

Alkohol und Benzol, in methylalkoholischer Lösung ist es inaktiv. Feine Nadeln aus Benzol, Schmp. 189—190°.  $c$  0.846,  $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ .

0.2982 g Sbst.: 12.6 ccm N (12°, 765 mm).

$C_{31}H_{36}N_2O_6S$ . Ber. N 5.1. Gef. N 5.05.

Das aus dem Strychninsalz dargestellte butylbenzolsulfosaure Ammonium war optisch-inaktiv.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 334. Oskar Eckstein: Ueber Chinolin-chlorhydrat und die Einwirkung von Säurechloriden auf Chinolin.

[Mittheil. a. d. Kent Chemical Laboratory der University of Chicago, U. S. A.]

(Eingegangen am 30. Mai 1906.)

Die Einwirkung von Säurechloriden bei Gegenwart von tertiären Basen, welche zuerst von Einhorn und Holland<sup>1)</sup> zur Herstellung von Acylderivaten verwendet wurde, ermöglicht die Synthese einer Reihe von Verbindungen, welche auf andere Weise nicht oder nur schwer zugänglich waren. Trotz ihrer vielfachen Anwendung ist nur wenig über den Mechanismus der Reaction und die Natur der auftretenden Zwischenproducte bekannt. Die Entdecker der Reaction und Andere<sup>2)</sup> nehmen die intermediäre Bildung einer quaternären Verbindung des Acylchlorids mit der Base  $R \cdot N \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot R' \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$  an. Diese Hypothese wurde von Minnuni<sup>3)</sup> zur Erklärung der Bildung von Säureanhydriden mit Hilfe von Pyridin aus Säurechloriden herangezogen, während nach Wedekind<sup>4)</sup> bei dieser Reaction eine directe Bildung der Halogenwasserstoffverbindung der Base stattfinden soll.

Bei der Ausführung der folgenden Arbeit wurde Chinolin als tertiäre Base gewählt, einerseits, weil es leichter schien, auf diese Weise zu krystallisirbaren Producten zu gelangen, andererseits, weil bei Reactionen mit Benzoylchlorid weniger Farbstoffbildung<sup>5)</sup> auftritt und häufig bessere Ausbeuten als bei der Einwirkung von Pyridin erzielt werden konnten. Das quantitative Studium der Reaction wird durch die Unbeständigkeit und die ungewöhnliche Zerfliesslichkeit

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 301, 95.    <sup>2)</sup> Frensdler, Compt. rend. 136, 1555.

<sup>3)</sup> Gazzetta chim. 22, II. 113; vergl. auch D. R.-P. 117 267.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 34, 2070 [1901].

<sup>5)</sup> Michael und Eckstein, diese Berichte 38, 50 [1905].

der Producte erschwert, und nur unter Anwendung der äussersten Vorsichtsmaassregeln konnten Analysen derselben ausgeführt werden.

Es gelang, sowohl eine Doppelverbindung von Acetylchlorid und Chinolin, als auch Benzoylchlorid-Chinolin zu isoliren, und beide Verbindungen konnten zur Ausführung von Acylirungen Verwendung finden.

Dagegen zeigte sich, dass selbst bei monatelanger Einwirkung von Benzoyl- oder Acetyl-Chlorid auf Chinolin unter Ausschluss der Feuchtigkeit kein Chinolinchlorhydrat gebildet wird; Spuren von Wasser führen indess lebhaftige Reaction unter Bildung von Chlorhydrat und Säureanhydrid herbei.

Eine unerwartete Schwierigkeit stellte sich bei der Identificirung des gebildeten Chinolinchlorhydrats entgegen, da weder dessen Schmelzpunkt, noch dessen Eigenschaften mit den Literaturangaben übereinstimmten. Da es nicht ausgeschlossen erschien, dass ein Isomeres vorlag, wurde auf verschiedene Methoden dargestelltes Chinolinchlorhydrat untersucht und verglichen. Es ergab sich indess, dass reines, trocknes Chinolinchlorhydrat immer einen Schmelzpunkt von  $134^{\circ}$  aufweist, während der in der Literatur angegebene Schmp.  $94^{\circ}$  einer wasserhaltigen Verbindung von der Zusammensetzung  $(C_7H_9N.HCl)_2 + H_2O$  entspricht.

#### Chinolin-chlorhydrat.

Ein Chinolinchlorhydrat, das bei  $94^{\circ}$  schmilzt, wird erhalten, wenn bei der Darstellung der Verbindung nicht für Ausschluss der Feuchtigkeit Sorge getragen wird. Es ist dabei gleichgültig, ob alkoholische, ätherische oder sehr concentrirte, wässrige Lösungen zur Anwendung kommen. Auch ein von Kahlbaum bezogenes Product wies diesen Schmelzpunkt auf. In dieser Form stellt Chinolinchlorhydrat farblose, derbe Prismen vor, die an der Luft ungemein rasch zerfliessen.

0.1018 g Sbst. (Schmp  $94^{\circ}$ ): 7.45 ccm N ( $18.7^{\circ}$ , 738 mm). — 0.3180 g Sbst. (Schmp.  $94^{\circ}$ ): 0.2570 g AgCl.

$(C_7H_7N.HCl)_2 + H_2O$ . Ber. N 8.04, Cl 20.32.

Gef. » 8.00, » 20.41.

Die Verbindung giebt beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  langsam ihr Wasser ab. In diesem Fall schmilzt das Product und erstarrt nach etwa einstündigem Verweilen im Wasserkasten. Sein Schmelzpunkt steigt hierbei gleichmässig, bis er nach etwa 5 Stunden  $134^{\circ}$  erreicht. Der Gewichtsverlust, welcher bei der Wasserabgabe eintritt, erweist sich als zu gross, da das Chlorhydrat bei der Temperatur des siedenden Wassers bereits merklich verdampft, bezw. dissociirt. Im Exsiccator über Schwefelsäure lässt sich das wasserhaltige Salz unverändert aufbewahren, dagegen giebt es im Vacuum von 12 mm über Phosphor-

pentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur allmählich alles Wasser ab. Zwei offene Wägeröhrchen mit gleichen Mengen des Chlorhydrats wurden im Vacuumexsiccator aufgestellt, von denen eines zur Feststellung der Schmelzpunktsänderung, das andere zur Bestimmung des Gewichtsverlustes Verwendung fand.

Zeit	Gewicht der Substanz	Schmelzpunkt	Gewichtsverlust
	4.3491	93.8 <sup>0</sup>	—
5 Std.	4.2926	ca. 105 <sup>0</sup>	0.0565
10 »	4.2521	» 115 <sup>0</sup>	0.0405
24 »	4.1791	» 122 <sup>0</sup>	0.0730
48 »	4.1331	» 129 <sup>0</sup>	0.0460
60 »	4.1221	134 <sup>0</sup>	0.0110
84 »	4.1191	131.5 <sup>0</sup>	0.0030 <sup>1)</sup>
4 Tg.	4.1178	134.5 <sup>0</sup>	0.0013 <sup>1)</sup>
5 »	4.1154	134.5 <sup>0</sup>	0.0024 <sup>1)</sup>

Aus diesen Daten errechnet sich bei der Annahme eines Substanzverlustes durch Verdunstung von 2.5 mg pro Tag ein Wassergehalt von 0.2212 g.

$(C_9H_7N.HCl)_2 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  5.20. Gef.  $H_2O$  5.06.

Das hinterbleibende, wasserfreie Salz wurde analysirt.

0.1560 g Sbst.: 11.7 ccm N (19°, 746 mm). — 0.2382 g Sbst.: 0.2065 g AgCl.

$C_9H_7N.HCl$ . Ber. N 8.48, Cl 21.30.

Gef. » 8.31, » 21.42.

Beim Stehen an der Luft sinkt der Schmelzpunkt rasch wieder auf 94°. Chinolinchlorhydrat ist auch in warmem Aether und Benzol nur wenig löslich.

Platinchloridverbindung<sup>1)</sup>. Dieses Doppelsalz bildet gut entwickelte Prismen vom Schmp. 227.5°.

0.1992 g Sbst.: 0.0097 g  $H_2O$ , 0.0549 g Pt.

$(C_9H_7N.HCl)_2PtCl_4$ . Ber.  $H_2O$  5.11, Pt 27.71.

Gef. » 4.87, » 27.56.

Verhalten von Chinolin-chlorhydrat gegen Chlorwasserstoff.

Chinolinchlorhydrat bildet mit Chlorwasserstoff lose Verbindungen, die am besten durch Einleiten von überschüssigem, sorgfältig getrocknetem Salzsäuregas in eine abgekühlte, ätherische Lösung von Chinolin gewonnen werden. Eine auf diese Weise erhaltene, beim Erwärmen stark rauchende Substanz vom Schmp. 82° bildete das chlorwasserstoffreichste, im Chlorcalcium-Exsiccator beständige Additionsproduct.

<sup>1)</sup> Verdunstungsverlust.

<sup>1)</sup> Oechsner, Ann. chim. [5] 27, 488.

0.4251 g Sbst.: 0.4730 g AgCl.

$(C_7H_9N.HCl)_2 + HCl$ . Ber. Cl 28.9. Gef. Cl 27.52.

#### Chinolin und Acetylchlorid.

Werden die beiden gereinigten und sorgfältig getrockneten Verbindungen in absolut-ätherischer Lösung vermischt und im zugeschmolzenen Rohr bei niedriger Temperatur aufbewahrt, so findet nach längerer Zeit eine Ausscheidung von feinen, farblosen Kryställchen statt, deren Zusammensetzung der einer Verbindung von Chinolin und Acetylchlorid entspricht. Die Verbindung ist unbeständig und zerflüsslich, giebt leicht Acetylchlorid ab und zersetzt sich mit Wasser unter Abscheidung von Chinolin.

0.3042 g Sbst.: 18.75 ccm N (18°, 750 mm). — 0.1389 g Sbst.: 0.0926 g AgCl.

$C_9H_7N.C_2H_3OCl$ . Ber. N 6.76, Cl 17.07.

Gef. » 7.03, » 16.48.

#### Chinolin und Benzoylchlorid.

Benzoylchlorid verhält sich gegen Chinolin ganz ähnlich wie Acetylchlorid. Die Doppelverbindung ist im Vacuum unzersetzt destillierbar (Sdp. 105° bei 12 mm Druck). Sie ist ungemein hygroskopisch und färbt sich an der Luft dunkelroth.

0.2428 g Sbst.: 0.1313 g AgCl. — 0.3271 g Sbst.: 14.3 ccm N (17°, 748 mm).

$C_9H_7N.C_6H_5COCl$ . Ber. Cl 13.17, N 5.2.

Gef. » 13.35, » 5.0.

Bei der Behandlung mit Wasser tritt Benzoësäureanhydrid neben Benzoylchlorid, Chinolin und Chinolinchlorhydrat als Zersetzungsproduct auf.

### 335. Arthur Michael: Ueber das Vertheilungsprincip.

(Eingegangen am 2. Juni 1906.)

In der organischen Chemie giebt zwar die jetzige Theorie Aufschluss über die Zahl und Structur der Isomeren, erklärt jedoch nicht, woher es kommt, dass Umsetzungen manchmal unter Bildung eines einzigen, manchmal von mehreren Derivaten verlaufen. Um diese Lücke auszufüllen, wurde das Vertheilungsprincip<sup>1)</sup> aus der anorganischen auf die organische Chemie übertragen, wodurch nicht nur ermöglicht wurde, die Anzahl der sich bildenden Isomeren vor-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem., N. F., 60, 341 [1899].