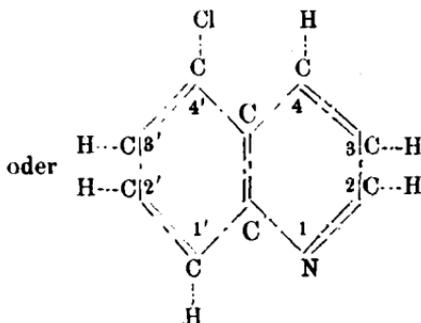
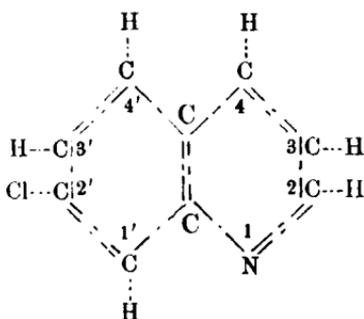


84. W. La Coste und J. Bodewig: Ueber Methylformyl-*o*-amidochlorbenzoesäure und Methylpseudochlorisatin aus *m*-Chlorchinolinmethylchlorid.

[Aus dem organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

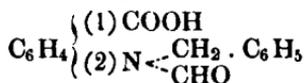
(Eingegangen am 20. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dem im Benzolkern substituirten *m*-Chlorchinolin, über das wir¹⁾ vor einiger Zeit berichtet haben, muss seiner Entstehung aus *m*-Chloranilin entsprechend, eine der beiden folgenden Formeln zukommen:



Bei Gelegenheit einiger Versuche, die wir angestellt haben, um Aufschluss über die relative Stellung des Chloratoms in diesem Körper zu erhalten, sind wir zu einem Derivat des Isatins gelangt, dessen Entstehung aus einem Chinolinderivat nicht ohne Interesse sein dürfte.

Vor einiger Zeit haben Claus und Glyckherr²⁾ gezeigt, dass bei der Oxydation des Chinolinbenzylchlorids mit Kaliumpermanganat unter Spaltung des Pyridinringes Benzylformyl-*o*-amidobenzoësäure

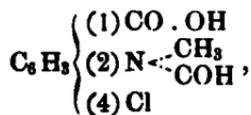


¹⁾ Diese Berichte XVII, 926.

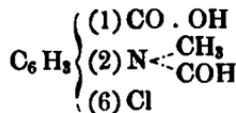
²⁾ Diese Berichte XVI, 1283.

gebildet wird; durch Ausdehnung dieser interessanten Reaktion auf die Halogenalkyladditionsprodukte des *m*-Chlorchinolins schien es möglich Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage nach der Constitution dieses Körpers zu gewinnen; unsere in dieser Richtung angestellten Versuche sind jedoch noch nicht vollständig zum Abschluss gelangt.

Die Oxydation des *m*-Chlorchinolinmethylchlorids muss, wenn sie in der gleichen Weise, wie beim Chinolinbenzylchlorid verläuft (was auch wirklich der Fall ist), zwei verschiedene Verbindungen liefern, je nachdem das Chlor im *m*-Chlorchinolin an der Stelle 2' oder 4' steht; in dem einen Falle muss die Oxydation das Methylformyl-derivat einer *p*-Chlor-*o*-amidobenzoëssäure



im andern Falle das einer *o*-Chlor-*o*-amidobenzoëssäure



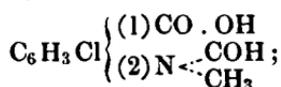
ergeben. Am einfachsten würde sich die Constitution einer solchen Verbindung durch Ueberführung in *p*- oder *o*-Chlorbenzoëssäure, also durch Ersetzung der substituirten Amidgruppe durch Wasserstoff feststellen lassen; alle in diesem Sinne angestellten Versuche waren jedoch ohne Ergebniss, weil die aus dem Oxydationsprodukte erhaltene Methyl-*o*-amidochlorbenzoëssäure sich sehr leicht in Chlormethylanilin und Kohlensäure spaltet. Zur Entscheidung der Constitution unserer Verbindung sind wir daher auf den umständlicheren Weg der Synthese der para- oder ortho- Chlormethyl-*o*-amidobenzoëssäure angewiesen.

Das *m*-Chlorchinolinmethylchlorid, welches zur Oxydation verwandt wurde, haben wir durch Digeriren einer wässrigen Lösung von reinem, krystallisirtem *m*-Chlorchinolinmethyljodid mit frisch gefälltem Chlorsilber, das in geringem Ueberschuss zugesetzt wurde, dargestellt. Die aus 10 g des Jodids gewonnene Lösung von Chlorchinolinmethylchlorid wurde auf etwa 1 L verdünnt und nach und nach mit einer kalten verdünnten wässrigen Lösung von 18 g Kaliumpermanganat versetzt; dabei machte sich ein starker, unangenehmer Geruch bemerkbar. Die nach Beendigung der Oxydation von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte dunkelgelb gefärbte, neutral oder schwach sauer reagirende Lösung, wird mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Nach 12 stündigem Stehen in der Kälte scheidet sich eine aus mehr oder weniger deutlich ausge-

bildeten Nadeln bestehende, röthlich gefärbte Krystallmasse ab, die aus einem Gemenge eines farblosen Körpers und einer rothen Substanz besteht.

Zur Trennung beider behandelt man die Krystalle mit einer kalten Lösung von Natriumcarbonat, welche die farblose Verbindung leicht löst, während der grösste Theil des rothen Körpers ungelöst hinterbleibt; um die Lösung von letzterem vollständig zu befreien, schüttelt man sie mit kleinen Mengen Chloroform so lange aus, bis dieses farblos bleibt, filtrirt die Lösung durch ein nasses Filter, fügt verdünnte Salzsäure hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht und krystallisirt denselben unter Anwendung frisch geglühter Thierkohle aus Alkohol um. Der so erhaltene Körper ist die

Methylformyl-*o*-amidochlorbenzoësäure



dieselbe krystallisirt in feinen weissen Blättchen oder Nadeln, die bei 195° zu erweichen beginnen und bei 201—202° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist in heissem Alkohol, sowie in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien leicht, in kaltem Alkohol bedeutend weniger löslich; in Aether und in Chloroform löst sie sich schwer, von Wasser wird sie auch in der Siedehitze nur in geringer Menge aufgenommen.

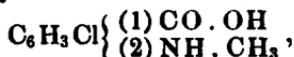
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C ₉	50.58	50.69 pCt.
H ₈	3.75	3.57 »
N	6.58	6.46 »
Cl	16.61	16.58 »
O ₃	22.48	
	100.00	

Wird die Formylverbindung mit wenig, stark verdünnter Salzsäure gekocht, so entsteht unter Abspaltung von Ameisensäure Methylamidochlorbenzoësäure. Bei Anwendung von concentrirter Salzsäure zerfällt die Verbindung schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade in Kohlensäure und *m*-Chlormonomethylanilin. Das salzsaure Salz dieser Base, C₆H₄ClNHCH₃, HCl, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure, in der es schwerer als in Wasser löslich ist, in grossen, durchsichtigen, vierseitigen Tafeln, oder bei rascher Krystallisation in kleinen, weissen, sternförmig vereinigten Nadeln, welche bei 164° ohne Zersetzung schmelzen und beim Behandeln mit Wasser unter Abscheidung

der freien Base zerfallen. Die letztere bildet ein farbloses Oel, das in der Nähe von 240° siedet.

Die Methyl-*o*-amidochlorbenzoësäure,

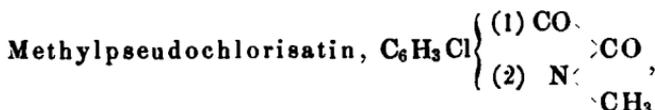


lässt sich aus der Formylverbindung am leichtesten durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge gewinnen; sie ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, dem sie eine starke, bläuliche Fluorescenz ertheilt und krystallisirt in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 178°; ihre Alkalisalze werden von Wasser und Alkohol leicht aufgenommen.

Die Analyse der Verbindung ergab:

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClNO}_2$		Gefunden
C	51.74	51.79 pCt.
H	4.32	4.52 »

Die oben erwähnte rothe Substanz, welche beim Auflösen der Formylverbindung hinterbleibt und deren Menge sich durch Ausschütteln der rothgelb gefärbten Mutterlaugen mit Chloroform vermehren lässt, wird zur Reinigung zunächst in Chloroform gelöst; das Filtrat versetzt man mit Wasser, destillirt das Chloroform ab und löst den Rückstand in einer grössern Menge siedenden Wassers, aus dem sich der Körper beim Erkalten in rothen Nadeln abscheidet; Thierkohle entzieht ihn beim Kochen der wässerigen Lösung. Seinem Verhalten, seiner Entstehung, sowie den Ergebnissen der Analyse zu Folge, hat man den Körper als



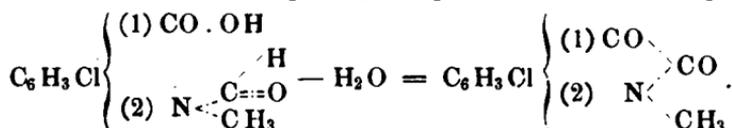
zu betrachten. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser, sowie in Alkohol und Aether; von Chloroform wird sie sehr leicht aufgenommen. Aus heisser wässriger Lösung krystallisirt sie in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln von hochrother Farbe, welche viel äussere Aehnlichkeit mit Alizarin haben. Das Methylpseudochlorisatin schmilzt bei 191° und ist unzersetzt flüchtig; es sublimirt, wenn auch schwierig, in feinen rothen Nadeln. Mit Steinkohlentheerbenzol und concentrirter Schwefelsäure behandelt, liefert es ein in Aether mit kornblumenblauer Farbe lösliches Indophenin. Die Färbung geht jedoch rasch in ein schmutziges Violett über.

In einer kalten Lösung der kohlen-sauren Alkalien ist das Methylpseudochlorisatin fast unlöslich, in verdünntem Ammoniak löst es sich schwer, in den ätzenden Alkalien leicht mit hellgelber Farbe, während seine sonstigen Lösungen rothgelb gefärbt sind. Die Verbindung besitzt

nur schwach saure Eigenschaften und wird aus ihrer Lösung in Barytwasser schon durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C ₉	55.24	55.29 pCt.
H ₆	3.07	3.33 »
N	7.19	7.10 »
Cl	18.13	18.12 »
O ₂	16.37	— »
	<hr/> 100.00.	

Die Frage, in welcher Weise die Bildung des Methylpseudochlorisatins aus *m*-Chlorchinolinmethylchlorid erfolgt, namentlich ob der Körper direkt aus dem Chinolinderivat oder aus einem zuvor entstandenen Zwischenprodukt hervorgeht, haben wir bis jetzt noch nicht entscheiden können. Am nächsten liegt wohl die Vermuthung, das Methylpseudochlorisatin entstehe aus der Methylformyl-*o*-amidochlorbenzoesäure durch Wasserabspaltung entsprechend der Gleichung:



Alle Versuche, eine solche Condensation zu bewerkstelligen, haben jedoch bisher zu keinem Resultate geführt.

85. L. Dulk: Ueber Gravitation und Atomgewicht.

(Eingegangen am 20. Februar.)

Da wir mit den Atomgewichten die kleinsten, unzerlegbaren Bestandtheile der Massen bezeichnen, ist der Schluss gerechtfertigt, dass die Atome selbst im Verhältniss ihres Atomgewichtes dem Newtonschen Gesetze folgen.

Da ferner die Gravitation nur abhängig ist von dem Produkt der aufeinander wirkenden Massen und dem Quadrate der Entfernung derselben von einander, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit aber dieser Kraft als unendlich gross angenommen wird — müssen wir, soweit unsere Kenntniss reicht, ausschliesslich die Atome als Erzeuger und zugleich auch als Empfänger der Gravitationskraft betrachten.

Die Gravitation ist also, soweit bekannt, ausschliesslich eine Eigenschaft der Atome, und zugleich die einzige Eigenschaft derselben,