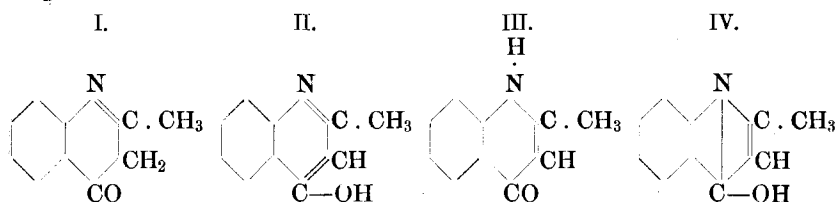


**361. M. Conrad und L. Limpach: Beiträge zur Kenntniss des  $\gamma$ -Oxychinaldins.**

[Mittheilung aus dem chem. Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 9. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Je nach der Auffassung des Anilacetessigesters als  $\beta$ -Phenylimido-buttersäureesters oder als  $\beta$ -Phenylamidocrotonsäureester können für das daraus entstehende  $\gamma$ -Oxychinaldin folgende vier Formeln aufgestellt werden:



Zum Zwecke des Nachweises der doppelten Bindung zwischen dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Anilacetessigesters prüften wir das Verhalten von Monomethylanilin auf Acetessigester. Hätte dabei eine Vereinigung beider Agentien unter Wasserabspaltung stattgefunden, so bestände kaum ein Zweifel über die Constitution obiger Verbindung. Allein wir konnten selbst nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade keine Reaction wahrnehmen. Auf eine höhere Temperatur durfte aber das Gemenge nicht gebracht werden, da in diesem Falle Acetessigsäuremethylanilid sich bildet.<sup>1)</sup> Infolge dessen müssen wir für die Beurtheilung der Constitution des Anilacetessigesters einige andere Thatsachen in Erwägung ziehen.

Im Anschluss an eine Arbeit von Collie<sup>2)</sup> hat Kukert<sup>3)</sup> auf Veranlassung von Wislicenus Acetessigester mit primären und secundären Aminbasen behandelt und gefunden, dass diese in gleicher Weise wie Ammoniak reagiren. Die Existenz eines Diäthylamidoacetessigesters spricht aber entschieden zu Gunsten der Annahme einer Amidgruppe im Amidoacetessigester. Ferner ist von Conrad und Epstein<sup>4)</sup> sowie von Peters<sup>5)</sup> festgestellt, dass Ammoniak, welches mit Acetessigester und dessen Monosubstitutionsprodukten sich unter Wasserabspaltung leicht vereinigt, auf Diäthylacetessigester nicht einwirkt oder doch mindestens damit keinen Amidodiäthylacetessigester liefert. Auch dieses Factum erklärt sich nur durch

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 236, 106.

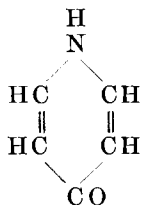
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 226, 294.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 618.

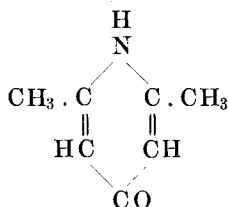
<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 3053.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XX, 3318.

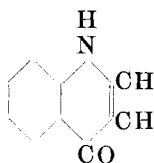
die Annahme einer doppelten Kohlenstoffbindung im Amidoacetessigester. Es scheinen demnach verschiedene Gründe dafür zu sprechen, dass das aus Acetessigester und Anilin entstehende Produkt die Formel des Phenylamidocrotonsäureesters besitzt. Gleichviel müssen wir zugeben, dass ein stricter Beweis hierfür noch nicht erbracht ist, ja dass sogar einige Reactionen entschieden dagegen sprechen. So ist nach den Untersuchungen von Lieben und Haitinger<sup>1)</sup> das Oxypiridin (Pyridon) nach seiner Entstehungsweise und nach allen seinen Eigenschaften als



aufzufassen. Auch die Constitution des von M. Conrad und M. Guthzeit<sup>2)</sup> aus Dimethylpyrindicarbonsäureesters dargestellten Lutidons wird am besten durch die Formel



ausgedrückt und ebenso muss nach den neuesten Mittheilungen Reissert's<sup>3)</sup> das Condensationsproduct der  $\beta$ -Anilpropionsäure als  $\gamma$ -Ketodihydrochinolin, das heisst als



betrachtet werden. Bei Berücksichtigung dieser Thatsachen kommt man zu dem von Reissert gezogenen Schluss, dass die in Parastellung befindlichen Atomgruppen NH und CO sich nicht zu N.COH vereinigen können. Ist demnach im Oxychinaldin wirklich eine Hydroxylgruppe vorhanden, so spricht dies dafür, dass der Anilacetessigester

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chemie 6, 299.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 155.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 1376.

Phenylimidobuttersäureester und nicht Phenylamidocrotonsäureester ist. Wenn auch nach den Arbeiten von Riedel<sup>1)</sup>, Bernthsen<sup>2)</sup>, Lieben<sup>3)</sup>, Conrad<sup>4)</sup>, Ruhemann<sup>5)</sup> u. A. die Annahme, dass in verschiedenen Pyridin- und Chinolinderivaten der Stickstoff mit drei Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, nicht mehr sich abweisen lässt, so ist doch für das  $\gamma$ -Oxychinaldin nach dem bisher vorliegenden Thatsachenmaterial keine sichere Entscheidung in dieser Beziehung zu treffen. Unsere noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen über die Constitution des  $\gamma$ -Oxychinaldins haben vorläufig nur insofern der Nachweis einer Hydroxylgruppe gelungen ist, einen Erfolg zu verzeichnen. Ob das Oxychinaldin lactam- oder lactimartiger Natur ist, mit anderen Worten, ob es als  $\gamma$ -Keto- $\alpha$ -methyl-dihydrochinolin oder als  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -hydroxychinolin betrachtet werden muss, war insofern schwierig vorauszusagen, als man bei einer Reihe ähnlich constituirter Körper die Wahrnehmung gemacht hat, dass sie eigentlich eine Doppelnatur besitzen, d. h. dass sie bei verschiedenen Reactionen ein verschiedenes Verhalten zeigen. Wir verweisen in dieser Beziehung auf die Abhandlungen von Baeyer<sup>6)</sup>, Laar<sup>7)</sup>, Lieben<sup>8)</sup>, Hantzsch und Herrmann<sup>9)</sup> u. A. Nach allen bisher angestellten Versuchen können für das  $\gamma$ -Oxychinaldin nur die Formeln II und IV in Betracht kommen. Selbst zur Erledigung der Constitutionsfrage des sogenannten Methylchinaldons scheint uns die Heranziehung einer Lactamgruppe nicht nothwendig zu sein.

Gegen das Vorhandensein einer Imido- und Carbonylgruppe spricht zunächst die Thatsache, dass salpetrige Säure, Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht auf Oxychinaldin einwirken.

Für die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe sind folgende Gründe anzuführen:

1) Oxychinaldin giebt wie die Alkohole und Phenole Metallverbindungen; so erhält man z. B. die Natriumverbindung beim Eindampfen von Oxychinaldin mit der entsprechenden Menge Natronlauge oder Natriumäthylatlösung. Mit Ammoniak dagegen liefert das Oxychinaldin ebensowenig wie Phenol eine beständige Verbindung.

2) Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Natriumoxychinaldin entstehen Ester, die durch Alkalien leicht verseift werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1609.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1802.

<sup>3)</sup> Monatsh. für Chemie 6, 298.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 162.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XX, 799.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XVI, 2188.

<sup>7)</sup> Diese Berichte XVIII, 648; XIX, 730.

<sup>8)</sup> Monatsh. für Chemie 6, 298.

<sup>9)</sup> Diese Berichte XX, 2801.

3) Diazoverbindungen treten mit einer alkoholischen Lösung von Oxychinaldin zu Azofarbstoffen zusammen, bei deren Reduction ein Amidooxychinaldin gewonnen wird.

4) Erhitzt man Oxychinaldin mit Phosphorpentachlorid, so entsteht ein Chlorchinaldin.

5) Phosphorpentasulfid verwandelt Oxychinaldin in Thiochinaldin.

6) Oxychinaldin wird beim Digeriren mit Chloroform und überschüssiger Natronlauge in einen Oxyaldehyd übergeführt.

7) Oxychinaldin giebt ebenso leicht wie Phenol Substitutionsprodukte. So gelang die Darstellung von Nitrooxychinaldin, von halogensubstituirten Producten und von einer Monosulfosäure.

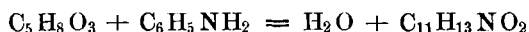
8) Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoxychinaldin entsteht das Anhydrid eines Diazoxychinaldins.

9) Beim Erhitzen von Natriumoxychinaldin mit Jodmethyl erhält man eine in Wasser leicht lösliche Natriumverbindung von Oxychinaldinjodmethylat.

Wir werden in dem nachfolgenden experimentellen Theil die eben angeführten Punkte ausführlicher erläutern, zugleich aber auch neuerdings gemachte Erfahrungen über das Oxychinaldin und seine Derivate mittheilen.

#### Oxychinaldin aus Phenylamidocrotonsäuremethylester.

Ein Gemisch äquivalenter Mengen Acetessigsäuremethylester und Anilin scheidet nach etwa zwei Tagen die der Gleichung:



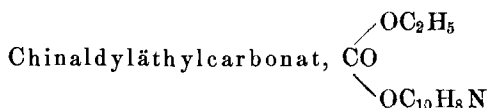
entsprechende Quantität Wasser ab. Das hiervon befreite Reactionsprodukt erstarrt zu einer krystallinischen Masse und wird durch Umlösen aus Methylalkohol in grossen derben Prismen erhalten.

1) 0.143 g Substanz gaben 0.088 g Wasser und 0.362 g Kohlensäure.

2) 0.135 g Substanz gaben 9.2 ccm Stickstoff bei 755 mm Druck und 26°.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2$		Gefunden
H	6.81	6.83 pCt.
C	69.11	69.05 »
N	7.33	7.51 »

Der Phenylamidocrotonsäuremethylester schmilzt bei 51°. Durch rasches und kurzes Erhitzen auf 240—250° wird die Condensation dieses Esters in der schon mehrfach beschriebenen Weise bewirkt. Die Ausbeute an Oxychinaldin beträgt etwa 40 pCt. der Theorie, ist also günstiger wie beim Aethylester. Harzartige Producte entstehen hier nur in sehr geringer Quantität.



Lässt man auf die Natriumverbindung des Phenols Chlorameisensäureäthylester einwirken, so bildet sich bekanntlich Phenyläthylcarbonat. In derselben Weise gestaltet sich die Reaction mit Chlorameisensäureester bei  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthol, bei Resorcin und allen phenolartigen Körpern. Für den Nachweis einer Hydroxylgruppe im Oxychinaldin ist daher dessen Ueberführbarkeit in einen Kohlensäureester von wesentlicher Bedeutung.

Das Chinaldyläthylcarbonat wird so dargestellt, dass man zu scharf getrocknetem in Benzol suspendirten Natriumoxychinaldin die äquivalente Menge Chlorameisensäureäthylester hinzufügt. Es tritt sofort unter Abscheidung von Kochsalz eine Umsetzung ein, die sich, wie dies leicht durch den Eintritt der neutralen Reaction erkenntlich ist, nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler vollendet.

Das Chinaldyläthylcarbonat krystallisirt in weissen glänzenden Prismen, die bei  $48^{\circ}$  schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Benzol, in Aether und Alkohol. Die Krystalle rufen auf der Zunge das Gefühl von Wärme hervor.

I. 0.1534 g gaben 0.079 g Wasser und 0.1534 g Kohlensäure.

II. 0.1917 g gaben bei  $25^{\circ}$  und 756.5 mm Druck 10.8 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_3$	Gefunden
H	5.63	5.72 pCt.
C	67.53	67.20 »
N	6.06	6.25 » <sup>1</sup>

Versetzt man die alkoholische Lösung des Esters mit Platinchlorid, so erhält man einen gelben krystallinischen Niederschlag vom Chloroplatinat. Die exsiccatorrockene Substanz schmilzt beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  und erstarrt dann wieder, worauf sie erst wieder bei  $130^{\circ}$  unter Zersetzung und Gasentwicklung erweicht.

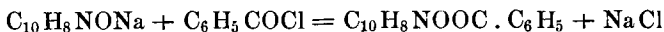
0.312 g exsiccatorrockene Substanz hinterliessen 0.0674 g Platin.

	Berechnet für $(\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Pt	21.49	21.60 pCt.

Dass die obige Verbindung in der That der Aethylester der Chinaldylkohlsäure und nicht der einer Oxychinaldicarbonsäure ist, beweist ihr Zerfall in Oxychinaldin, Kohlensäure und Alkohol. Derselbe erfolgt schon beim Erhitzen mit Wasser, leichter noch durch verdünnte Säuren oder Alkalien.

Chinaldylbenzoat,  $C_6H_5COOC_{10}H_8N$ .

Beim Vermischen von mit Benzol oder Aether überschichtetem, trockenem Natriumoxychinaldin mit Benzoylchlorid findet sofort Erwärmung statt. Nach kurzem Erhitzen im Wasserbade am Rückflusskühler ist die nach der Reaction



erfolgende Reaction vollendet. -- Das entstandene Benzoat ist in Aether, Alkohol und Benzol, besonders in der Wärme, sehr leicht löslich. Durch Umkrystallisiren aus diesen Solventien kann es leicht ganz rein und in grossen gut ausgebildeten Prismen erhalten werden. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei  $129^{\circ}$ .

I. 0.1277 g Substanz gaben 0.058 g Wasser und 0.3616 g Kohlensäure.

II. 0.1956 g Substanz gaben bei  $27^{\circ}$  und 758 mm Druck 10.5 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_2$	Gefunden
H	4.94	5.04 pCt.
C	77.57	77.21 »
N	5.32	5.92 »

Die alkoholische Lösung des Chinaldylbenzoats giebt mit Platinchlorid ein krystallinisches gelbes Chloroplatinat, das unter Zersetzung zwischen  $180-190^{\circ}$  schmilzt. Beim Erwärmen mit Wasser, leichter noch mit Säuren oder Alkalien wird das Benzoat in Benzoösäure und Oxychinaldin gespalten.

Sulfophenylazo- $\gamma$ -oxychinaldin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{N} : \text{N} \end{matrix} \cdot C_{10}H_8NO$ 

Eine charakteristische Reaction für Phenole ist deren Condensation mit Diazverbindungen zu den farbstoffbildenden Oxyazokörpern. Es war zu erwarten, dass Oxychinaldin mit der *p*-Diazobenzolsulfosäure eine dem  $\alpha$ -Naphtholorange entsprechende Verbindung liefert.

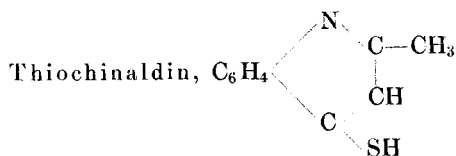
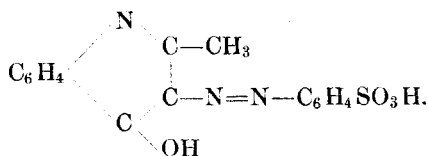
Zu diesem Behufe brachten wir  $\gamma$ -Oxychinaldin in alkalischer Lösung nach bekannter Methode mit diazobenzolsulfosaurem Natrium zusammen. Aus der gelbroth gefärbten Lösung konnte durch Kochsalz das Natriumsalz der Oxychinaldinazobenzolsulfosäure gefällt werden. Durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig heissem Wasser erhält man dasselbe in schönen orangerothern Nadeln. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

Wird dieses Präparat mit etwa der dreifachen Menge Zinnchlorür vermennt und mit Salzsäure in der Wärme bis zur vollständigen Entfärbung digerirt, so erhält man ein Gemisch von in Wasser schwer löslichen Zinndoppelverbindungen, die nach ihrer Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff Sulfanilsäure und Amido- $\gamma$ -oxychinaldinchlorhydrat liefern.

Aus der Lösung dieser Körper scheidet sich auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak das Amido- $\gamma$ -oxychinaldin in weissen glänzenden prismatischen Krystallen aus. Die verdünnte wässrige Lösung zeigt eine prachtvolle bläuliche Fluorescenz. Die exsiccatorrockene Base zersetzt sich beim Erhitzen auf  $255^{\circ}$  ohne vorher zu schmelzen. Es liegt demnach hier dieselbe Amidoverbindung vor, die wir aus Nitro- $\gamma$ -oxychinaldin dargestellt und schon früher beschrieben haben. Infolge eines Druckfehlers findet sich in der früheren Abhandlung<sup>1)</sup> der Zersetzungspunkt bei  $225^{\circ}$  statt bei  $255^{\circ}$  angegeben.

Die Constitution der Oxychinaldinazobenzolsulfosäure und des daraus entstehenden Amidooxychinaldins kann nach den bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole bisher gemachten Erfahrungen nicht zweifelhaft sein. Es ist bekannt, dass die Diazogruppe mit Vorliebe zum Hydroxyl in Parastellung tritt, dass sie aber befähigt ist, auch in die Orthostellung einzugreifen, wenn der von ihr bevorzugte Parapunkt nicht besetzt werden kann. Wir verweisen in dieser Beziehung auf die Arbeiten von Liebermann und Jacobson<sup>2)</sup>, sowie von Nölting und Witt<sup>3)</sup>.

Danach kommt der Oxychinaldinazobenzolsulfosäure folgende Formel zu:



Eine den Alkoholen und Phenolen zukommende Reaction ist deren Umwandlung in Sulphydrate oder Mercaptane.

Hr. Dr. Epstein stellte daher im Anschluss an seine Untersuchung über das Thiolutidin<sup>4)</sup> das Thiochinaldin dar, indem er das mit der anderthalbfachen Menge Phosphorpentasulfid innig vermengte bei  $110^{\circ}$  getrocknete Oxychinaldin im Oelbade so lange auf  $150^{\circ}$  erhitzte, bis

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 950.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, 60.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 77.

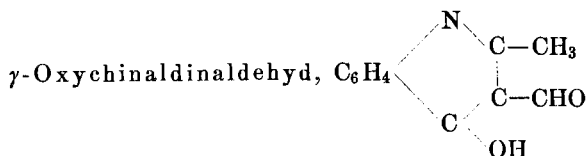
<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 2111.

eine gleichmäßige Schmelze entstanden war. Da die Reingewinnung und die Eigenschaften dieses Präparates inzwischen von anderer Seite beschrieben wurden<sup>1)</sup>, so möge hier nur das bisher nicht bekannte Chlorhydrat des Thiochinaldins Erwähnung finden. Dasselbe scheidet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung des Thiochinaldins in Form feiner weisser Nadelchen aus.

In Wasser ist es leicht löslich. Die bei 100<sup>o</sup> getrocknete Substanz schmilzt unter Zersetzung zwischen 205—210<sup>o</sup>. Die Analyse hiervon ergab die Formel C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NS · HCl.

- I. 0.3138 g Substanz gaben 0.2177 g Chlorsilber.  
 II. 0.1624 g Substanz lieferten 0.177 g Baryumsulfat.

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NS · HCl	Gefunden
Cl	16.75	17.11 pCt.
S	15.14	14.96 »



Nach den bekannten Untersuchungen von Reimer und Tiemann wird durch Einwirkung von Chloroform auf in überschüssigem Alkali gelöste Phenole ein zum Hydroxyl in der Ortho- oder Parastellung befindliches Wasserstoffatom leicht durch die Aldehydgruppe ersetzt<sup>1)</sup> und, es entstehen Alkalisalze von Oxyaldehyden, aus denen die Oxyaldehyde selbst durch Säuren ausgeschieden werden. Diese Synthese ist bei den verschiedenartigsten phenolartigen Körpern zur Anwendung gekommen. Nur beim  $\alpha$ -Naphtol<sup>2)</sup> und bei *o*-Oxychinolin<sup>3)</sup> führten entsprechende Versuche bisher nicht zu den erwarteten Aldehyden.

Es war daher von Interesse, die Ausführbarkeit der Tiemannschen Methode beim  $\gamma$ -Oxychinaldin zu prüfen. Unsere in dieser Hinsicht angestellten Bemühungen waren von dem gewünschten Erfolge begleitet.

Zur Darstellung von  $\gamma$ -Oxychinaldinaldehyd erwies sich folgendes Verfahren am geeignetsten.

10 Theile Oxychinaldin werden mit einer Lösung von 15 Theilen Wasser unter allmählichem Zusatz von 20 Theilen Chloroform am Rückflusskühler erhitzt. Nach etwa 5—6 Stunden wird die entstandene breiartige Masse mit 250 Theilen Wasser übergossen und dadurch in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 628.

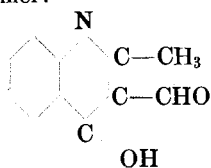
<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 804.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 2471.



Lösung gebracht. Nachdem das in geringer Menge entstandene Isocyanphenyl und das noch vorhandene Chloroform durch Erwärmen der Reaktionsmasse in einer offenen Schale am Wasserbade entfernt ist, filtrirt man nach dem Erkalten von einer geringen Menge eines hellgelben in Alkali unlöslichen Rückstandes ab und fällt aus dem erwärmten Filtrat durch Zusatz von Essigsäure den Aldehyd des  $\gamma$ -Oxychinaldins aus. Durch Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist kann derselbe sehr leicht rein erhalten werden. Man gewinnt bei Befolgung der beschriebenen Methode aus 10 g Oxychinaldin 5.3 g Aldehyd und 0.7 g des oben erwähnten Nebenproductes; ein grosser Theil von Oxychinaldin bleibt unverändert.

Ueber die Constitution des  $\gamma$ -Oxychinaldinaldehyds dürfte kaum ein Zweifel bestehen. Da der Eintritt der Aldehydgruppe in den Benzolkern nach den bis jetzt vorliegenden Thatsachen höchst unwahrscheinlich ist, so kann nur die Formel:



in Betracht kommen.

Der  $\gamma$ -Oxychinaldinaldehyd löst sich nur sehr wenig in Wasser, leicht in siedendem Weingeist und krystallisirt daraus in hellgelben durchsichtigen Blättchen, die bei 273° unter Zersetzung schmelzen.

- I. 0.1178 g Substanz gaben 0.0533 g Wasser und 0.3051 g Kohlensäure.  
 II. 0.1343 g Substanz gaben 0.0608 g Wasser und 0.3466 g Kohlensäure.  
 III. 0.1493 g Substanz gaben 9.8 ccm Stickstoff bei 25° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_9NO_2$	I.	II.	III.
H	4.81	5.01	5.03	— pCt.
C	70.59	70.65	70.58	— »
N	7.49	—	—	7.28 »

Von Aether und Benzol wird der Aldehyd nur wenig aufgenommen, leicht löslich ist er in verdünnten Alkalien und concentrirter Salzsäure.

Das Chlorhydrat von  $\gamma$ -Oxychinaldinaldehyd hat die Formel:  $C_{10}H_9NO_2HCl$ . Es entsteht beim Verdunsten einer Lösung des Aldehyds in concentrirter Salzsäure. Beim Erhitzen mit Wasser dissociirt das Salz unter Abscheidung von Aldehyd.

0.123 g exsiccatorrockne Substanz gaben 0.0785 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{11}H_9NO_2HCl$	Gefunden
Cl	15.84	15.76 pCt.

Die Lösung des Chlorhydrats giebt mit Platinchlorid einen orangegelben krystallinischen in heissem Wasser ohne Veränderung löslichen Niederschlag. Das so erhaltene Chloroplatinat schmilzt zwischen 215—220° unter Zersetzung.

0.3068 g exsiccatorrockne Substanz hinterliessen 0.0762 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{11}H_9NO_2HCl)_2PtCl_4$		
Pt	24.87	24.83 pCt.

Als Aldehyd charakterisirt sich die Verbindung durch ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin. Bringt man beide Substanzen in salzsaure Lösung zusammen, so scheidet sich sofort eine tief gelb gefärbte voluminöse Masse aus. Das erhaltene Präparat ist das salzsaure Salz von der Phenylhydrazidverbindung.

Es krystallisirt in feinen gelben Nadeln und ist in heissem Wasser nur wenig, in siedendem Weingeist verhältnissmässig leicht löslich.

I. 0.144 g bei 100° getrockneter Substanz erforderten nach Volhard's Methode 4.4 ccm  $\frac{1}{10}$  normaler Silberlösung.

II. 0.0759 g Substanz gaben 9.3 ccm Stickstoff bei 19° und 741 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{17}H_{15}N_3O \cdot HCl$		
Cl	11.29	10.85 pCt.
N	13.40	13.73 »

Das bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Oxichinaldinlösung neben Aldehyd entstehende in Alkali unlösliche Nebenproduct hat Hr. Dr. Eckhardt im hiesigen Laboratorium untersucht. Dasselbe wurde gut ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Es löst sich leicht in heissem Benzol und kann dadurch von einer es verunreinigenden harzartigen Masse befreit werden. Die nach dem Verdunsten des Benzols zurückbleibende gelbe Substanz ist durch Umkrystallisiren aus siedendem Essigäther leicht rein zu erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 192°. Die Analyse ergab Zahlen, die zur Formel:  $C_{31}H_{25}N_3O_3$  führen.

I. 0.1016 g Substanz gaben 0.2835 g Kohlensäure und 0.0484 g Wasser.

II. 0.1108 g Substanz gaben 8.8 ccm Stickstoff bei 22° und 746 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{31}H_{25}N_3O_3$		
H	5.13	5.29 pCt.
C	76.38	76.10 »
N	8.62	8.81 »

Es liegt demnach ein Condensationsproduct vor, das aus Oxychinaldin und Aldehyd nach folgender Gleichung:



entstanden sein dürfte. — Hierfür spricht auch noch nachfolgendes Verhalten. Wird das Präparat längere Zeit mit Wasser erhitzt, so schmilzt es anfänglich und geht schliesslich grösstentheils in Lösung. Filtrirt man von etwas entstandener harzartiger Substanz ab und engt das Filtrat ein, so erscheinen beim Erkalten schöne weisse bitter-schmeckende Krystalle, die bei  $230^{\circ}$  schmelzen und sich bei der Analyse als  $\gamma$ -Oxychinaldin erwiesen. Offenbar ist dasselbe beim Erhitzen mit Wasser aus obigem Condensationsproduct regenerirt worden.



Die Oxydation des Oxychinaldinaldehyds zur Carbonsäure gelingt leicht und vollkommen glatt durch Behandlung seiner alkalischen Lösung mit der entsprechenden Menge von Kaliumpermanganat. Nach eingetretener Entfärbung wird heiss vom Braunstein abfiltrirt und letzterer, da er noch bedeutende Mengen Salz zurückhält, mit Wasser ausgekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Ansäuern mit Salzsäure Oxychinaldincarbonsäure aus. — Dieselbe ist in kochendem Wasser fast gar nicht löslich, ebenso wenig in Aether und Benzol, dagegen lässt sie sich leicht aus Alkohol umkrystallisiren.

0.084 g Substanz gaben 0.035 g Wasser und 0.1992 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_{11}H_9NO_3$	Gefunden
H	4.34	4.63 pCt.
C	65.00	64.68 »

Bei  $238^{\circ}$  beginnt die Säure zu erweichen und bei  $245^{\circ}$  schmilzt sie unter Entwicklung von Kohlensäure und Rückbildung von  $\gamma$ -Oxychinaldin, das nach dem Umkrystallisiren aus Wasser durch seinen bei  $230^{\circ}$  liegenden Schmelzpunkt nachgewiesen wurde.

Die vorliegende Säure leitet sich aller Wahrscheinlichkeit nach von der aus *o*-Amidobenzaldehyd und Acetessigester dargestellten  $\alpha$ -Methylchinolin- $\beta$ -carbonsäure<sup>1)</sup> dadurch ab, dass das in  $\gamma$ -Stellung befindliche Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt ist.

Die wässrige Lösung des Ammonsalzes der Oxychinaldin-carbonsäure giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, mit Blei-

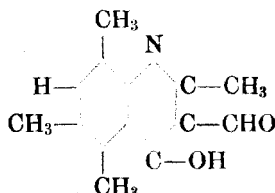
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1836.

acetat eine in der Hitze und im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliche flockige Ausscheidung. Kupfersulfat ruft eine gallertartige in der Hitze nicht lösliche Fällung hervor; Mercurinitrat und Silbernitrat erzeugen Niederschläge, die in heissem Wasser sich lösen; nach dem Erhitzen der Ammoniaklösung mit Zinksulfat scheidet sich ein Zinksalz in büschelförmig gruppierten Nadeln aus. Versetzt man die Ammonsalzlösung mit Magnesiumsulfat, so scheiden sich in der Kälte nach einiger Zeit durchsichtige Prismen aus, erhitzt man dagegen, so erhält man sofort einen aus undurchsichtigen weissen büschelförmigen Krystallen bestehenden Niederschlag. Dieses Magnesiumsalz wurde analysirt.

0.2891 g bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen 0.0259 g Magnesiumoxyd.

Ber. für $(C_{11}H_8NO_3)_2Mg$	Gefunden
Mg 5.61	5.36 pCt.

Trimethyl- $\gamma$ -oxychinaldinaldehyd,



Um nachzuweisen, dass auch die im Benzolkern substituirten Oxychinaldine nach der Tiemann-Reimer'schen Methode in Aldehyde übergeführt werden können, behandelten wir das aus Pseudocumidin und Acetessigester entstehende *o-p-ana*-Trimethyl- $\gamma$ -oxychinaldin<sup>1)</sup> in ganz analoger Weise wie das Oxychinaldin mit Chloroform und Natronlauge.

5 g Trimethyloxychinaldin wurden mit einer Lösung von 10 g Natronhydrat in 40 g Wasser unter allmählichem Eintröpfeln von 6 g Chloroform und 20 g Weingeist im Wasserbade am Rückflusskühler mehrere Stunden erhitzt. Auf nachherigen Zusatz von 120 g Wasser zu der stark nach Isocyanumyl riechenden Reaktionsmasse schied sich zuerst ein Oel und dann später ein fester gelber Körper aus. Die hiervon abfiltrirte Lösung gab beim Neutralisiren mit Essigsäure einen Niederschlag. Derselbe löste sich leicht in heisser verdünnter Salzsäure und gab mit salzsaurem Phenylhydrazin sofort die Hydrazinverbindung von Trimethyloxychinaldinaldehyd. Dieselbe ist eine gelbe krystallinische, in Wasser und Weingeist schwer lösliche Substanz.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 528.

0.109 g der bei 160° getrockneten Verbindung gaben 11 ccm Stickstoff bei 18° und 760 mm Druck.

0.5565 g Substanz erforderten nach dem Glühen mit Soda und Salpeter nach Volhard's Methode 15.3 ccm  $\frac{1}{10}$  norm. Silberlösung.

Ber. für $C_{20}H_{22}N_3O \cdot HCl$	Gefunden
N 11.82	11.63 pCt.
Cl 9.93	9.71 »

$\gamma$ -Oxychinaldinsulfosäure,  $C_{10}H_8NO \cdot SO_3H$ .

Zur Sulfurirung des  $\gamma$ -Oxychinaldins wurde ein Theil desselben in 4 Theile rauchende Schwefelsäure (10 pCt. Anhydrid enthaltend) eingetragen und die Lösung auf 110—115° solange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Wasser einen reichlichen Niederschlag gab. Die Reaktionsmasse wurde dann in eiskaltes Wasser gegossen und dadurch die schwerlösliche Sulfosäure zur Abscheidung gebracht. Erhitzt man das Filtrat zur Entfernung der Schwefelsäure mit einer zur Neutralisation nicht hinreichenden Menge von Baryumcarbonat, so erhält man daraus nach der Entfernung des Baryumsulfates beim Einengen nochmals eine Krystallisation obiger Säure. Aus der Mutterlauge hiervon resultirt nach vollständiger Neutralisation mit Baryumcarbonat eine geringe Menge Barytsalz, das nach dem Trocknen bei 100° 28 pCt. Baryumgehalt zeigte und wahrscheinlich aus einem Gemenge von mono- und disulfosaurem Salz bestand (für monosulfosaures Baryum berechnen sich 22.34 pCt. für disulfosaures Baryum 30.1 pCt. Baryum). Die ursprünglich ausgeschiedene und in grösster Menge entstandene Säure konnte durch Absaugen, Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten werden. Sie krystallisirt in glänzenden langen Prismen, die im wasserfreien Zustande bei 283° schmelzen. Die exsiccatorrockene Substanz enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

I. 0.6217 g verloren bei 100° 0.081 g Wasser.

II. 0.5835 g verloren bei 100° 0.077 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_8NOSO_3H + 2 H_2O$	Gefunden	
	I.	II.
H <sub>2</sub> O 13.09	13.03	13.19 pCt.

0.558 g bei 100° getrockneter Säure gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0.555 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_8NOSO_3H$	Gefunden
S 13.38	13.63 pCt.

Löslichkeit. 100 Theile kochenden Wassers lösen 0.93 Theile Oxychinaldinsulfosäure 100 Theile Wasser von 18° lösen 0.15 Theile Oxychinaldinsulfosäure.

Die Säure löst sich auch in heissem Weingeist.

Das oxychinaldinsulfosaure Baryum,  $(C_{10}H_8NOSO_3)_2Ba + 4H_2O$ , krystallisirt aus kochendem Wasser in grossen glänzenden Prismen.

0.3135 g exsiccatorrockenes Salz verloren bei  $100^{\circ}$  0.034 g Wasser.

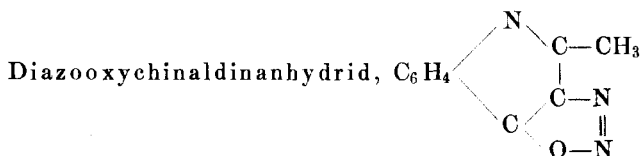
Ber. für $(C_{10}H_8NOSO_3)_2Ba + 4H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O 10.51	10.83 pCt.

0.2785 g bei  $110^{\circ}$  getrocknetes Salz gaben 0.104 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_{10}H_8NOSO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba 22.34	22.00 pCt.

100 Theile kochendes Wasser lösen 0.54 Theile wasserfreies Baryumsalz.

Die neutrale wässrig verdünnte Lösung von oxychinaldinsulfosaurem Ammon giebt mit Magnesiumsulfat und Silbernitrat keinen Niederschlag: Chlorbaryum erzeugt sofort eine Fällung. Chlorcalcium erst beim Erwärmen; mit Bleiacetat entsteht ein flockiger Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst und beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen wieder abscheidet; Eisenchlorid giebt orangefarbige amorphe Flocken, die sich im Ueberschuss des Fällungsmittels lösen.



von M. Conrad und W. Epstein.

Zur Darstellung dieses Präparates wurde ein Theil Amidooxychinaldin in etwa 20 Theilen verdünnter Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen gelöst und die berechnete Menge Natriumnitrit hinzugefügt. Wird dann nach Verlauf von etwa 10 Minuten die Säure mit Natriumbicarbonat abgestumpft, so lässt sich mittelst Aether die Diazoverbindung aus der wässrigen Lösung ausschütteln. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether und Benzol bildet dieselbe glänzend gelbe Nadeln, die zwischen  $129 - 131^{\circ}$  unter plötzlicher Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen. Die Ausbeute nach diesem Verfahren entspricht ungefähr der angewendeten Menge des Amidokörpers. Da die Krystalle beim Erhitzen explodiren, so wurde zur Analyse die exsiccatorrockene Substanz mit ausgeglühtem Quarzsand vermengt.

I. 0.1279 g Substanz gaben 0.046 g Wasser und 0.3025 g Kohlensäure.

II. 0.1225 g Substanz gaben 24.8 ccm Stickstoff bei  $17.5^{\circ}$  und 745 mm. Druck.

Ber. für $C_{10}H_7N_3O$	Gefunden
H 3.78	3.99 pCt.
C 64.86	64.50 »
N 22.70	22.96 »

Während aus den Salzen des Diazobenzols und der Diazophenole sich die Base nicht ohne weitergehende Zersetzung durch Natriumcarbonat frei machen lässt, gelingt dies ähnlich wie bei den halogen- oder nitrosubstituirten *o*-Diazophenolen beim Diazoxychinaldin. Allerdings erhält man in allen diesen Fällen das Anhydrid, indem der Sauerstoff der Hydroxylgruppe mit einem Atom Stickstoff verbunden ist.

Das Diazoxychinaldinchlorid,  $C_{10}H_8N_3OCl$  scheidet sich auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure zu der ätherischen Lösung von Diazoanhydrid als röthlich gefärbter krystallinischer Niederschlag aus. Die über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknete Substanz wurde analysirt.

0.1198 g gaben 0.0762 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_8N_3OCl$	Gefunden
Cl 15.99	15.71 pCt.

Die Lösung des Diazoxychinaldins in überschüssiger concentrirter Salzsäure lässt sich mittelst Zinn leicht reduciren. Es scheidet sich anfangs ein Zinndoppelsalz aus, das sich aber nach längerem Erhitzen wieder löst. Wird durch Schwefelwasserstoff entzinnt und dann heiss filtrirt, so krystallisirt aus der eingengten Lösung das Chlorhydrat von Amidooxychinaldin wieder aus.

I. 0.1552 g exsiccatorrockene Substanz gaben 0.0782 g Wasser und 0.2985 g Kohlensäure.

II. 0.0671 g Substanz gaben 7.6 cem Stickstoff bei  $17^{\circ}$  und 745 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_8NO(NH_2)HCl + H_2O$	Gefunden
H 5.69	5.59 pCt.
C 52.54	52.45 >
N 12.26	12.89 >

Oxydation des Amidooxychinaldins mittelst Chromsäure von M. Conrad und Fr. Eckhardt.

Nachdem Döbner und v. Miller<sup>1)</sup> constatirt haben, dass Chromsäure die im Pyridinkern methylyrten Chinoline zu den entsprechenden Chinolincarbonensäuren oxydirt, war es interessant zu versuchen, welche Veränderung das Amidooxychinaldin durch dieses Reagens erleidet. Möglicherweise konnte hierbei eine dem  $\beta$ -Naphtochinon analoge Verbindung entstehen.

Zur Oxydation des Amidooxychinaldins wurden dessen Sulfat mit etwa 80 Theilen Wasser und 20 Theilen verdünnter Schwefelsäure angerührt und hierzu eine concentrirte Lösung von 2 Theilen Kalium-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1196.

bichromat gegeben. Die erhaltene Lösung extrahirten wir sofort mit Chloroform. Beim Verdunsten dieses Lösungsmittels blieb eine weisse krystallinische Säure zurück, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether und heissem Wasser und Alkohol gereinigt wurde. Durch die Analyse wurde dieses Oxydationsproduct als Acetanthraniisäure erkannt.

I. 0.1379 g Substanz gaben 0.0655 g Wasser und 0.3057 g Kohlensäure.

II. 0.1181 g Substanz gaben 8.2 ccm Stickstoff bei 761.5 mm Druck und 21°.

	Ber. für $C_9H_9NO_3$	Gefunden
H	5.03	5.28 pCt.
C	60.33	60.46 »
N	7.82	7.92 »

Bedson und King<sup>1)</sup> sowie Jackson<sup>2)</sup> fanden den Schmelzpunkt der Acetanthraniisäure bei 180°. Auch von uns<sup>3)</sup> ist früher dieser Schmelzpunkt angegeben worden. Nach Döbner und v. Miller<sup>4)</sup> schmilzt diese Säure dagegen bei 185°. Unsere neueren Beobachtungen, die wir an mehrmals umkrystallisirter und sorgfältig gereinigter Säure angestellt haben, stimmen ebenfalls mit denen der letztgenannten Forscher überein.

Die Entstehung der Acetanthraniisäure ist ein neuer Beweis dafür, dass im Nitro- und Amidooxychinaldin die Nitro- resp. Amidogruppe nicht im Benzolkern sondern im Pyridinrest in der  $\beta$ -Stellung sich befindet.

#### Amidochinaldin aus Amidooxychinaldin.

Die Reduction des Amidooxychinaldins zu Amidochinaldin führte Hr. Fr. Eckhardt in der Weise aus, dass er 2 g der ersteren Base mit 40 ccm Eisessig, der mit Jodwasserstoff gesättigt war, im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 180—210° erhitzte. Die erhaltene braune Flüssigkeit wurde mit schwefliger Säure entjodet und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das hierdurch ausgeschiedene Oel konnte durch Destillation mit Wasserdämpfen leicht von einem harzartigen Nebenproduct befreit und rein und farblos erhalten werden. Das dem Destillat mittelst Aether entzogene Oel besitzt einen chinaldinähnlichen Geruch und stark alkalische Reaction. Es siedet bei etwa 270° und kann durch Abkühlen nicht zum Erstarren gebracht werden. Mit alkoholischer Pierinsäure erhält man ein schwerlösliches gelbes krystallinisches Pierat. Das Chlorhydrat des Amidochinaldins

<sup>1)</sup> Journ. chem. soc. 1880, 752.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 885.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 951.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XV, 3078.



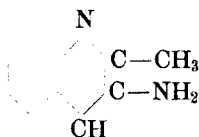
ist ein weisser krystallinischer, sehr hygroskopischer Körper. Versetzt man die wässrige Lösung desselben mit Platinchlorid, so scheidet sich das Chlorplatinat als gelber krystallinischer, in heissem Wasser etwas löslicher Niederschlag ab.

0.1492 g exsiccatorrockenes Chlorplatinat hinterliessen 0.0397 g Platin.

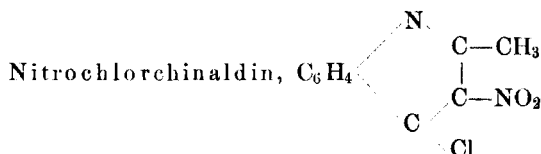
Ber. für  $(C_{10}H_{10}N_2HCl)_2PtCl_4$   
Pt 26.75

Gefunden  
26.61 pCt.

In dem Amido- $\gamma$ -oxychinaldin ist mit Rücksicht auf seine Entstehung aus Oxychinaldinazobenzolsulfosäure, wegen seiner den *o*-Amidophenolen entsprechenden Umwandlung in das Anhydrid einer Diazoverbindung und wegen seines Verhaltens bei der Oxydation die Amidogruppe in der  $\beta$ -Stellung anzunehmen. Demnach wird auch dem eben beschriebenen Amidochinaldin die Formel



zuerkannt werden müssen, wodurch sich denn auch erklärt, dass diese Base isomer aber nicht identisch mit dem von Döbner und v. Miller<sup>1)</sup> dargestellten Ortho- und Metaamidochinaldin ist.



Zur Darstellung des Nitrochlorchinaldins erhitzt man Nitrooxychinaldin mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid solange auf  $120^\circ$ , bis die anfangs sehr heftige Salzsäureentwicklung beendigt ist. Nach dem Erkalten giesst man die Reaktionsmasse auf Eis und filtrirt den entstandenen Niederschlag von der sauren Lösung ab. Aus dem Filtrat lässt sich durch Aether nur eine geringe Menge einer gelbgefärbten Masse extrahiren, dagegen wird eine grosse Quantität des in Wasser unlöslichen Theiles von Aether aufgenommen. Dieses in Aether lösliche Product ist das erwartete Nitrochlorchinaldin. Im Ganzen wurden hiervon aus 10 g Nitrooxychinaldin 5 g erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Aether oder heissem Benzol ist das Präparat leicht zu reinigen.

I. 0.2419 g exsiccatorrockene Substanz gaben bei der Bestimmung des Chlors nach der Methode von Kekulé 0.1521 g Chlorsilber.

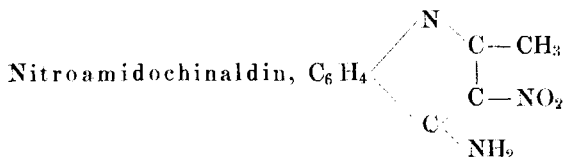
II. 0.1505 g Substanz gaben 0.0461 g Wasser und 0.2975 g Kohlensäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1702.

Ber. für $C_{10}H_7N_2O_2Cl$		Gefunden
H	3.15	3.40 pCt.
C	53.96	53.91 »
Cl	15.91	15.52 »

Das gelbgefärbte Nitrochlorchinaldin löst sich wenig in Wasser, leicht in Aether, sowie in siedendem Alkohol oder Benzol. Es schmilzt zwischen  $93-94^{\circ}$ . Seine Dämpfe greifen die Augen und die Athmungsorgane heftig an.

Nach früheren Untersuchungen schien die leichte Ersetzbarkeit des Chlors in Chinolinderivaten für die Py-1-Stellung charakteristisch. Diese Ansicht ist aber entschieden nicht richtig, da das Chlor im  $\alpha$ -Chorlepidin ebenso leicht eliminirt werden kann, wie im  $\gamma$ -Chlorchinaldin. Gleichzeitig substituierende andere Atome oder Atomgruppen sind hierbei von nicht zu unterschätzendem Einfluss. Während zum Beispiel das Chlorchinaldin etwa wie das Chlorlepidin erst beim Erhitzen auf  $200^{\circ}$  das Chloratom gegen Hydroxyl austauscht, wird das Nitrochlorchinaldin schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser zu Nitrooxychinaldin regenerirt.

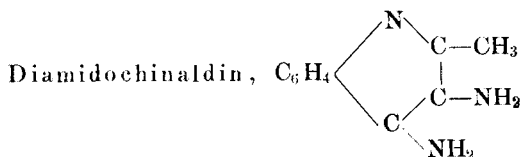


Der Einfluss der Nitrogruppe auf die Haftenergie des an dem benachbarten Kohlenstoffatom befindlichen Chlors zeigt sich auch in dem Verhalten des Nitrochlorchinaldins gegen Ammoniak. Zur Darstellung des Nitroamidochinaldins sättigt man die Benzollösung von Nitrochlorchinaldin mit Ammoniak, setzt noch eine kleine Menge von concentrirter alkoholischer Ammoniakflüssigkeit zu und erhitzt das Ganze im zugeschmolzenen Rohr etwa 3 Stunden auf  $180-200^{\circ}$ . Die vollendete Umsetzung ist nach dem Erkalten der Röhre an der Ausscheidung von Salmiak zu erkennen. Von etwa noch unverändertem Ausgangsmaterial, sowie von andern Verunreinigungen kann die neue Base durch Schütteln der Benzollösung mit verdünnter Salzsäure befreit werden. — Hat man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Natronlauge alkalisch gemacht, so lässt sich das Amidonitrochinaldin durch Aether leicht extrahiren. Aus Alkohol krystallisirt es in feinen, hellgelben Nadeln, die theilweise sublimirbar sind und bei  $201^{\circ}$  schmelzen.

I. 0.1141 g Substanz gaben 0.0513 g Wasser und 0.2477 g Kohlensäure.

II. 0.0652 g Substanz gaben 11.8 ccm Stickstoff bei 754 mm Druck und  $18^{\circ}$ .

Ber. für $C_{10}H_9N_3O_2$	Gefunden
H 4.43	4.99 pCt.
C 59.11	59.11 »
N 20.78	20.73 »



Fein granulirtes Zinn entwickelt in der salzsauren Lösung von Nitroamidochinaldin lebhaft Wasserstoff. Anfangs bildet sich ein schwer lösliches Zinndoppelsalz, das sich auf Zusatz von mehr Zinn wieder löst. Daraus wurde nach dem Verdünnen mit Wasser das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die von Schwefelzinn abfiltrirte Lösung gab beim Einengen schöne, weisse Krystalle vom Chlorhydrat des Diamidochinaldins <sup>1)</sup>.

0.0656 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 11.3 ccm Stickstoff bei 739 mm Druck und 16°.

Ber. für $C_{11}H_{11}N_3HCl$	Gefunden
N 20.05	19.52 pCt.

#### Trichlorchinaldin, $C_{10}H_6NCl_3$ .

In unserer ersten Abhandlung über das  $\gamma$ -Oxychinaldin und dessen Derivate <sup>2)</sup> haben wir die Darstellung des bei 43° schmelzenden und bei 270° siedenden Chlorchinaldins bereits ausführlich beschrieben. Es erübrigt uns, nur noch eine von Hrn. Dr. Epstein gemachte Beobachtung über ein hierbei auftretendes Nebenproduct anzufügen. Als Epstein 16 g des bei 130° getrockneten  $\gamma$ -Oxychinaldins mit der entsprechenden Menge Phosphorpentachlorid längere Zeit im Oelbade auf 140° erwärmte und hernach das Phosphoroxychlorid soweit als möglich abdestillirte, fand er, dass entsprechend unseren Angaben der grösste Theil des Rückstandes sich in Wasser löste und dass daraus 16 g reines Chlorchinaldin gewonnen werden können. Er erhielt aber noch nebenbei 2.4 g einer in Wasser und Salzsäure unlöslichen braunen flockigen Masse. Etwa die Hälfte hiervon konnte mittelst Aether extrahirt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist gereinigt werden.

<sup>1)</sup> Die Untersuchung des Nitrochlorchinaldins und seiner Derivate wurde im hiesigen Laboratorium von den Herren Dr. W. Epstein und Fr. Eckhardt ausgeführt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 952.

Die Analyse der exsiccator-trockenen Substanz ergab folgende Zahlen:

- I. 0.1541 g Substanz gaben 0.276 g Kohlensäure und 0.0415 g Wasser.  
 II. 0.0994 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0.0432 g Chlor.

Ber. für $C_{10}H_6NCl_3$	Gefunden
C 48.74	48.84 pCt.
H 2.44	2.99 »
Cl 43.13	43.46 »

Es ist also als Nebenproduct Trichlorchinaldin entstanden. Dasselbe krystallisirt in weissen Nadeln, die bei  $102^0$  schmelzen. Von den drei Chloratomen des Trichlorchinaldins befindet sich das eine sicher in der  $\gamma$ -Stellung, die beiden anderen dürften nach den Resultaten, welche Colson und Gautier<sup>1)</sup> bei ihrem Studium über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe erzielten, zu schliessen, in die Methylgruppe eingetreten sein.

Auch an dieser Stelle müssen wir erwähnen, dass wir der Direction der Farbwerke zu Höchst für Beschaffung von Material verpflichtet sind; insbesondere sprechen wir Hrn. Dr. B. Homolka für die Ueberlassung des von ihm zuerst dargestellten  $\gamma$ -Oxychinaldin-aldehyds unseren verbindlichsten Dank aus.

### 362. G. Minunni: Ueber die Einwirkung des *p*-Toluidins und des Anilins auf Phloroglucin.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Unter den hydroxylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen setzen sich, soweit bisherige Erfahrung lehrt, die zweiwerthigen Phenole mit den Aminen am leichtesten um. Sie entlassen die eine, dann auch die andere Hydroxylgruppe im Tausch gegen basische Molecularreste und gehen derart zuletzt in zweiwerthige secundäre Amine über.

Die Einwirkung der Amine auf dreiwerthige Phenole scheint noch unerforscht zu sein.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz habe ich hierauf bezügliche Versuche unternommen. In erster Linie wurde das Verhalten des symmetrischen Trioxybenzols (Phloroglucin) zu überschüssigem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, Ref. 291, 396.