

Baeyer ¹⁾ erhielt durch Erhitzen von Acrolëinammoniak β -Methylpyridin. Acrolëinammoniak ist bekanntlich eine Doppelverbindung von Acrolëinammoniak mit Acrolëin. Aldehydcollidin gewinnt man mit grosser Leichtigkeit durch Einwirkung von Aldehyd auf Aldehydammoniak. Bei dieser Reaction muss man annehmen, dass der Aldehyd durch Wasserabspaltung zunächst in Crotonaldehyd übergeht, der alsdann auf den Aldehydammoniak einwirkt. Nun ist aber, wie aus den vorstehenden Versuchen hervorgeht, das Aldehydcollidin als α -Methyl- β' -Aethylpyridin aufzufassen. Demnach tritt in der Pyridinreihe das umgekehrte Verhältniss ein; die höhere Alkylgruppe nimmt die α -, die niedere die β' -Stellung ein, wie dies die folgende Uebersicht veranschaulicht:

| Pyridinreihe. | Chinolinreihe. |
|--|--|
| β -Methylpyridin. | α -Methylchinolin. |
| α -Methyl- β' -Aethylpyridin. | α -Aethyl- β -Methylchinolin. |
| | α -Normalpropyl- β -Aethylchinolin. |
| | α -Isobutyl- β -Isopropylchinolin. |

Ob die nach der obigen Reaction noch darzustellenden höheren Homologen des Pyridins eine dem entsprechende Constitution zeigen werden, müssen spätere Versuche entscheiden.

49. L. Rügheimer und C. G. Schramm: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin und äthylmalonsaures *o*-Toluidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Wir haben über einen Theil unserer Arbeiten, veranlasst durch den Umstand, dass dieselben auf längere Zeit unterbrochen werden mussten, bereits früher kurz berichtet²⁾, ehe diese Untersuchungen noch vollständig zum Abschluss gediehen waren. Indem wir auf unsere damaligen Mittheilungen verweisen, gestatten wir uns heute, dieselben im Nachfolgenden zu ergänzen.

¹⁾ Baeyer, Annalen 155, 283.

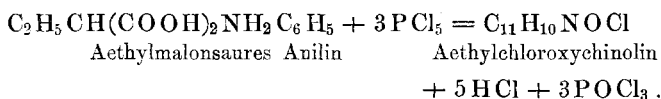
²⁾ Diese Berichte XX, 1235.

α -Chlor- β -äthyl- γ -oxychinolin, $C_6H_4 \cdot C_3N \cdot Cl \cdot C_2H_5 \cdot OH$.

Die Darstellung des äthylmalonsauren Anilins geschah durch Zusammenreiben von 1 Mol. Aethylmalonsäure und 1 Mol. Anilin in alkoholfreiem Aether. Nachdem Salzbildung stattgefunden hatte, liessen wir den Aether verdunsten und trockneten das Zurückbleibende im Vacuum über Schwefelsäure.

Je 5 g dieses Salzes wurden in einem durch Chlorcalciumrohr verschliessbaren Kolben mit 50 g trockenem Benzol überschichtet und sodann nach und nach mit 14 g Phosphorpentachlorid versetzt.

Diese Mengen entsprechen der Gleichung:



Auch wenn man 1 Mol. Phosphorpentachlorid mehr anwendet, erhält man das gleiche Chinolinderivat, wenn auch in etwas geringerer Ausbeute.

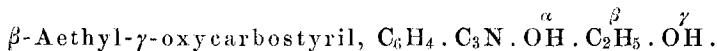
War die Einwirkung, so weit sie bei gew. Temperatur stattfand, nach mehrstündigem Stehen beendet, so wurde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung zu Ende war. Es hinterblieb eine gelbgefärbte Flüssigkeit. Dieselbe wurde vom Benzol durch Destillation aus dem Wasserbade befreit und zur Zersetzung der Chloride des Phosphors in Wasser eingetragen. Sodann machten wir mit kohlen-saurem Natron alkalisch und concentrirten die Flüssigkeit durch Destillation. Dabei ging ausser etwas noch vorhandenem Benzol eine kleine Menge eines öligen, später krystallinisch erstarrenden Körpers über, den wir nicht weiter untersucht haben. Meist tritt bei dieser Destillation der Geruch nach Isonitrilen auf.

Die alkalische Lösung im Destillationsgefäss enthält das Aethylchloroxychinolin, während ein anderer in kohlen-saurem Natron unlöslicher Körper, auf welchen wir unten zurückkommen werden, als gelbbraune, schmierige Masse zurückbleibt. Filtrirt man nach dem Erkalten, so fällt aus dem Filtrat auf Zusatz von Salzsäure das genannte Chinolinderivat in farblosen Flocken aus. Die Ausbeute ist gering. Durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, schmolz dasselbe bei 248° unter Braunfärbung und ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

| | |
|-----------------------------|------------|
| Ber. für $C_{11}H_{10}NOCl$ | Gefunden |
| C 63.64 | 63.38 pCt. |
| H 4.82 | 4.93 » |

Das α -Chlor- β -äthyl- γ -oxychinolin ist in Alkohol sehr leicht löslich. Es verhält sich wie eine Säure, denn es ist leicht löslich in kohlen-

saurem Natron, besitzt indess auch sehr schwach basische Eigenschaften. Concentrirte Salzsäure nimmt es auf, lässt es jedoch auf Wasserzusatz wieder fallen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.



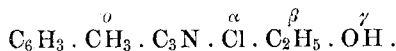
Wie das α -Chlorchinolin leicht in Carbostryl übergeführt werden kann¹⁾, so auch das α -Chlor- β -äthyl- γ -oxychinolin in β -Aethyl- γ -oxycarbostryl. Wir erhitzen zu dem Behufe den gechlorten Körper $5\frac{1}{2}$ Stunden mit verdünnter Salzsäure auf 165^0 . Das Product, welches sich beim Erkalten zum Theil in nadelförmigen Krystallen abgeschieden hatte, wurde abfiltrirt, zur Reinigung in kohlensaurem Natron gelöst und aus der filtrirten alkalischen Lösung durch Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt. Nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen lösten wir in wenig Eisessig und liessen das Lösungsmittel über Kalk im Exsiccator verdunsten. Dabei krystallisirte der Körper in gut ausgebildeten, stark glänzenden Säulen, die aber beim Liegen an der Luft ihren Glanz vollständig verloren.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

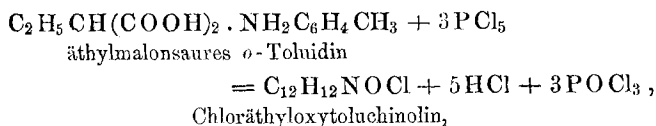
| Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$ | Gefunden |
|-----------------------------|------------|
| C 69.84 | 69.69 pCt. |
| H 5.82 | 6.16 » |

Das β -Aethyl- γ -oxycarbostryl ist in Alkohol, Aceton und Eisessig sehr leicht löslich. Seine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgelbe, schwach in's Röthliche spielende Färbung.

α -Chlor- β -äthyl- γ -oxy-*o*-toluchinolin,



Behandelt man je 5 g wie äthylmalonsaures Anilin bereitetes äthylmalonsaures *o*-Toluidin in der für das Anilinsalz angegebenen Weise mit 13 g Phosphorpentachlorid, entsprechend der Gleichung



so beobachtet man auch ganz dieselben Erscheinungen. Man erhält das α -Chlor- β -äthyl- γ -oxy-*o*-toluchinolin als in kohlensaurem Natron löslichen Körper neben einem anderen darin unlöslichen, welcher, wie das entsprechende aus dem Anilinsalz entstehende Product, nach der

¹⁾ Friedländer und Ostermaier, diese Ber. XV, 335.

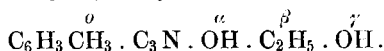
Destillation mit überschüssigem kohlen saurem Natron als schmierige Masse bleibt. Die Ausbeute an dem Chinolinabkömmling ist auch hier gering.

Das α -Chlor- β -äthyl- γ -oxy-*o*-toluchinolin krystallisirt aus Alkohol, in dem es sehr leicht löslich ist, in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 225—225.5⁰.

Analyse:

| Ber. für C ₁₂ H ₁₂ NOCl | Gefunden |
|---|------------|
| C 65.04 | 64.85 pCt. |
| H 5.42 | 5.83 » |

β -Aethyl- γ -oxy-*o*-tolucarbostyryl,



Erhitzt man α -Chlor- β -äthyl- γ -oxy-*o*-toluchinolin mit verdünnter Salzsäure 4 Stunden lang auf 165⁰, so erhält man das Carbostyryl in Form schwach roth gefärbter Nadeln. Es ist in Eisessig und in Aceton leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in farblosen Nadeln. Der Körper schmilzt bei 217.5—220⁰ unter Braunfärbung. In unserer früheren Mittheilung ist der Schmelzpunkt irrthümlicherweise als bei 222—223.5⁰ liegend angegeben. Uebergießt man den Körper mit einer kleinen Menge einer wässerigen Lösung von Eisenchlorid, so tritt keine Veränderung ein, offenbar weil er ganz unlöslich in Wasser ist, denn versetzt man noch mit einigen Tropfen Alkohol, so erhält man eine gelbe, sehr rasch in's Gelbrothe übergehende Färbung.

Analyse:

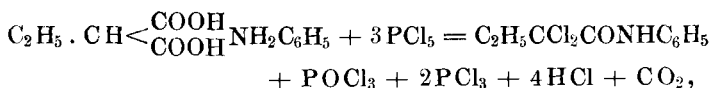
| Ber. für C ₁₂ H ₁₃ NO ₂ | Gefunden |
|--|------------|
| C 70.94 | 70.91 pCt. |
| H 6.40 | 6.69 » |

α -Chloroxybutyranilid-Phenylcarbylamin, C₁₇H₁₇N₂O₂Cl.

Wie oben erwähnt wurde, bleibt beim Behandeln des Productes der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin mit kohlen saurem Natron ein Körper in öligem Zustand zurück. Trennt man denselben durch Filtration durch ein benetztes Filter, löst ihn in Alkohol und versetzt die alkoholische Lösung mit Wasser, so scheidet er sich in Form eines Oeles ab, das nach und nach erstarrt. Er kann durch Krystallisation aus heissem Alkohol oder besser aus heissem Lignoïn vollständig gereinigt werden. Er bildet bei 101.5 bis 104.5⁰ schmelzende Nadeln und besitzt, wie nachfolgende Analyse zeigt, die Zusammensetzung C₁₇H₁₇N₂O₂Cl.

| Ber. für C ₁₇ H ₁₇ N ₂ O ₂ Cl | Gefunden |
|---|------------|
| C 64.47 | 64.91 pCt. |
| H 5.37 | 5.50 » |
| N 8.85 | 9.16 » |
| Cl 11.19 | 11.29 » |

Rügheimer und R. Hoffmann¹⁾ hatten gefunden, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die malonsauren Salze von Anilin und den isomeren Toluidinen neben dem Process der Bildung von Chinolinabkömmlingen derjenige der Entstehung von Dichloracetanilid resp. Dichloracetolliden vor sich geht. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin ein analoger Verlauf zur Bildung von α -Dichlorbutyranilid im Sinne der Gleichung

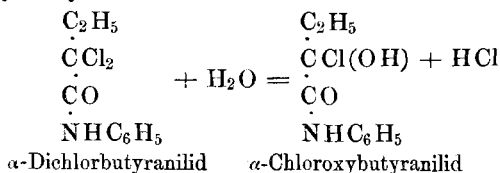


Veranlassung giebt und dass das α -Dichlorbutyranilid die Mutter-substanz des in Rede stehenden Körpers C₁₇H₁₇N₂O₂Cl sei.

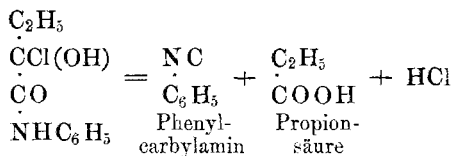
Wir konnten in der That aus den Producten der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin Dichlorbutyranilid isoliren und nachweisen, dass es bei längerem Kochen mit kohlen-saurem Natron in den fraglichen Körper übergeht.

Erwägt man nun, dass beim Behandeln der Einwirkungsproducte von Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin und auf äthylmalonsaures *o*-Toluidin mit kohlen-saurem Natron meist das Auftreten von Isonitrilen beobachtet wurde und dass auch bei der Zersetzung von α -Dichlorbutyranilid mit kohlen-saurem Natron deutlich Carbyl-aminigeruch wahrgenommen werden konnte, so kommt man zu dem Schluss, dass der Körper C₁₇H₁₇N₂O₂Cl wohl ein Additionsproduct von α -Chloroxybutyranilid, C₂H₅CCl(OH)CONHC₆H₅, und Phenyl-carbylamin, C₆H₅NC sei. Einem solchen Additionsproduct würde die Formel C₁₇H₁₇N₂O₂Cl zukommen, und sowohl die Bildung von α -Chloroxybutyranilid als die von Phenylcarbylamin aus α -Dichlorbutyranilid ist leicht erklärlich.

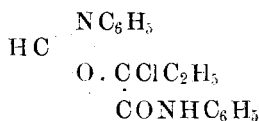
α -Chloroxybutyranilid ist wohl das erste Product der Einwirkung von kohlen-saurem Natron auf α -Dichlorbutyranilid und sodann bildet sich Phenylcarbylamin.



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2978, 2979.



Was die Verkettung der Moleküle der beiden genannten Körper betrifft, so ist wohl die Annahme die nächstliegende, dass dieselbe einerseits durch den Sauerstoff der Hydroxylgruppe und andererseits durch das zu Additionen sehr geneigte Kohlenstoffatom der Isocyan-Gruppe bewirkt werde. Man gelangt sonach für den Körper $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ zu folgender Constitutionsformel:



Danach gehört er zur Klasse der von Pinner und Fr. Klein entdeckten Imidoäther und zwar speciell zu den Formimidoäthern.

Das α -Chloroxybutyranilid-Phenylcarbylamin, wie wir den Körper nennen wollen, ist sehr leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Ligroin. Es ist gegen Säuren ziemlich beständig; bei dreistündigem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf $170-180^\circ$ wird es nicht verändert. Dagegen zersetzt es sich beim Kochen mit concentrirter wässriger Kalilauge unter Bildung von Phenylcarbylamin.

α -Dichlorbutyranilid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CCl}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5$.

Zur Isolirung dieses Körpers benutzt man am besten die Eigenschaft desselben, kohlen-sauren Alkalien gegenüber sich wie eine Säure zu verhalten. Das von Benzol befreite Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin wird in Wasser eingetragen und, nachdem die Chloride des Phosphors sich zersetzt haben, die Lösung mit kohlen-saurem Natron alkalisch gemacht. Man dampft nun vorsichtig auf dem Wasserbade etwas ein und filtrirt nach dem Erkalten. Das alkalische Filtrat enthält neben Chloräthyl-oxychinolin α -Dichlorbutyranilid, welche beide durch Ansäuern mit Salzsäure ausgefällt werden. Zur Trennung wird das Gemenge mit concentrirter Salzsäure behandelt. Man lässt dasselbe unter häufigem Umschütteln mit etwas concentrirter Salzsäure einen Tag stehen, entfernt sodann die Säure, ersetzt sie durch neue und lässt wieder längere Zeit stehen und wiederholt diese Procedur noch mehrere Male. Dabei entzieht die concentrirte Salzsäure dem Gemisch das α -Chlor- β -äthyl- γ -Oxychinolin vollständig und lässt das α -Dichlorbutyranilid zurück. Zur vollständigen Reinigung des letzteren hat man nur noch nöthig,

es schliesslich durch Abwaschen mit Wasser von Salzsäure zu befreien, sodann in kohlen-saurem Natron zu lösen, die alkalische Lösung, falls etwas ungelöst bleibt, zu filtriren, und mit Salzsäure zu übersättigen. Das α -Dichlorbutyranilid fällt als farbloser Niederschlag und ist nach dem Abwaschen mit Wasser und Trocknen rein.

Analyse:

| Ber. für $C_{10}H_{11}NOCl_2$ | | Gefunden | |
|-------------------------------|-------|----------|------|
| C | 51.76 | 51.73 | pCt. |
| H | 4.74 | 4.92 | » |

In unserer ersten Mittheilung haben wir den Schmelzpunkt dieses Körpers zu $185-189.5^{\circ}$ angegeben, haben aber damals darauf hingewiesen, dass wir ihn noch nicht rein in Händen hatten. In reinem Zustand schmilzt er bei $199-200^{\circ}$. Ein geeignetes Krystallisationsmittel für denselben zu finden, gelang uns nicht.

Wie oben auseinander gesetzt wurde, ist das Auftreten von α -Chloroxybutyranilid-Phenylcarbylamin auf das Vorhandensein von α -Dichlorbutyranilid unter den Producten der Reaction von Phosphor-pentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin zurückzuführen. In der That gelingt der Nachweis sehr leicht, dass α -Dichlorbutyranilid durch kohlen-saures Natron in α -Chloroxybutyranilid-Phenylcarbylamin übergeführt wird. Wir stellten zu dem Behufe eine Lösung von α -Dichlorbutyranilid in kohlen-saurem Natron her und concentrirten dieselbe durch Destillation. Nachdem wir bis auf einen kleinen Rest abdestillirt hatten, gossen wir das Destillat in das Destillationsgefäss zurück und destillirten von Neuem und wiederholten diese Operation mehrere Male. Nach einiger Zeit trat deutlicher Isonitrilgeruch auf und zugleich begann im Destillationsgefäss die Abscheidung eines festen Körpers, der sich nach und nach vermehrte. Durch Filtration getrennt und aus Ligoïn umkrystallisirt, zeigte er den Schmp. 102 bis 104.5° , also den Schmelzpunkt von α -Chloroxybutyranilid-Phenylcarbylamin.

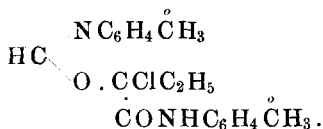
α -Chloroxybutyr-*o*-toluid-*o*-Tolylcarbylamin, $C_{19}H_{21}N_2O_2Cl$, erhält man beim Zersetzen der Producte der Reaction von Phosphor-pentachlorid auf äthylmalonsaures *o*-Toluidin mit kohlen-saurem Natron neben α -Chlor- β -äthyl- γ -oxy-*o*-toluchinolin. Es kann wie der entsprechende Körper in der Anilinreihe isolirt und auch wie dieser durch Krystallisation aus Ligoïn oder Alkohol gereinigt werden. Der Körper schmilzt bei $105-107^{\circ}$.

Analyse:

| Ber. für $C_{19}H_{21}N_2O_2Cl$ | | Gefunden | |
|---------------------------------|-------|----------|------------|
| C | 66.20 | 66.39 | 66.35 pCt. |
| H | 6.10 | 6.70 | 6.08 » |
| N | 8.13 | 8.04 | — » |

Das α -Chloroxybutyr-*o*-toluid-*o*-Tolylcarbylamin gleicht dem α -Chloroxybutyranilid-Phenylcarbylamin vollständig. Es ist wie dieses in Alkohol leicht, in Ligroin schwieriger löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in Nadeln. Bei längerem Kochen mit Salzsäure am Rückflusskühler, beim Erhitzen mit 90procentiger Essigsäure auf 130° wird es nicht oder doch nur zum sehr kleinen Theil verändert. Nach dem Erhitzen mit kohlensaurem Natron auf 130° im geschlossenen Rohr gewahrte man zwar deutlichen Isonitrlgeruch, aber weitaus der grösste Theil war unverändert geblieben. In stärkerem Grade tritt der Carbylamingeruch beim Kochen des Körpers mit concentrirter wässriger Kalilauge auf.

Auf Grund der oben angestellten Betrachtungen über die Constitution des α -Chloroxybutyranilid-Phenylcarbylamins geben wir dem in Rede stehenden Körper die Constitutionsformel



Es kann nicht zweifelhaft sein, dass die Muttersubstanz desselben α -Dichlorbutyr-*o*-toluid ist, welches sich bei der Einwirkung von Phosphonpentachlorid auf äthylmalonsaures *o*-Toluidin bildet.

Der Eine von uns ¹⁾ hat nachgewiesen, dass beim Behandeln von saurem malonsaurem Anilin mit Phosphonpentachlorid Dichloracetanilid, $\text{CCl}_2\text{HCONHC}_6\text{H}_5$, entsteht, sowie in Gemeinschaft mit Hoffmann ²⁾, dass auf demselben Wege aus den malonsauren Salzen der drei isomeren Toluidine Dichloracettoluide, $\text{CCl}_2\text{HCONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, erhalten werden. Aus dem Obigen geht hervor, dass auch äthylmalonsaures Anilin und *o*-Toluidin die analoge Umwandlung in α -Dichlorbutyranilid, resp. α -Dichlorbutyrotoluid erleiden. Ferner hat Cech ³⁾ gezeigt, dass Dichloracetanilid und Dichloracet-*p*-toluid durch Alkalien unter Bildung von Isonitrilen zersetzt werden; Rügheimer und Hoffmann konnten die gleiche Reaction beim Dichloracet-*m*-toluid und Dichlor-*o*-toluid beobachten; auch α -Dichlorbutyranilid und α -Dichlorbutyr-*o*-toluid, also Amide, welche sich von gechlorten Säuren mit längerer Kohlenstoffkette ableiten, liefern beim Behandeln mit Alkalien in letzter Linie Isonitrile. Man darf daher wohl schliessen, dass, wenigstens in der aromatischen Reihe, allgemein die sauren

¹⁾ Rügheimer, diese Berichte XVIII, 2978.

²⁾ Rügheimer und Hoffmann, diese Berichte XVIII, 2979.

³⁾ Cech, diese Berichte IX, 339; X, 879.

malonsauren und alkylmalonsauren Salze von Aminbasen beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid Amide der Form $X.NHCOCl_2.Y$ liefern werden und dass diese befähigt sein werden, unter dem Einfluss von Alkalien in Isonitrile überzugehen. Dass die gleichen Reactionen auch in der Fettreihe stattfanden, ist sehr wahrscheinlich.

Kiel, im Januar 1888.

50. Carl Friedheim: Zur Frage der Existenz des v. d. Pfordten'schen Ag_4O und über die Einwirkung des $KMnO_4$ auf Silber.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Im Anschluss an meine im Juli v. J. ¹⁾ mitgetheilte Notiz: »Ist v. d. Pfordten's Ag_4O eine chemische Verbindung« giebt Herr v. d. Pfordten jetzt ²⁾ eine zweite Mittheilung »Ueber die niedrigste Verbindungsstufe des Silbers«, welche lediglich eine Kritik meiner früher geäußerten Ansichten enthält.

Meine Entgegnung auf seine Einwände — die Ausführlichkeit der folgenden Mittheilung ist durch den Wunsch, von meiner Seite die Polemik mit derselben zu beschliessen, veranlasst — beginne ich mit der Wiedergabe der am Schlusse meiner vorigen Arbeit ausgesprochenen Ansicht, welche dahinging, dass das Ag_4O v. d. Pfordten's nur mit mehr oder weniger Silberoxyd oder organischer Substanz verunreinigtes fein vertheiltes Silber sei. — Wenn nun Hr. v. d. Pfordten aus seiner jetzigen Arbeit das Resumé zieht, »dass er es durch dieselbe als bewiesen erachte, dass der fragliche Körper nicht metallisches Silber ist«, so beweist er, statt seine in der ersten Arbeit aufgestellte Behauptung, dass der fragliche Körper Silberoxydul von der Zusammensetzung Ag_4O sei, zu bekräftigen, nur, dass er eben nicht Silber ist. Dies habe ich ja, wie aus der oben citirten Stelle hervorgeht, auch durchaus nicht behauptet.

Zu der von mir geäußerten Ansicht führte mich einmal die von mir aufgefundenene Thatsache, dass metallisches Silber — gleichgültig in welcher Form — durch mit Schwefelsäure angesäuertes Kaliumpermanganat oxydirt werde, dass also in der Oxydation des sog.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2544.

²⁾ Diese Berichte XX, 3375.