

550. A. Hebebrand: Ueber die Einwirkung von Chlor auf B1-Oxychinolin.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 16. October.)

Die interessanten Ergebnisse, welche Zincke und Kegel<sup>1)</sup> bei ihrer Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol erhalten haben, sind Veranlassung geworden, im hiesigen Institut gleichartige Versuche mit den Oxychinolinen anzustellen. Man durfte wohl erwarten, dass die B-Oxychinoline in ähnlicher Weise mit Chlor reagiren würden, wie die entsprechenden Naphtole, also unter Bildung von Ketochloriden der Chinolinreihe. Aus diesen letzteren konnten dann durch weitere Umwandlungen, entsprechend den Reactionen der Naphtoketochloride, sowohl indenartige Derivate, als auch Pyridinabkömmlinge sich bilden; auch war die Möglichkeit vorhanden, auf diesem Wege zu gechlorten Chinolinchinonen zu gelangen.

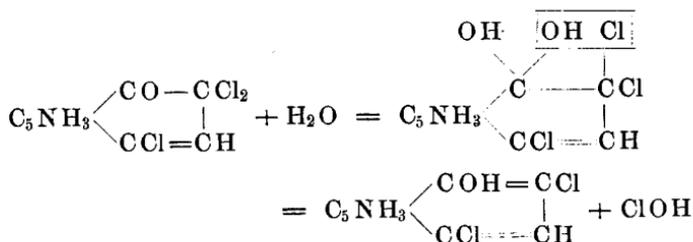
Das B1-Oxychinolin, dessen Untersuchung ich in Angriff genommen habe, giebt in der That ein Ketochlorid, doch weicht dasselbe in seinem allgemeinen Verhalten bedeutend von den Ketochloriden des  $\alpha$ -Naphthols ab, und es ist nicht gelungen, dasselbe in ein Chinolininden- oder ein Pyridinderivat überzuführen; sehr leicht, schon ohne Anwendung von Reductionsmitteln geht es dagegen in Derivate des Oxychinolins selbst über.

Nach meinen Beobachtungen verlaufen die Reactionen in folgender Weise:

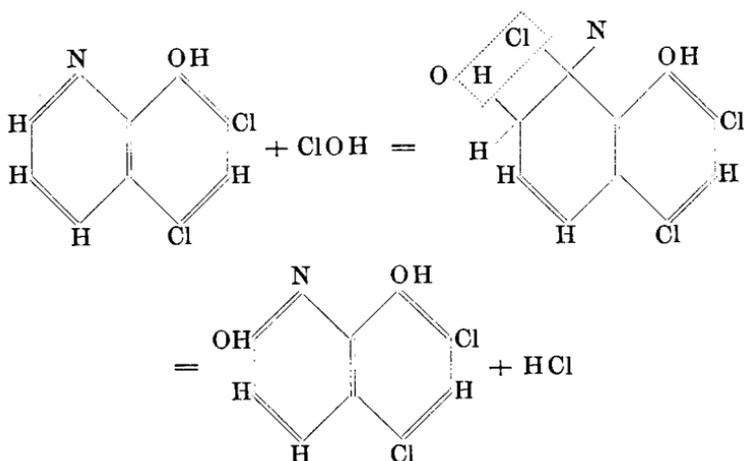
Beim Einleiten eines kräftigen Chlorstromes in kühl gehaltene Eisessiglösung von B1-Oxychinolin entsteht als Endproduct ein Trichlorketochinolin  $C_5NH_3$   $\left\langle \begin{array}{l} CO - CCl_2 \\ CCl = CH \end{array} \right.$  basischer Natur, während beim  $\alpha$ -Naphthol unter gleichen Verhältnissen ein Pentachlorketon entsteht. Als Zwischenproducte bilden sich Monochloroxychinolin und Dichloroxychinolin, welches unter diesen Umständen keiner weiteren Substitution unterliegt, sondern in das Ketoderivat übergeht. Eine weitere Addition von Chlor lässt sich hier nur durch Erhitzen mit Braunstein und Salzsäure im geschlossenen Rohr erreichen, die entstehenden Producte sind aber so zersetzlich, dass auf das Vorhandensein des Pentachlorids nur aus der Analyse seines Platinsalzes geschlossen werden konnte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1030 und mündliche Mittheilungen.

Das Trichlorketochinolin ist leicht zersetzlich. Beim Kochen mit Wasser, Alkoholen und verdünnten Säuren spaltet sich unterchlorige Säure ab, und es entsteht Dichloroxychinolin:



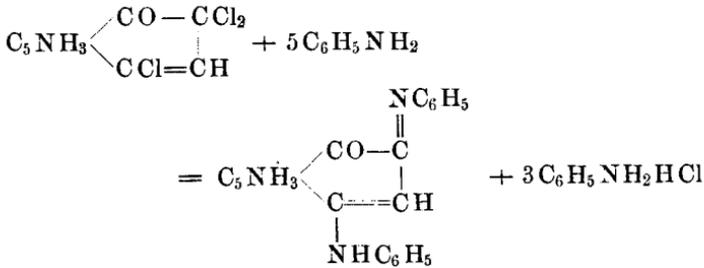
Neben dem Dichloroxychinolin entsteht beim Kochen mit Methylalkohol noch ein Dichlordioxychinolin, mit Aethylalkohol ein Aethoxydichloroxychinolin. Diese Körper sind als Carbostyrilderivate aufzufassen, und beruht ihre Bildung auf der oxydierenden Wirkung der unterchlorigen Säure auf Dichloroxychinolin, wie sie beim Chinolin und Derivaten bereits mehrfach beobachtet worden ist<sup>1)</sup>. Man kann annehmen, dass zuerst ein Additionsproduct entsteht, welches unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in das Carbostyrilderivat übergeht.



Gegen Anilin zeigt das Trichlorketochinolin genau das Verhalten des entsprechenden Naphtolderivates, und ist diese Reaction insofern von Wichtigkeit, als dadurch die Constitution dieser Ver-

<sup>1)</sup> Erlenmeyer und Rosenhek, diese Berichte XVIII, 3295; A. Einhorn und R. Lauch, Ann. Chem. Pharm. 243, 342.

bindungen klar gelegt wird. Es entsteht, indem alles Chlor austritt, Anilidochinolinchinonanilid:



Das mit Braunstein und Salzsäure erhaltene Pentachlorketochinolin ist, wie bereits erwähnt, sehr zersetzlich. Es geht sehr leicht in ein Trichloroxychinolin über, welchem nach dieser

Bildungsweise die Formel  $\text{C}_5\text{NH}_3 \begin{cases} \text{COH}=\text{CCl} \\ \text{C Cl}=\text{CCl} \end{cases}$  zukommen dürfte.

Dasselbe Trichloroxychinolin wird auch erhalten beim Kochen der chlorhaltigen Mutterlauge von der Darstellung des Trichlorketochinolins. In derselben kann ein Pentachlorketochinolin nicht enthalten sein, da sie alle Reactionen des Trichlorketoderivates zeigt, besonders aber mit Sulfid nicht Trichloroxychinolin, sondern das Dichlorid gibt. Die Bildung des Trichloroxychinolins beruht demnach auf der vorherigen Bildung von Dichlorderivat und späterer Substitution, welche aber erst in der Wärme stattfindet.

#### Monochloroxychinolin, $\text{C}_5\text{NH}_3\text{C}_4\text{H}_2\text{ClOH}$ .

Diese Verbindung entsteht in geringer Menge, wenn in gut gekühlte Lösungen von 5 g Oxychinolin in 30 g Eisessig Chlor eingeleitet wird. Das zuerst sich ausscheidende Reactionsproduct ist freies Dichloroxychinolin, welches aus der grünen, noch unverändertes Oxychinolin enthaltenden Lösung in dünnen verfilzten Nadeln ausfällt. In diesem Stadium der Reaction konnte Monochloroxychinolin nicht nachgewiesen werden. Dasselbe scheidet sich erst beim weiteren Einleiten von Chlor ab; hierbei geht das ausgeschiedene Dichloroxychinolin in gelbes salzsaures Salz über, während ein Theil des noch unangegriffenen Oxychinolins salzsaures Monochloroxychinolin bildet. Sobald die letzten grünen Theilchen in der Reactionsmasse verschwunden waren, wurde die Chlorirung unterbrochen und die Flüssigkeit abgesaugt. Der gelbe Rückstand wurde zur Entfernung des salzsauren Dichloroxychinolins mit Alkohol gut ausgewaschen und das rückständige Salz in heisser verdünnter Salzsäure gelöst. Aus der gelben Lösung wurde durch Fällen mit Soda und Umkrystallisiren des erhaltenen Niederschlages aus Methylalkohol

und Benzin Monochloroxychinolin in weissen, bei 129—130° schmelzenden Nadelchen erhalten. Eine Chlorbestimmung ergab:

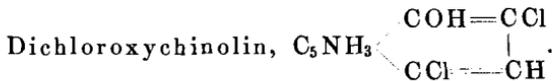
	Gefunden	Berechnet
Cl	19.5	19.7 pCt.

Das sehr beständige salzsäure Salz bildet kleine gelbe Nadelchen, ist in Alkohol und heissem säurehaltigen Wasser ziemlich leicht löslich, schmilzt bei 253° und sublimirt in compacten Kryställchen. — Das Platindoppelsalz bildet gelbe, theilweise zu Warzen vereinigte Nadelchen, welche in kaltem säurehaltigen Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind. Das über Kali getrocknete Salz verliert bei 110—120° 2 Mol. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_6NOCl \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ .
H <sub>2</sub> O	4.3	4.5 pCt.
Pt	25.3	25.3 »

für getrocknete Substanz.

Aus dem Verhalten gegen Chlor, mit welchem es sehr leicht Dichloroxychinolin bildet, ergibt sich, dass das Chloratom entweder in der Para- oder Orthostellung zur Hydroxylgruppe steht.



Wird Chlor in eine nicht gekühlte, zehnpcentige Eisessiglösung von Oxychinolin eingeleitet, so geht die dunkle Farbe der Lösung bald in eine weingelbe über unter Lösung etwa entstandener grüner Flocken. Die Chlorirung wird jetzt unterbrochen, die Lösung in Wasser gegossen und die krystallinische Abscheidung aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Lange, feine, verwobene Nadeln, welche in heissem Benzin, Benzol mässig, in Alkohol und Eisessig in der Wärme leicht, bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich sind. Schmelzpunkt 179—180°.

	Gefunden	Berechnet
C	49.9	50.4 pCt.
H	2.5	2.3 »
Cl	33.4	33.1 »

Dasselbe Dichloroxychinolin wird auch erhalten durch Zersetzung des Trichlorketochinolins mit saurem schwefligsauren Natrium, oder durch Kochen desselben mit Alkohol oder verdünnten Säuren. In mehr oder weniger geringer Menge bildet es sich bei allen Umsetzungen des Trichlorketochinolins<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Nach den Angaben von Einhorn und Lauch (Ann. Chem. Pharm. 243, 361) scheint sich dieses Dichloroxychinolin auch bei der Einwirkung von Hypochlorit auf eine alkoholische Oxychinolinlösung zu bilden.

In seinem Verhalten zeigt das Dichloroxychinolin sowohl basischen wie phenolartigen Charakter. Von Alkalilangen wie Säuren wird es leicht mit gelber Farbe gelöst; doch sind die Salze leicht zersetzlich, sodass es nicht gelang, sie durch Umkrystallisiren zu erhalten, indem freies Dichloroxychinolin beim Erkalten concentrirter Lösungen abgeschieden wurde. Stark saure Lösungen werden durch Wasser gefällt. — Das Chlorhydrat wurde durch Verdunstenlassen seiner sauren Lösung in langen gelben Nadeln erhalten. Das Platindoppelsalz fällt aus heissen salzsauren Lösungen in langen orangefarbenen Nadeln aus. Dasselbe verliert bei 120° 2 Mol. Wasser.

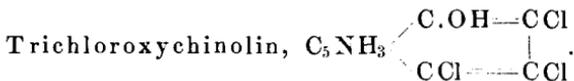
	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5NOCl_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$
H <sub>2</sub> O	4.1	4.1 pCt.
Pt	22.1; 22.2	22.2 »

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird eine sehr leicht zersetzliche Acetylverbindung gebildet. Durch Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser wird Dichlorid regenerirt, ebenso durch längeres Kochen mit Eisessig. Die Substanz wurde rein erhalten durch mehrmalige Krystallisation des aus dem überschüssigen Essigsäureanhydrid ausgeschiedenen Rohproductes mit Benzin. Kleine weisse Kryställchen, welche bei 97—98° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_4NCl_2O \cdot COCH_3$
Cl	27.8	27.6 pCt.

Wird das Dichlorid in Chloroformlösung weiter mit Chlor behandelt, so entsteht Trichlorketochinolin, welches durch Schmelzpunkt und Anilinreaction erkannt wurde. Mit Eisenchlorid giebt die salzsaure Lösung des Dichloroxychinolins einen schwarzen Niederschlag. Salpetersäure giebt kein Chinonderivat.

Die Constitution des Dichlorids,  $C_5NH_3$   $\begin{matrix} \diagup COH \cdots CCl \\ \diagdown CCl \cdots CH \end{matrix}$ , ergibt sich aus der des Trichlorketochinolins.



Das letzte Product der Einwirkung von Chlor auf Lösungen von Oxychinolin ist Trichlorketochinolin, während die Bildung eines Trichlorsubstitutionsproductes direct nicht beobachtet werden konnte. Leicht erhält man es durch Kochen der chlorhaltigen Mutterlauge vom Trichlorketochinolin. Die hell weingelbe Farbe der Lösung geht dabei in Roth über, und beim Erkalten scheidet sich eine krystallinische Masse ab, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus

Eisessig unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten wurde. Durch Zersetzung der salzsauren Lösung des Pentachlorids mit Natriumbisulfid oder Wasser entsteht ebenfalls Trichloroxychinolin. Wie das Dichlorid, bildet es lange weisse, wollig verfilzte Nadeln, welche sich durch schwerere Löslichkeit vom ersteren unterscheiden.

	Gefunden	Berechnet
C	43.6	43.6 pCt.
H	1.7	1.6 »
Cl	42.1	42.7 »

Trichloroxychinolin schmilzt bei 213 — 214°. In Alkohol und kaltem Eisessig ist es schwer, in heissem leicht löslich. Auch in verdünnten Säuren ist es schwerer löslich als das Dichlorid. Von heisser Sodalösung wird es nicht zersetzt; die Lösung giebt beim Erkalten bei 270° schmelzendes Natriumsalz. Trichloroxychinolin-kalium, durch Kochen mit concentrirter Kalilauge erhalten, bildet strahlig krystallinische Kügelchen. Mit Anilin findet keine Reaction statt. Die Py<sub>2</sub>-Stellung scheint demnach nicht besetzt zu sein, was auch aus der Beständigkeit des Chlorids gegen Alkali hervorgeht. In concentrirten Säuren ist das Trichlorid leicht löslich; auf Wasserzusatz wird es wieder ausgefällt. Das salzsaure Salz, durch Verdunstenlassen der salzsauren Lösung erhalten, bildet gelbe Nadelchen, das Platindoppelsalz, aus verdünnter Salzsäure krystallisirt, orange-farbene, lange Nadeln, welche erst bei 140—150° 2 Moleküle Wasser verlieren.

Bei 100 — 120° resp. 120 — 130° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> NOCl <sub>3</sub> HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O
Pt	20.7	20.7 pCt.

Beim Erhitzen auf 140 — 150° verwittern die orangefarbenen Nadeln unter Bildung des wasserfreien gelben Salzes.

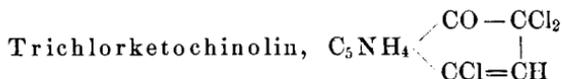
	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	3.9	3.8 pCt.

Acetyltrichloroxychinolin bildet sich leicht beim Kochen des Trichlorids mit Essigsäureanhydrid. Beim Erkalten scheiden sich kurze dicke Säulchen ab, welche beim Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid dünne, durchsichtige, schön ausgebildete Schwalbenschwanzzwillinge geben, die an der Luft schnell verwittern. Schmelzpunkt 172—173°. Die Verbindung ist leicht zersetzlich.

	Gefunden	Berechnet
Cl	36.0	36.5 pCt.

Wird in Chloroform suspendirtes Trichloroxychinolin mit Chlor behandelt, geht es bald in Lösung. Die sich aus derselben aus-

scheidende gelbe, pulverige Masse, welche bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist, schmilzt bei  $175^{\circ}$  unter starker Zersetzung. Beim Kochen mit Alkohol wird Trichloroxychinolin zurückgebildet. Mit Anilin in alkoholischer Lösung tritt tief braunrothe Färbung ein. Es scheint ein Chloradditionsproduct, vielleicht ein Tetrachlorketon vorzuliegen, dessen Untersuchung vorläufig zurückgestellt wurde.



Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Oxychinolinlösungen ist Trichlorketochinolin, durch Oxydation aus dem Dichloroxychinolin hervorgegangen. Der durch Einleiten von Chlor in kalt gehaltene Eisessiglösungen bis zur Sättigung erhaltene dicke, fast weisse Krystallbrei wird gut abgesaugt, mit Eisessig ausgewaschen und sofort weiter verarbeitet, da das Rohproduct sehr leicht zersetzlich, hygroskopisch und lichtempfindlich ist.

Beim Trocknen über Kali und Schwefelsäure findet schon Zersetzung statt, wie Schmelzpunktsbestimmungen zeigten. Frische, zwischen Fliesspapier getrocknete Substanz schmilzt bei  $93 - 95^{\circ}$  zu einer hellgelben Flüssigkeit, welche bei  $100 - 120^{\circ}$  unter Gasentwicklung zersetzt wird; die wieder fest gewordene Substanz schmilzt dann bei  $170 - 180^{\circ}$  unter starker Zersetzung. Ueber Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Substanz zeigt dieses Verhalten nicht mehr, indem sie erst bei  $160^{\circ}$  sich zu zersetzen beginnt und bei  $180^{\circ}$  schmilzt. Das Reactionsproduct zeigt noch basische Eigenschaften, indem es sich in mässig verdünnter Salzsäure leicht auflöst. Bei Anwendung geringer Mengen Flüssigkeit erstarrt die Lösung bald zu einem weissen Krystallbrei. Filtrirt man die concentrirte saure Lösung und lässt im Vacuum abdunsten, so wird schon als erste Ausscheidung in Folge von Zersetzung Dichloroxychinolin gebildet. Beim Erwärmen mit den verschiedensten Lösungsmitteln wird das Trichlorketochinolin zersetzt, meist unter Bildung von Dichloroxychinolin. Glatt wird letzteres gebildet bei der Reduction mit Natriumbisulfit.

Anilin bewirkt die Bildung von Anilidochinolinchinonanilid. Mit Wasser übergossen wird das Rohproduct ölig. Platinchlorid gibt ein sehr leicht lösliches Doppelsalz, welches beim Abdunsten im Vacuum wie beim Kochen ein Gemisch von Platinsalzen gibt, von denen das in grösster Menge entstandene für das Doppelsalz des Dichloroxychinolins stimmende Zahlen gab.

Es wurde auf verschiedenen Wegen versucht, das rohe Trichlorketochinolin, welches ein salzsaures Salz zu sein scheint, zu reinigen. Gut ausgewaschene frisch bereitete Substanz wurde in kaltem Alkohol gelöst und das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur an einem gut

ziehenden Ort der Verdunstung überlassen. Es wurden dicke, gelblichweisse Krystalle erhalten, welche durch Schlemmen mit Alkohol von zu gleicher Zeit entstandenen kleiner krystallisirten Beimengungen getrennt wurden. Die zerriebenen Krystalle wurden über Schwefelsäure, gegen Licht geschützt, getrocknet. Beim Schmelzen zeigte die Substanz das Verhalten der frisch bereiteten.

Die Analyse ergab:

Gefunden		Berechnet für $C_5NH_3$	$\begin{array}{l} \text{CO}-\text{CCl}_2 \\   \\ \text{CCl}=\text{CH} \end{array} + 2 \text{H}_2\text{O}$
C	34.7	33.8	pCt.
H	3.1	2.8	»
Cl	43.5	44.1	»
N	5.3	4.4	»

Die gefundenen Zahlen stimmen für ein, durch wenig Dichloroxychinolin verunreinigtes salzsaures Trichlorketochinolinhydrat. Bei einem anderen Versuch wurde durch Abdunstenlassen der stark salzsauren alkoholischen Lösung eine geringe Menge wasserheller Säulchen erhalten, welche bei  $100 - 102^\circ$  unter Zersetzung schmolzen und für Chlor stimmende Zahlen gaben.

Gefunden	Berechnet
Cl 44.2	44.1 pCt.

Demnach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das Rohproduct salzsaures Salz ist. Durch Zusatz von Wasser wird das Trichlorketochinolin ölig abgeschieden, und kann man durch Lösen des ausgeschiedenen Oeles in Aether, Trocknen desselben mit Chlorcalcium und Abdunsten im Vacuum über Schwefelsäure säure- und wasserfreies Trichlorketochinolin erhalten. Die ausgeschiedenen 1—2 cm langen, dünnen, spröden, weingelben Prismen wurden durch Umkrystallisiren aus wasserfreiem Benzin gereinigt. Es wurden glänzende, schwach gelbliche Nadeln erhalten, welche sich unzersetzt aufbewahren lassen und in Benzol, Alkohol und Eisessig leicht löslich sind. Sie zeigten alle Reactionen des Rohproductes. Bei  $98^\circ$  schmilzt die Substanz, die Schmelze wird nicht wieder fest, bräunt sich bei  $130^\circ$  und wird bei  $170^\circ$  unter starker Gasentwicklung vollständig zersetzt.

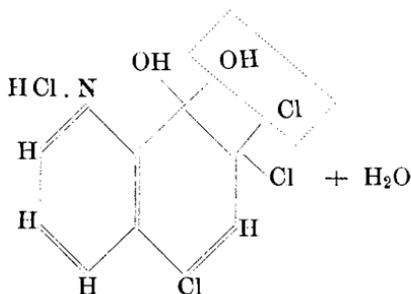
Die Analyse ergab für freies Trichlorketochinolin stimmende Zahlen.

Gefunden	Berechnet
C 44.1	43.5 pCt.
H 2.0	1.6 »
N 6.0	5.6 »
Cl 42.7	42.7 »

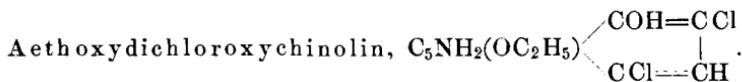
Die Bindung des Wasser in dem Trichlorketochinolinhydrat kann in verschiedener Weise gedacht werden. Entweder ist dasselbe als Krystallwasser vorhanden, oder aber, wie bereits bei verschiedenen Ketochloriden beobachtet worden ist, zum Theil der Carbonylgruppe angelagert:



Dem salzsauren Trichlorketohydrat kann die folgende Formel gegeben werden:



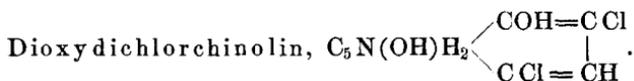
Eine derartige Constitution würde auch die grosse Unbeständigkeit des Hydrats gegenüber dem wasserfreien Trichlorketochinolin erklären, indem die so leicht bewirkte Bildung des Dichloroxychinolins auf die Abspaltung der unterchlorigen Säure zurückzuführen ist. Die letztere konnte bei allen Zersetzungen leicht nachgewiesen werden; dass sie zugleich auch eine oxydirende Wirkung auszuüben vermag unter Bildung von Dioxydichlorchinolin, wurde bereits oben hervorgehoben.



Wird eine äthylalkoholische Lösung von frisch vorbereitetem Trichlorketochinolin 1—2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, so findet beim Erkalten Abscheidung einer Krystallmasse statt, welche zum grössten Theil aus Dichloroxychinolin besteht neben sehr wenig Trichloroxychinolin und einer niedriger schmelzenden Substanz, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol rein erhalten werden kann. — Lange, sehr dünne, weisse wollige Nadeln, welche bei 150—151° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich sind. Die Analyse der schwer verbrennlichen Substanz wurde mit gepulvertem chromsauren Blei ausgeführt und ergab für den Aethyläther eines Dioxydichlorchinolins stimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	51.0	51.2 pCt.
H	3.7	3.5 »
Cl	27.4	27.4 »

Die Basicität der Substanz ist im Vergleich mit den Derivaten des Monooxychinolins bedeutend geringer. Die Lösung in concentrirter Salzsäure wird auf Wasserzusatz wieder gefällt. Durch Zusatz von Säuren zu in Alkohol suspendirter Substanz wird dieselbe nicht leichter löslich; die sauren Lösungen zeigen keine gelbe Farbe. Die Lösung in heisser alkoholischer Natronlange scheidet beim Erkalten schwammiges Natronsalz ab. — Beim zweistündigen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 110—120° wird unter Abspaltung von Chloraethyl eine klare Lösung erhalten, welche auf Wasserzusatz einen weissen, flockigen Niederschlag giebt von

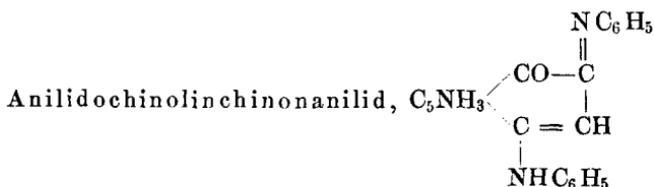


Durch Umkrystallisiren aus Alkohol werden kleine, bei 278° schmelzende Nadeln erhalten. Derselbe Körper wird gebildet, wenn an Stelle des Aethylalkohols Methylalkohol zur Zersetzung des Trichlorketochinolins verwandt wird. Dioxydichlorchinolin ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich, als die Chloride des Monooxychinolins und kann dadurch von denselben leicht getrennt werden. Aus Methylalkohol krystallisirt es in wasserhellen, methylalkoholhaltigen Nadeln, welche bald verwittern.

Es entsteht, wie der Aethyläther, nur in geringer Menge. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_3N(OH)_2Cl_2$
C	47.1	47.2 pCt.
H	2.4	2.2 »
Cl	30.5	30.6 »

Die verschiedene Wirkung des Methyl- und Aethylalkohols muss auf die verschiedene Beständigkeit der Unterchlorigsäureäther zurückgeführt werden, welche sich bei der Zersetzung des Trichlorketohydrates bilden und auf Dichloroxychinolin einwirken, wie bereits ausgeführt wurde (vergl. vorne).



Eine sehr charakteristische Reaction zeigt das rohe wie reine Ketochlorid mit Anilin. Wird ersteres in viel kaltem Alkohol gelöst

und ein Ueberschuss Anilin zugegeben, so färbt sich die Flüssigkeit sofort tiefroth unter starkem Erwärmen und scheidet nach einiger Zeit rothe, goldglänzende kleine Blättchen ab. Nach dem Absaugen und Auswaschen kann die Substanz durch Krystallisation aus Eisessig-Alkohol in sehr schönen langen Nadeln erhalten werden.

Bei der Darstellung grösserer Mengen ist stark zu verdünnen und die heftige Reaction durch Wasserkühlung zu mindern. — Das Anilid ist chlorfrei, schmilzt bei  $222^{\circ}$  und zeigt die Eigenschaften einer schwachen Base, indem sich die Salze schon durch Wasser zersetzen. Angesäuertes Wasser löst es mit tief blauvioletter Farbe. In reinem Wasser ist es unlöslich, in Alkohol schwer, in Eisessig leichter löslich. Die Analyse ergab, dass an Stelle der 3 Atome Chlor 2 Anilinreste eingetreten sind.

	Berechnet	Gefunden
C	77.3	77.5 pCt.
H	4.7	4.6 »
N	13.0	12.9 »

Dem Anilidonaphtochinonanilid<sup>1)</sup>, welches in ähnlicher Weise aus dem Trichlorketonaphtalin entsteht<sup>2)</sup>, ist es zum Verwecheln ähnlich, was für die Constitution des Trichlorketochinolins von Wichtigkeit ist.

Das Chlorhydrat bildet, aus angesäuertem Alkohol erhalten, kleine, dunkle, goldglänzende Nadelchen. Die leichte Zersetzlichkeit des Salzes verursachte, dass bei den Analysen 1—1.5 pCt. Chlor zu wenig gefunden wurde; doch erhellt aus denselben, dass die Base einsäurig ist. Ein Platindoppelsalz konnte nicht erhalten werden. Das Chlorzinkdoppelsalz bildet eine nicht krystallisirende braunschwarze Masse. Das Pikrat bildet, aus alkoholischer Lösung erhalten, dunkel kupferfarbene Nadeln. Die Analyse ergab 15.5 pCt. Stickstoff, die Theorie verlangt 15.2 pCt. Das Acetat, aus fünfzigprocentiger Essigsäure erhalten, bildet broncefarbene Nadelchen, welche bei  $199^{\circ}$  schmelzen und durch Wasser sehr leicht zersetzt werden.

Gegen Alkalien zeigt das Anilid eine grosse Beständigkeit; längeres Kochen mit alkoholischem Kali oder concentrirtem wässrigen Kali bewirkt keine Veränderung. Leicht wird es dagegen von Säuren angegriffen, indem Anilin abgespalten wird. Zahlreiche Versuche, die Spaltungsproducte — wohl Oxychinolinchinon und dessen Monanilid — zu fassen, gelangen nicht. Nach einstündigem Erhitzen mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure im Rohr auf  $110^{\circ}$  oder durch Kochen am Rückflusskühler, bis die Lösung grün geworden war, wurde beim Erkalten eine goldgelbe, krystallinische Substanz erhalten,

<sup>1)</sup> Th. Zincke, diese Berichte XV, 481.

<sup>2)</sup> Th. Zincke und Kegel, diese Berichte XXI, 1039.

welche sich durch ausserordentlich leichte Löslichkeit auszeichnete. Es gelang nicht dieselbe zu reinigen. In Alkalien und Säuren leicht löslich, konnte sie aus den Lösungen nicht wieder erhalten werden. Beim Eindampfen der sauren Lösung trat Zersetzung ein. Versuche die freien Basen mit Kaliumbicarbonat oder Natriumacetat abzuscheiden, ergaben wohl pulverige röthliche Niederschläge, indess zersetzten sich dieselben beim Umkrystallisiren. Nur in geringer Menge wurden graugrüne Producte abgeschieden, welche krystallinisches salzsaures Salz gaben. Bei einigen Versuchen wurden sehr schöne, grosse, federartige, rothe Krystalle erhalten, welche gelbgrünen Reflex zeigten, aber bald verwitterten.

#### Pentachlorketochinolin.

Ein Pentachlorketoderivat des Naphtalins erhält man durch Stehenlassen einer mit Chlor gesättigten Eisessiglösung des  $\alpha$ -Naphtols. Beim Chloriren des Oxychinolins ist das Endproduct nur Trichlorketochinolin. Versuche durch weiteres Einleiten in eine mit Salzsäure versetzte Eisessiglösung von Trichlorketochinolin letzteres weiter zu chloriren, gelangen nicht. Dagegen gab die Chlorirung im geschlossenen Rohr ein Resultat, indem ein äusserst leicht zersetzlicher Körper erhalten wurde, der bislang nur in Form des Platinsalzes isolirt werden konnte. —

5 g frisch bereitetes, gut abgesaugtes, salzsaures Trichlorketochinolinhydrat wurden mit 3.5 g gepulvertem Braunstein und 18 g concentrirter Salzsäure im Rohr auf  $140-150^{\circ}$  6 Stunden lang erhitzt. Die erhaltene klare gelbe Lösung wurde durch Filtration von einem dicken, öligen Product getrennt. Die Lösung gab beim Versetzen mit Wasser, wie bei der Reduction mit Natriumbisulfit Trichloroxychinolin. Mit Anilin fand keine Reaction statt. Mit Platinchlorid entstand sofort ein strohgelber Niederschlag, welcher sich durch seine Eigenschaften wie durch Zusammensetzung von dem Doppelsalz des Trichloroxychinolins unterschied. Die Analyse stimmte für ein Doppelsalz des Pentachlorketochinolins.

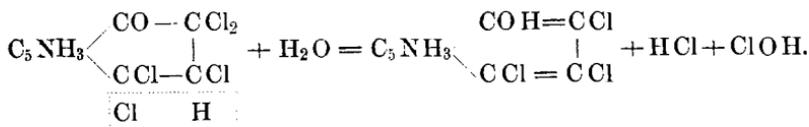
	Berechnet
Gefunden	für $\left( \text{C}_6\text{NH}_3 \begin{matrix} \text{CO} - \text{C Cl}_2 \\ \text{C Cl}_2 = \text{CCl} \end{matrix} \cdot \text{H Cl} \right)_2 \text{Pt Cl}_4$ .
18.8	18.6 pCt.

Beim Umkrystallisiren, sowie auch beim Trocknen verliert das Salz augenscheinlich Chlorwasserstoff und geht in das Salz eines Tetrachlorketochinolins über, was mit dem Verhalten des Pentachlorketohydronaphtalins insofern übereinstimmt, als auch dieses leicht Chlorwasserstoff abgibt. Bei  $110-120^{\circ}$  verlor das Salz 7.3 pCt. an Gewicht, während sich für 1 Molekül Salzsäure 6.9 pCt. berechnen.

Die Analyse des getrockneten (I) wie des umkrystallisirten Salzes (II) ergab:

		Gefunden		Berechnet	
		I.	II.	für $(C_6NH_3 \begin{matrix} \swarrow CO - CCl_2 \\ \searrow CCl = CCl \end{matrix} \cdot HCl)_2 PtCl_4$	
Pt	20.3	19.9	19.9	19.9 pCt.	

Die Zersetzung des Pentachlorketochinolins mit Wasser zu Trichloroxychinolin lässt sich leicht erklären. Chlorwasserstoff wird abgespalten, die Gruppe  $-CO-CCl_2-$  geht durch Aufnahme von Wasser und Abspaltung von unterchloriger Säure in die Chloroxygruppe über, und es resultirt Trichloroxychinolin:



**551. H. v. Pechmann und K. Wehsarg:  
Ueber Dinitrosoaceton.<sup>1)</sup>**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Die folgenden Zeilen enthalten einige weitere Beiträge zur Kenntniss des Dinitrosoacetons, welche an den kurzen Bericht über Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers<sup>2)</sup> anknüpfen.

<sup>1)</sup> Die Versuche, welche dieser und der folgenden Abhandlung zu Grunde liegen, sind in den Jahren 1886/87 von Karl Wehsarg ausgeführt, ihre Publication durch den Tod des letzteren verzögert worden. Karl Wehsarg aus Wörrstadt ist am 26. März 1887 zu Offenbach a/M. in Folge eines Herzschlages verschieden. Der Verstorbene, welcher einige Zeit in Gemeinschaft mit mir gearbeitet hat, war nach seinem kurz vorher erfolgten Eintritt in die Technik eben damit beschäftigt, die letzte Hand an seine Doctordissertation zu legen, als ihm ein plötzlicher Tod ein vorzeitiges Ende bereitere.

Bei der Sichtung des vorliegenden Versuchsmateriales und der Ergänzung unvollendeter Details habe ich mich der Unterstützung der Herren Dr. M. Philip und Dr. A. Nieme, welchen ich hiermit bestens danke, zu erfreuen gehabt.

H. v. Pechmann.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2465.