

Auch diese Ergebnisse sind unvereinbar mit denen Engelbrecht's, welcher bei der Reduction der oben erwähnten Chlornitrotoluole zwei Chlortoluidine vom Schmelzpunkt  $28^{\circ}$  ( $\alpha$ ) und  $18^{\circ}$  ( $\beta$ ) erhielt, welchen Acetverbindungen von den Schmelzpunkten  $139-140^{\circ}$  ( $\alpha$ ) und  $130-131^{\circ}$  ( $\beta$ ) angehören.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

**516. L. Gattermann und A. Kaiser: Zur Constitutionsfrage der von meta-substituirten Aminen sich ableitenden Chinolinderivate.**

(Eingegangen am 12. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während über die Constitution der von ortho- und para-substituirten Aminen derivirenden Chinolinderivate, natürlich abgesehen von der Frage nach der Natur des Benzol- resp. Pyridinkernes selbst, kein Zweifel herrscht, ist man noch im Unklaren darüber, ob bei meta-substituirten Aminen die Condensation sich nach der zwischen beiden Substituenten befindlichen, zu jedem also in der Orthostellung stehenden Methingruppe hin richtet, oder ob bei derselben das zur Amidogruppe in der zweiten Orthostellung, zum anderen Substituenten jedoch in der Parastellung befindliche Kohlenstoffatom in Angriff gezogen wird. Ein Weg, auf dem diese Frage zu entscheiden war, lag nahe. Man legt eins der beiden fraglichen Kohlenstoffatome durch eine nach erfolgter Condensation wieder entfernbare Gruppe oder ein Atom fest und zwingt so die Condensation nach dem noch freigebliebenen Kohlenstoffatom von bekannter Lage hin. Man beseitigt dann wieder jene Hilfsgruppe oder jenes Atom und erhält so ein von einem metasubstituirten Amin sich ableitendes Chinolinderivat von bekannter Constitution, dessen Vergleichung mit dem aus dem nur *m*-substituirten Amin sich ableitenden dann entscheidet, welche Constitution das letztere besitzt. Wir stellten uns diese Aufgabe für das *m*-Toluchinolin, da damit auch zugleich die Frage für die aus diesem durch Oxydation zu erhaltende Chinolincarbonensäure, und durch diese wieder für das *m*-Cyanchinolin und die *m*-Chinolinsulfosäure entschieden wird. Da es wahrscheinlich gemacht ist, dass die Condensation auf die erstbeschriebene Weise verläuft, so wandten wir ein Metatoluidin an, welches das zur Amidogruppe in der Ortho, zur Methylgruppe in der Para-Stellung befind-

liche Wasserstoffatom durch ein Chloratom ersetzt enthält. Die Darstellung der in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Körper haben wir gerade zu diesem Zwecke unternommen. Wenn uns die Lösung unserer Aufgabe auch noch nicht vollständig gelungen ist, so veröffentlichen wir trotzdem unsere bisherigen Resultate, um uns eine ungestörte Fortführung der Arbeit zu sichern.

Zur Condensation erhitzen wir 9 g des oben beschriebenen Chlortoluidins mit 5 g Nitrobenzol, 16 g Glycerin und 15 g concentrirter Schwefelsäure 6 Stunden lang bis zum schwachen Sieden. Nachdem dann aus dem sauren Reaktionsgemisch das unangegriffene Nitrobenzol durch Wasserdampf entfernt war, machten wir die Flüssigkeit alkalisch und trieben das Chlortoluchinolin mit Wasserdampf über. Vom ersten Tropfen an condensirte sich dasselbe im Kühlrohr zu farblosen Krystallnadeln, während nicht die geringste Menge Chinolins trotz der Anwendung von Nitrobenzol beobachtet wurde. Durch Abfiltriren der Krystalle und Ausäthern der wässrigen Mutterlaugen erhielten wir so 7 g reines Chlortoluchinolin.

Eine Analyse ergab:

Berechnet für $C_{10}H_8NCl$		Gefunden	0.2611 g gaben bei 23° C. und 753 mm Barometerstand 18.6 ccm Stickstoff.
N	7.89	7.95 pCt.	

In Aether, Alkohol und Benzol ist dasselbe leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten des Lösungsmittels in farblosen Nadeln. Aus Wasser erhält man es in schönen Nadeln, welche bei 49° schmelzen. Der Geruch der Base ist dem des Chinolins sehr ähnlich. Die einfachen Salze sind zu leicht löslich, als dass sie zur Charakterisirung der Base dienen könnten, wohl aber zeichnen sich die Doppelsalze durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus.

Das Quecksilberdoppelsalz, welches auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu dem salzsauren Salz sofort ausfällt, krystallisirt aus Wasser in prächtigen breiten Nadeln oder Tafeln. Eine Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:

Berechnet für $C_{10}H_8NCl, HCl; Hg Cl_2$		Gefunden	0.4472 g gaben 0.2142 g Quecksilbersulfid.
Hg	41.24	41.29 pCt.	

Das Pyrochromat, durch Zusatz von Kaliumpyrochromat zu dem schwefelsauren Salz dargestellt, krystallisirt aus Wasser in orangefarbenen Nadeln, welche am Lichte bald eine schmutzigebraune Farbe annehmen.

Das Platindoppelsalz bildet in Wasser schwer lösliche gelbbraune Tafeln oder breite Nadeln, deren Analyse ergab:

Berechnet für $(C_{10}H_8NCl, HCl)_2PtCl_4$		Gefunden	0.4346 g hinterliessen nach dem Glühen 0.110 g Platin.
Pt	25.42	25.31 pCt.	

Das Pikrat krystallisirt aus verdünnter alkoholischer Lösung in Form von grossen bräunlichgelben Tafeln, die nach dem Abfiltriren in Folge molekularer Veränderung trübe werden. Manchmal bilden sich auch gelbe Nadeln, welche sich ebenfalls, zuweilen schon innerhalb der Mutterlauge, umlagern. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $172^{\circ}$ .

Zur Entfernung des Chlors erhitzen wir dann nach dem Vorgange von Baeyer unsere Base mit dem 25fachen Gewichte Jodwasserstoff-Eisessig 8 Stunden auf  $250^{\circ}$ . Das Reaktionsprodukt wurde nach der Entfernung des Jodes alkalisch gemacht und mit Wasserdampf behandelt, wobei ein schwach gelblich gefärbtes Oel überging, welches in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen war. Behufs Vergleichung desselben mit dem Skraup'schen *m*-Toluchinolin führten wir dasselbe in das schwerlösliche Pikrat über. Dasselbe schmilzt bei  $208-209^{\circ}$ , während Skraup  $206^{\circ}$  (uncorrig.) angiebt, ist jedoch nicht so unlöslich in Alkohol wie das von Skraup beschriebene und lässt sich in glänzenden, intensiv gelben Nadeln erhalten. Auch ein in schönen orangegelben Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz, wie Skraup es für das *m*-Toluchinolin beschreibt, haben wir aus dem Oel darstellen können; da alle diese Derivate jedoch noch eine genaue Untersuchung erfordern, so enthalten wir uns vor der Hand noch einer bestimmten Ansicht über die Identität resp. Nichtidentität und hoffen hierüber bald genaue Angaben machen zu können.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

### 517. L. Gattermann und E. Wrampelmeyer: Ueber *p*- und *m*-Phenylcyanat.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Analogie der von Hentschel in diesen Berichten XVII, 1284 veröffentlichten Darstellungsmethode des Phenylcyanats stand zu erwarten, dass bei der Einwirkung des Phosgens auf die salzsauren Salze von Diaminen Phenylcyanate entstehen; eine Annahme, die unsere Versuche durchaus bestätigten. Leitet man über salzsaures *p*-Phenylendiamin, welches in einem Paraffinbade auf  $200-250^{\circ}$  erhitzt wird, einen kräftigen Strom Phosgengas, so setzen sich nach kurzer Zeit an den kälteren Theilen des Apparates farblose Nadeln