

Im Hinblick auf diese Verhältnisse erscheint das Atomgewicht des Molybdäns noch nicht mit solcher Genauigkeit bestimmt, als man bisher annehmen konnte, solange man sämtliche Versuche Liechti und Kempe's zur Entscheidung heranziehen durfte. Eine Neubestimmung desselben erscheint demnach keineswegs mehr unnöthig. Vielleicht dürfte es sich für eine solche empfehlen, vergleichende Versuchsreihen über die Reduktion des Molybdäntrioxyds und -trisulfids anzustellen und zwar kann man letzteres unbedenklich im Schiffchen und Rohr reduciren, während sich für die Molybdänsäure die Anwendung eines Platintiegels und der Vorsichtsmaassregel besser eignen, die ich am mehrfach genannten Orte angegeben habe und welche vor allen Verlusten durch Sublimation der Säure schützen.

187. L. Rügheimer: Methode zur Synthese von Chinolin-derivaten.

(Eingegangen am 26. März.)

In einer Notiz über Abkömmlinge der Malonsäure gab ich vor Kurzem¹⁾ der Hoffnung Ausdruck, dass es gelingen möchte, von den im Ammoniakrest durch aromatische Radikale substituirten Malonamidsäuren ausgehend zu Chinolinderivaten zu gelangen. Ich habe mich in der That nicht getäuscht; die genannten Säuren lassen sich mit Leichtigkeit durch Phosphorsuperchlorid in Abkömmlinge des Chinolins überführen.

Was zunächst die Darstellung des Ausgangsmaterials, der Säuren, betrifft, so habe ich bereits in der oben citirten Notiz erwähnt, dass mir die Gewinnung der Malonanilsäure anfänglich Schwierigkeiten bereitete, dass ich jedoch schliesslich durch Erhitzen gleicher Moleküle Anilin und Malonsäure auf 105° eine Säure in grösserer Ausbeute erhalten konnte, welche bei 132° unter Zersetzung schmilzt und sehr wahrscheinlich Malonanilsäure — oder wie die Säure wohl besser genannt wird Malonanilidsäure — $C_6H_5NHCOCH_2COOH$, sei. In der That hatte der Körper einen Stickstoffgehalt von 8.12 pCt., während die gegebene Formel 7.82 pCt. verlangt, und scheint, soweit bis jetzt meine Erfahrungen reichen, die Methode der Gewinnung der Malonanilidsäure auch zur Herstellung ihrer Homologen geeignet zu sein.

Man erhitzt Anilin und Malonsäure in den angegebenen Mengenverhältnissen 1 Stunde in einem Salzbad auf 105°. Dabei erhält man eine zähflüssige Masse. Während der ganzen Dauer des Erwärmens

¹⁾ Diese Berichte XVII, 235.

findet Kohlensäureentwicklung statt, die um so stärker wird, je mehr man die Temperatur steigert. Da hiermit selbstverständlich eine Verringerung der Ausbeute verknüpft ist, so ist es rathsam, nicht höher und auch nicht längere Zeit als angegeben zu erhitzen.

Man trägt die Masse alsbald in kohlen-saures Natrium ein, erhitzt, filtrirt nach dem Erkalten von dem in der Base Unlöslichen ab, säuert das Filtrat schwach mit Salzsäure an und dampft auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation ein. Hierauf wird die Säure durch überschüssige Salzsäure in Freiheit gesetzt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Für die Weiterverarbeitung genügt es übrigens, die Säure durch Auflösen in Alkohol vom Kochsalz vollständig zu befreien und durch Abdampfen der alkoholischen Lösung zur Trockene zu gewinnen. Freund¹⁾ hat die Malonanilidsäure auf anderem Wege erhalten und bereits durch verschiedene Salze charakterisirt.

Uebergiesst man 1 Theil fein gepulverter Malonanilidsäure mit der zehnfachen Menge wasserfreien Benzols und trägt nach und nach unter häufigem Umschütteln 4 Theile Phosphorpentachlorid ein, lässt einige Zeit in der Kälte stehen und erhitzt schliesslich auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hat, so geht bis auf geringe Mengen eines braunen Körpers Alles in Lösung. Man destillirt sodann das Benzol aus dem Wasserbade ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und macht mit kohlen-saurem Natrium alkalisch. Bei der Destillation mit den Wasserdämpfen geht nun mit den letzteren ein zu langen Nadeln erstarrender Körper über, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol sich bereits als rein erwies. Der Analyse zufolge besitzt der Körper die Zusammensetzung eines Trichlorchinolins:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_4NCl_3$
C	46.56	46.51 pCt.
H	1.95	1.73 »
Cl	45.36	45.73 »

Der Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur in reinem Zustande fast geruchlos, dagegen riecht er bei gelindem Erwärmen deutlich nach Chinolin. Machte es diese Eigenschaft bereits in Anbetracht der Zusammensetzung des Körpers in hohem Grade wahrscheinlich, dass in der That ein Trichlorchinolin vorlag, so glaubte ich denselben dennoch zur völligen Sicherstellung seiner Constitution in Chinolin überführen zu sollen. Ich bediente mich hierzu des von Baeyer²⁾ bei der Reduktion des Dichlorchinolins eingeschlagenen Verfahrens. Der Körper wurde mit der fünfzehnfachen Menge mit Jodwasserstoff gesättigten

¹⁾ Diese Berichte XVII, 133.

²⁾ Diese Berichte XII, 1321.

Eisessigs 6 Stunden auf 240° erhitzt. Die erhaltene rothe Lösung wurde mit schwefliger Säure entfärbt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Dabei erhielt ich ein deutlich nach Chinolin riechendes Oel. Zur vollständigen Reinigung wurde dasselbe mit den Wasserdämpfen destillirt, sodann mit einer verdünnten Lösung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure 15 Minuten lang gekocht, nach dem Alkalischemachen nochmals mit den Wasserdämpfen destillirt, in Aether aufgenommen und nach Entfernung des letzteren in das schwer lösliche Platindoppelsalz verwandelt. Dieses krystallisirte aus heisser, verdünnter Salzsäure in Form kleiner Nadeln und hatte die Zusammensetzung des Chinolinplatinchlorids. Dasselbe enthielt nach dem Trocknen bei 100° und schliesslich bei 107 — 112° bis zum constanten Gewicht 28.82 pCt. Platin; die Formel $(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4$ verlangt 29.14 pCt. Es kann somit nicht zweifelhaft sein, dass der fragliche Körper in der That Trichlorchinolin ist.

Das Trichlorchinolin schmilzt bei 107.5° (uncorr.) und krystallisirt aus Alkohol in Form langer, farbloser Nadeln. Es ist in heissem Alkohol leicht, weniger in kaltem löslich, leicht löslich in Benzol und Ligroin. Was die Ausbeute betrifft, so erhält man etwas über 50 pCt. der angewandten Malonanilidsäure an mit den Wasserdämpfen flüchtigem Produkt.

Merkwürdig erscheint die Bildung beträchtlicher Mengen von Trichlorchinolin, selbst wenn man nicht mehr Phosphorsuperchlorid in Anwendung bringt, als die Gleichung:



erfordert. Dabei bildet sich neben Trichlorchinolin ein gelbes Oel, während Dichlorchinolin, dessen Entstehung nach obiger Gleichung von vornherein wahrscheinlich erschien, nicht mit Sicherheit unter den Produkten der Reaktion constatirt werden konnte. Allerdings ist unter diesen Umständen das Trichlorchinolin mit einem kohlenstoff- und wasserstoffreicheren Körper verunreinigt, von dem es durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht vollständig befreit werden konnte. Es wird meine Aufgabe sein, den Verlauf der Reaktion festzustellen.

Was die Constitution des Trichlorchinolins betrifft, so wird man wohl nicht fehlgreifen, wenn man annimmt, dass alle drei Chloratome Wasserstoffatome im Pyridinring des Chinolins substituiren. Doch soll auch diese Frage experimentell entschieden werden. Andererseits werde ich versuchen, ob auch andere Mittel geeignet sind, die Malonanilidsäure und analog constituirte Säuren in Chinolinderivate überzuführen. Sollte dies aber auch nicht gelingen, so eröffnet bereits die verhältnissmässig glatte Ueberführung der genannten Säuren in Chinolinderivate durch Phosphorsuperchlorid die Aussicht auf die Herstellung einer grossen Reihe von Körpern, deren Untersuchung zum Theil grosses

Interesse in Anspruch nehmen darf; es ist wohl kaum zweifelhaft, dass es gelingen wird, auch mit Hilfe der nach der synthetischen Methode von Conrad so leicht zu beschaffenden substituirten Malonsäuren zu Chinolinderivaten zu gelangen. Die Untersuchung in der von mir angedeuteten Richtung wird voraussichtlich längere Zeit in Anspruch nehmen, und wenn ich bereits hiermit die ersten Anfänge derselben der Oeffentlichkeit übergebe, so geschieht es, um mir die ungestörte Bearbeitung des von mir in Angriff genommenen Gebietes zu sichern.

Kiel, Neues chemisches Universitätslaboratorium.

188. L. Rügheimer und R. Hoffmann: Ueber Malonanilidsäureäther, Malon-*p*-toluidsäure und Methyltrichlorchinolin.

(Eingegangen am 26. März.)

Malonanilidsäureäther. Der Eine von uns hat vor einiger Zeit¹⁾ der Gesellschaft über Versuche berichtet, welche die Einwirkung von Anilin auf das van't Hoff'sche Aethylmalonylchlorid, $\text{ClCOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, betreffen. Wir haben diese Untersuchung gemeinschaftlich fortgesetzt. Das Studium der Reaktion des genannten Chlorides auf die Basen wird wesentlich durch die Beobachtung erleichtert, dass es nicht nöthig ist, das Chlorid, dessen Reindarstellung immerhin mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist, zu diesem Zwecke zu isoliren. Wir übergossen 2 Theile gut getrocknetes, äthmalonsaures Kalium, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_2\text{COOK}$, mit wasserfreiem Benzol und liessen unter Kühlung nach und nach 1 Theil in Benzol gelösten Phosphoroxychlorid hinzutreten. Die Reaktion wurde sodann durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Zu dem so erhaltenen Produkt liessen wir bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls mit Benzol verdünntes, überschüssiges Anilin tropfen. Nach 24stündigem Stehen wurde vom Ausgeschiedenen abfiltrirt, die Benzollösung durch successives Waschen mit Salzsäure und Wasser von Anilin befreit und dann der Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Es hinterbleibt ein Syrup, der nach längerem Stehen strahlig-krySTALLINISCH erstarrt. Nachdem der Körper durch Ausbreiten auf Gypsplatten vom anhängenden Flüssigen befreit worden war, wurde er zur Abscheidung einer in Aether unlöslichen Beimengung in Aether aufgenommen, die Lösung filtrirt und wieder der Verdampfung über-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 236.