisch (Ferricyankalium und Natronlauge)



nach und nach eingetragen und das Reactionsproduct sofort mit heissem Benzol ausgeschüttelt. Die mit Thierkohle gereinigte Benzollösung hinterliess das *p*-Toluchinolon in derben, farblosen Tafeln vom Schmp. 90°. Das Product ist nur wenig löslich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

0.132 g Sbst.: 0.3702 g CO<sub>2</sub>, 0.0743 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO. Ber. C 76.3, H 6.4.

Gef. » 76.4, » 6.2.

Das *p*-Toluchinolon ist schwach basisch. Es bildet aus alkoholischer Salzsäure kurze, farblose Nadeln des salzsauren Salzes; sein Pikrat bildet feine, gelbe, seidenglänzende, verfilzte Nadeln (aus Alkohol).

Die Umwandlung des *p*-Toluchinolons in  $\alpha$ -Chlor-*p*-toluchinolin wurde genau so ausgeführt wie beim  $\alpha$ -Chlorchinolin (Ber. 31, 612) beschrieben. Das mit Wasserdampf abgetriebene Product wurde aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 116° erhalten. Es besitzt den Geruch des *p*-Toluchinolins. Es löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether.

0.2162 g Sbst.: 0.5395 g CO<sub>2</sub>, 0.096 g H<sub>2</sub>O.

0.1586 g Sbst.: 8.3 ccm N (16°, 736 mm).

0.164 g Sbst.: 0.137 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NCl. Ber. C 67.6, H 4.5, N 7.9, Cl 20.0.

Gef. » 68.0, » 4.4, » 8.3, » 20.1.

Das salzsaure Salz bildet aus alkoholischer Salzsäure farblose, lange Nadeln. Es dissociirt mit Wasser.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NCl.HCl. Ber. Cl 32.8. Gef. Cl 32.7.

Das Platinsalz bildet aus salzsäurehaltigem Alkohol gelbliche Blättchen.

0.1605 g Sbst. verloren beim Trocknen (110°): 0.0035 g H<sub>2</sub>O.

0.157 g Sbst. (wasserfrei): 0.375 g Pt.

(C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NCl.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 2.30, Pt 24.0.

Gef. » 2.18, » 23.8.

Das Chloratom im  $\alpha$ -Chlortoluchinolin ist beweglich wie im  $\alpha$ -Chlorchinolin. So tauscht es sich z. B. auch leicht gegen SH um, wobei *p*-Methyl- $\alpha$ -thiochinolin entsteht. Dasselbe wird leicht gewonnen, wenn man das Chlorid mit 1 Mol. Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung einige Stunden unter Druck auf 150° erhitzt. Die dicken, gelben Nadeln des Reactionsproductes wurden mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol oder Benzol in schönen, feinen, schwach gelben Nadeln vom Schmp. 210° erhalten. In seinen Eigenschaften ist es dem  $\alpha$ -Thiochinolin von J. Roos<sup>1)</sup> (Ber. 21, 620) durchaus analog.

<sup>1)</sup> Dasselbe lässt sich aber auch aus  $\alpha$ -Chlorchinolin und Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung bei 150° erhalten. Es schmilzt, wie auch Roos angibt, bei 175°.

0.0866 g Sbst.: 6.2 ccm N (18°, 747 mm).

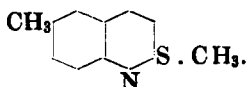
0.1583 g Sbst.: 0.40 g CO<sub>2</sub>, 0.074 g H<sub>2</sub>O.

0.104 g Sbst.: 0.142 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NS. Ber. C 68.5, H 5.1, N 8.0, S 18.3.

Gef. » 68.9, » 5.1, » 8.1, » 18.5.

Das *p*-Methyl- $\alpha$ -Thiochinolin bildet mit Jodäthyl (in Weingeist-Lösung mit 1 Mol.-Gew. Jodäthyl auf 100° erhitzt) ein Jodäthylat, welches aus Alkohol-Aether in gelben Nadelchen erhalten wurde. Es bildet ferner einen bei 50° schmelzenden, in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisierenden Methyläther,



Derselbe wurde aus dem Thioproduct durch Einwirkung von Jodmethyl in Holzgeist-Lösung und Zusatz von 1 Mol.-Gew. Natrium-methylat bei 60–70° gewonnen.

Wasserstoffsuperoxyd verwandelt das *p*-Methyl- $\alpha$ -Thiochinolin in heisser, alkoholischer Lösung rasch in, das entsprechende Disulfid, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Dasselbe krystallisiert aus heissem Alkohol in farblosen, derben Blättchen vom Schmp. 195°.

0.166 g Sbst.: 11.6 ccm N (16°, 748 mm).

0.1047 g Sbst.: 0.139 g BaSO<sub>4</sub>.

0.17 g Sbst.: 0.434 g CO<sub>2</sub>, 0.0767 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 69.0, H 4.60, N 8.0, S 18.30.

Gef. » 69.6, » 4.36, » 8.0, » 18.15.

Um endlich festzustellen, ob auch die Alkylnaphtochinolone mit Phosphorpentachlorid Chloralkyl abspalten und in  $\alpha$ -Chlornaphtochinolone übergehen, hat Hr. R. Jaeger auch die beiden von A. Claus und Imhof (Journ. f. prakt. Chem. 57, 77) sowie von Claus und Besseler (Journ. f. prakt. Chem. 57, 49) dargestellten Verbindungen, nämlich Methyl- $\alpha$ -Naphtochinolon und Methyl- $\beta$ -Naphtochinolon, mit Phosphorpentachlorid behandelt.

Die Umwandlung erfolgte hierbei etwas schwieriger, man musste mit einem Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid im Oelbade auf 180° erhitzen. Dann aber geschah die Reaction sehr rasch und war in einer halben Stunde beendet. Die Ausbeute war fast quantitativ. Die Producte wurden isolirt durch Extraction mit Aether aus der schwach alkalischen Reaktionsmasse. Das Rohproduct wurde aus verdünntem Alkohol und Kochen mit guter Thierkohle gereinigt.

Das  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -naphtochinolin bildet farblose Nadelchen vom Schmp. 105°. Es ist mit Wasserdampf schwer flüchtig.

0.1721 g Sbst.: 0.1173 g AgCl.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NCl. Ber. Cl 16.6. Gef. Cl 16.8.

Das aus Methyl- $\beta$ -Naphtochinolon gewonnene Chlorid wurde aus verdünntem Alkohol und Entfärben mit Thierkohle in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp.  $118^{\circ}$  erhalten. Es ist ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether und Benzol.

0.1407 g Sbst.: 0.0927 g AgCl.

0.1723 g Sbst.: 0.118 g AgCl.

$C_{13}H_8NCl$ . Ber. Cl 16.6. Gef. Cl I. 16.27, II. 16.8.

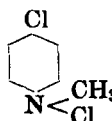
### 197. Otto Fischer und Karl Demeler:

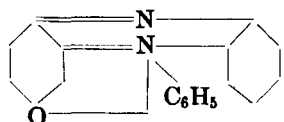
#### Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *N*-Alkyl-Pyridone und -Chinolone. III.

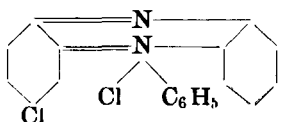
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. Mai.)

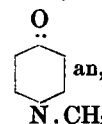
Alkyl- $\gamma$ -pyridone und Acridone. Diese  $\gamma$ -Derivate verhalten sich gegen Phosphorpentachlorid von den  $\alpha$ -Derivaten<sup>1)</sup> insofern verschieden, als hier die Abspaltung von Chloralkyl erst bei viel höheren Temperaturen stattfindet, sodass hierbei, analog wie bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aposafuranone und Rosindone, der Sauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt wird, welche verschiedene Functionen besitzen; z. B. giebt  $\gamma$ -Methylpyridon mit einem Mol.-Gew.

Phosphorpentachlorid das  $\gamma$ -Chlorpyridinchlormethylat, , so-

wie Aposafuranon, , das Chlorphenylphen-

azoniumchlorid, , giebt. Damit dürfte ein

ziemlich erheblicher Beweis geliefert sein, dass diese Alkyl- $\gamma$ -pyridone keine Ketone, sondern, wie auch Ad. Claus annimmt, betainartige

Verbindungen sind. Nimmt man die Ketonformel  an, so müsste

unter dem Einfluss des Phosphorpentachlorids eine Umlagerung ein-

<sup>1)</sup> s. voranstehende Abhandlung und diese Berichte 31, 609.