

82. Arnold Reissert: Pyridinabkömmlinge aus Anilidobrenzweinsäure und aus diesen entstehende Pyrrolderivate.

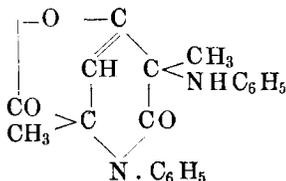
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor etwa 2 Jahren ¹⁾ habe ich mehrere Arbeiten veröffentlicht, welche die aus der Anilidobrenzweinsäure beim Erhitzen entstehenden Condensationsproducte zum Gegenstande hatten.

Wird Anilidobrenzweinsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so entsteht neben Wasser und einem dunkel gefärbten Syrup eine feste, krystallinische Masse. Diese Masse enthält zu etwa gleichen Theilen Pyranilpyroïnlacton und eine indifferente Substanz vom Schmelzpunkt 135° und der Formel C₂₀H₁₈N₂O₃. Die Trennung dieses Gemisches geschieht am besten in der Weise, dass man dasselbe bis zur vollständigen Entfärbung mit Aether wäscht. Der Rückstand besteht alsdann aus der reinen Verbindung vom Schmelzpunkt 135°, während der Rest dieses Körpers, sowie die gesammte Menge des Pyranilpyroïnlactons sich in der ätherischen Lösung befindet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels behandelt man den Rückstand mit verdünnter Natronlauge in gelinder Wärme, wodurch nur das Pyranilpyroïnlacton als pyranilpyroïnsaures Natron in Lösung geht. Das Ungelöste wird mit dem beim Waschen mit Aether ungelöst gebliebenen Antheil vereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die so erhaltene Verbindung ist bereits früher ²⁾ von mir beschrieben und als ein Pyridinabkömmling von der Constitution:



d. h. als N-Phenyl- α -keto- γ -oxy- β - α_1 -dimethyl- β -anilido- α_1 -tetrahydropyridincarbonic acid lactone angesprochen worden.

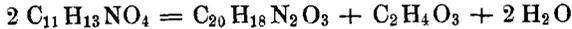
Ich will hier gleich bemerken, dass meine weiteren Arbeiten über diesen Körper diese früher angenommene Constitution durchaus bestätigt haben.

Was die Bildung einer solchen Verbindung wie die hier vorliegende aus Anilidobrenzweinsäure anlangt, so lässt sich dieselbe in folgender Weise leicht erklären, wie ich das schon in meiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand kurz angedeutet habe: Zwei

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1362, 1380, 1385.

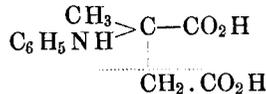
²⁾ Diese Berichte XXI, 1386.

Moleküle Anilidobrenzweinsäure treten unter Austritt von 2 Molekülen Wasser und 1 Molekül Glycolsäure zu dem Körper $C_{20}H_{18}N_2O_3$ zusammen:

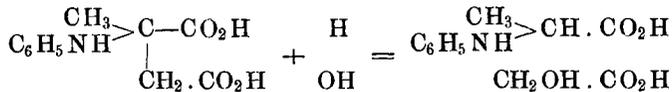


Die Glycolsäure konnte in der That aus dem oben erwähnten syrupösen Reactionsproduct gewonnen und in Gestalt ihres Kupfersalzes analysirt werden ¹⁾.

Die Bildung von Glycolsäure aus Anilidobrenzweinsäure:



lässt sich wohl nur durch eine Spaltung des Moleküls der letzteren an der durch die punktirte Linie bezeichneten Stelle erklären. Die Reaction würde unter Zuhilfenahme eines Moleküls Wasser in folgender Weise zu denken sein:

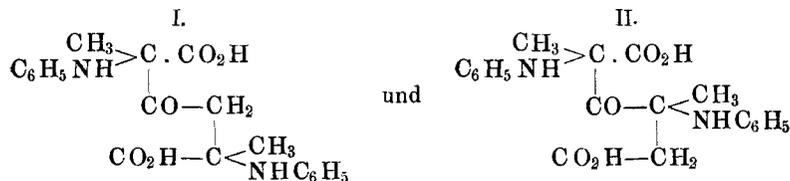


d. h. es müsste α -Anilidopropionsäure entstehen, welche sich nun mit einem zweiten intacten Molekül Anilidobrenzweinsäure weiter condensiren könnte.

Diese Auffassung legte mir den Versuch nahe, fertig gebildete α -Anilidopropionsäure mit Anilidobrenzweinsäure zu condensiren, doch wurde beim Erhitzen eines Gemenges dieser beiden Säuren im Oelbad nur Pyranilpyroïnlacton und unveränderte Anilidopropionsäure erhalten. Es lässt sich daraus der Schluss ziehen, dass die α -Anilidopropionsäure nur in statu nascendi zur Condensation mit Anilidobrenzweinsäure befähigt ist.

Diese Condensation kann aber offenbar nur in der Weise verlaufen, dass ein Eingreifen einer Carboxylgruppe der Anilidobrenzweinsäure in die α -Stellung der Anilidopropionsäure oder vielleicht richtiger in den Rest $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} > \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \end{array}$ stattfindet. Eine solche

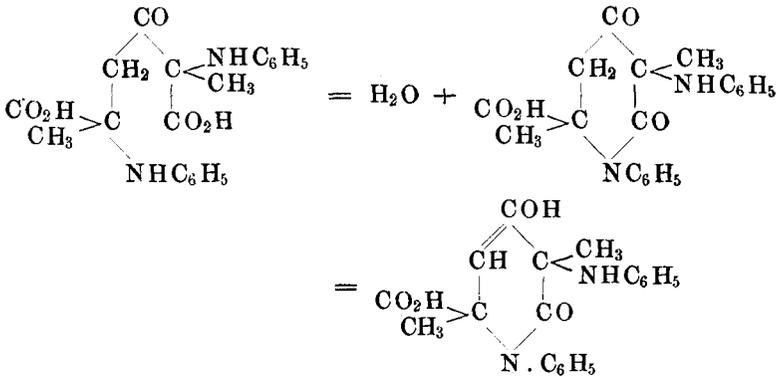
Reaction könnte zu zwei isomeren Verbindungen:



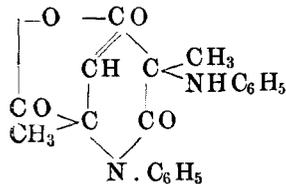
führen.

¹⁾ loc. cit. 1390.

Es lässt sich zeigen, dass der Vorgang sich in der durch die Formel I gekennzeichneten Richtung vollzieht. In dieser Säure, welche sich von dem oben erwähnten lactonartigen Körper durch einen Mehrgehalt von 2 Molekülen Wasser unterscheidet, befinden sich 2 Anilinreste in δ -Stellungen zu den Carboxylgruppen, es ist mithin die Gelegenheit zur Schliessung eines Pyridinringes durch Wasserabspaltung zwischen den Imid- und Carboxylgruppen gegeben. Diese Ringschliessung findet nun thatsächlich und zwar in dem durch die folgende Gleichung erläuterten Sinne statt:



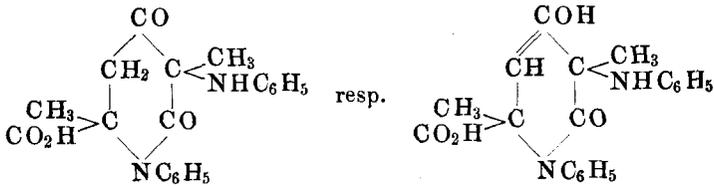
Das letztere Schema entspricht einer Säure von der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$; eine solche entsteht nun, wie bereits früher mitgeteilt wurde, wenn man das zuerst gebildete Reactionsproduct mit Natronlauge kocht, wobei es in Lösung geht, und diese Lösung neutralisirt. Es ist auch leicht ersichtlich, wie diese Säure, in der die Carboxylgruppe von einer Hydroxylgruppe durch 3 Kohlenstoffatome getrennt ist, welche also einer γ -Oxysäure entspricht, ein lactonartiges inneres Anhydrid zu bilden im Stande ist. Für dieses Anhydrid, welches das erste Product bei der Condensation der Anilidobrenzweinsäure darstellt, gelangen wir also zu der Formel:



d. h. zu derselben Formel, welche oben für diesen Körper aufgestellt wurde.

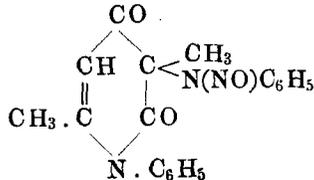
Wie bereits hervorgehoben wurde, kann der Zusammentritt je eines Moleküls Anilidobrenzweinsäure und α -Anilidopropionsäure auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Jede der so entstanden zu denken-

den zwei hypothetischen Verbindungen von der Formel $C_{20}H_{22}N_2O_5$ könnte dann durch weiteren Austritt eines Moleküls Wasser wiederum zwei verschiedene Säuren der Formel $C_{20}H_{20}N_2O_4$ liefern, so dass man 6 verschiedene Schemata für diesen Körper aufstellen kann. Von allen diesen a priori möglichen Fällen ist jedoch, wie weiter unten gezeigt werden wird, nur einer mit den beobachteten Thatsachen in Einklang zu bringen und das ist derjenige Fall, in dem der entstehenden Monocarbonsäure die derselben schon in der früheren Mittheilung beigelegte Formel



zuzuschreiben ist.

Die Erkenntniss, dass in der That diese und nur diese Formel der in Rede stehenden Verbindung zukommen kann, ergibt sich aus dem Verhalten derselben bei der Einwirkung von salpetriger Säure, eine Reaction, die ich gleichfalls schon früher¹⁾ beschrieben habe und die sich in der Weise vollzieht, dass eine Verbindung von der Formel



entsteht, d. h. erstens tritt eine Nitrosogruppe in den einfach gebundenen Anilinrest ein, zweitens wird eine Carboxylgruppe abgespalten und drittens werden 2 Wasserstoffatome aboxydirt. Die für den Körper $C_{20}H_{20}N_2O_4$ oben angeführte Formel ist nun die einzige von allen 6 möglichen Isomeren, welche nach Abspaltung der Carboxylgruppe und Ersatz derselben durch Wasserstoff zwei in dem Pyridinringe stehende einander benachbarte, also durch Oxydation abspaltbare Wasserstoffatome aufweist, mithin die einzige Formel, welche mit dem beschriebenen Vorgang nicht im Widerspruch steht.

Um weitere Anhaltspunkte für die Richtigkeit meiner Auffassung zu gewinnen, habe ich das Lacton $C_{20}H_{18}N_2O_3$, sowie die Säure $C_{20}H_{20}N_2O_4$ der Reduction unterworfen, um womöglich zu einem sauerstofffreien Abkömmling des Piperidins zu gelangen. Es gelang hierbei einmal und zwar bei Anwendung von Natrium in siedender

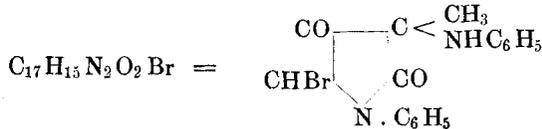
¹⁾ loc. cit. 1388.

alkoholischer Lösung als Reduktionsmittel, eine kleine Menge einer festen piperidinähnlich riechenden stickstoffhaltigen Base vom Schmelzpunkt 144° zu isoliren, welche ein bei 235° schmelzendes Platindoppelsalz lieferte. Daneben treten beträchtliche Mengen freien Anilins auf.

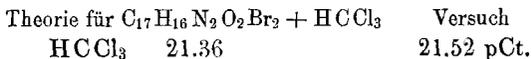
Wenngleich die geringe Menge der erhaltenen festen Base eine nähere Untersuchung derselben ausschloss, so zeigt doch dieser Verlauf der Reduction deutlich die verschiedene Bindungsart der beiden in der Säure $C_{20}H_{20}N_2O_4$ enthaltenen Anilinreste, von denen der eine in Gestalt von Anilin abgespalten wird, während der andere, dessen Stickstoffatom offenbar einem ringförmigen Complex angehört, mit demselben verbunden bleibt und die Bildung der festen Base bedingt.

Da auch die Oxydation keinen Aufschluss über die Richtigkeit oder Unrichtigkeit meiner Auffassung über die Constitution des lactonartigen Körpers gab, so wandte ich mich dem Studium der Einwirkung des Broms auf denselben zu und gelangte auf diesem Wege in der That zu dem mir gesteckten Ziel.

N-Phenyl- α - β_1 -diketo- β -methyl- β -anilido-
 α_1 -brompyrrolidin,



Wird die Verbindung $C_{20}H_{18}N_2O_3$ in der 10fachen Menge Chloroform gelöst und zu dieser Lösung Brom, gleichfalls in Chloroform gelöst, unter Kühlung langsam zutropfen gelassen, so beginnt, sobald 2 Atome Brom auf 1 Molekül des Lactons zugesetzt sind, eine Ausscheidung weisser Kryställchen, die bald die ganze Flüssigkeit erfüllen. Dieser Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Das Gewicht desselben beträgt mehr als die Summe der Gewichte des angewandten Broms und Lactons, was auf einen Gehalt an Krystallchloroform hinweist. In der That giebt der Körper beim längeren Erhitzen auf 100° Chloroform ab; der Gewichtsverlust deutete darauf hin, dass die Verbindung 1 Molekül Chloroform enthält.



Das zurückbleibende, rein weisse mikrokristallinische Product ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, doch wird es durch kochendes Wasser verändert, indem hierdurch Bromwasserstoff abgespalten wird. Zur quantitativen Bestimmung des letzteren wurde eine gewogene Menge des bei 100° bis zu constantem Gewicht getrockneten Bromproductes mit Wasser am Rückflusskühler gekocht, von der un-

gelösten Substanz abfiltrirt und im Filtrat der Bromwasserstoff durch Silbernitrat bestimmt. Es wurden hierbei Zahlen erhalten, welche zeigen, dass die Verbindung $C_{17}H_{16}N_2O_2Br_2$ 1 Molekül Bromwasserstoff abgegeben hat.

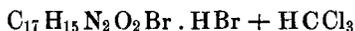
	Theorie	Versuch
HBr	18.41	18.03 pCt.

Eine Bestimmung des gesammten in der Verbindung $C_{17}H_{16}N_2O_2Br_2$ enthaltenen Broms ergab:

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
Br	36.36	35.75	36.04 pCt.

Dieselbe Abspaltung von Bromwasserstoff wird durch Behandeln des Bromproducts mit Natronlauge in der Kälte erzielt, doch wird hierbei der resultirende Körper theilweise unter Lösung weiter verändert.

Das bei der Bromirung direct erhaltene Product stellt also das Bromhydrat einer Base dar, welches mit 1 Molekül Chloroform krystallisirt, diesem Product kommt die Formel



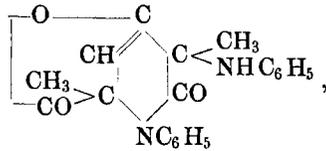
zu.

Der mit Wasser ausgekochte Körper, welcher die freie Base darstellt, wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in feinen weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 141° erhalten, deren Analyse zu der Formel $C_{17}H_{15}N_2O_2Br$ führte:

	Theorie		Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	
C_{17}	204	56.83	56.50	56.97	—	—	pCt.
H_{15}	15	4.18	4.65	4.65	—	—	»
N_2	28	7.80	—	—	8.35	—	»
Br	80	22.28	—	—	—	22.34	»
O_2	32	8.91	—	—	—	—	»
	359	100.00.					

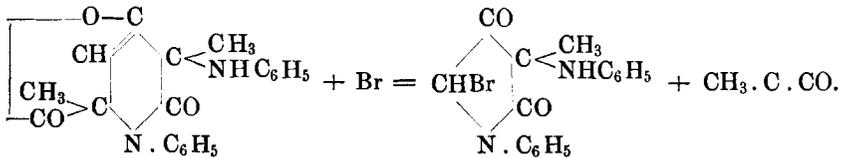
Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Alkohol, Aether, Eisessig, nicht in Wasser und Ligroin. In concentrirten Mineralsäuren löst sie sich beim Erhitzen auf und wird beim Verdünnen mit Wasser unverändert abgeschieden. In Alkalien löst sich der Körper beim Erhitzen leicht auf. Was die Entstehung dieses Productes aus dem Lacton von der Formel $C_{20}H_{18}N_2O_3$ betrifft, so fällt dabei zunächst auf, dass letztgenannter Körper einen Complex von

3 Kohlenstoffatomen abgespalten hat. Erinuert man sich der Formel, welche dem Lacton beigelegt wurde,



so sieht man, dass dasselbe einen solchen Complex von 3 Kohlenstoffatomen in einer α -Stellung des Pyridinringes enthält. Dass die in der α -Stellung eines Pyridinringes befindliche Atomgruppe bei der Einwirkung von Säuren herausgespalten werden kann, ist einmal von Hantzsch¹⁾ beobachtet worden. In dem von Hantzsch beschriebenen Falle enthielt der Pyridinring in der β -Stellung eine Carboxylgruppe, welche nach Herausspaltung des α -Kohlenstoffatoms an dessen Stelle mit dem Stickstoffatom in Reaction trat und so die Schliessung eines neuen Pyridinringes veranlasste.

In dem vorliegenden Falle hat nun eine ganz ähnliche Reaction stattgefunden, welche sich in der folgenden Weise formuliren lässt: Das Lacton enthält nach der obigen Formel eine doppelte Bindung, hier wird also die Einwirkung des Broms statthaben, indem diese doppelte Bindung durch Bromaddition in die einfache übergeht. Dadurch wird aber die Lactonbindung nothwendig gesprengt und nun wird die ganze Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}$ abgespalten, während gleichzeitig das β -Kohlenstoffatom mit dem Stickstoff in Bindung tritt. Der Vorgang lässt sich durch die folgenden Formeln wiedergeben:



In welcher Gestalt der Rest $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}$ auftritt, konnte nicht ermittelt werden, doch lässt sich mit Sicherheit feststellen, dass ein zweites Atom Brom auf diesen Complex dergestalt einwirkt, dass demselben ein Wasserstoffatom unter Bildung von Bromwasserstoff entzogen wird. Dieser Bromwasserstoff vereinigt sich dann sogleich mit dem Körper $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$ zu einem Bromhydrat, wie das schon oben angedeutet wurde.

Die Möglichkeit, dass das Bromatom der Verbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$ sich in einem der beiden Phenylreste befinden könnte, erscheint dadurch

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1076, 2903.

unwahrscheinlich, dass dieses Bromatom sich viel schwerer durch Wasserstoff ersetzen lässt, als das gewöhnlich bei bromirten Anilinen der Fall ist. Dieses Bromatom konnte nämlich durch Natriumamalgam in essigsaurer Lösung selbst in der Siedehitze nicht eliminirt werden, während stärkere Reductionsmittel eine Abspaltung von Anilin hervorriefen. Eine derartige Widerstandsfähigkeit des Broms gegen reducirende Agentien ist auch bei einigen Bromchinolinen beobachtet worden.

N-Phenyl- α - β -diketo- β -methyl- β -nitrosanilido- α - β -brompyrrolidin, $C_{17}H_{14}N_3O_3Br$.

Zur näheren Charakterisirung des Bromproducts wurde dasselbe in essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt. Hierbei tritt, wie zu erwarten war, eine Nitrosogruppe in das Molekül des Körpers ein. Das Product fällt als schön krystallisirende Verbindung beim Verdünnen der Lösung mit Wasser aus und wird durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in Nadelchen vom Schmelzpunkt 199.5° erhalten. Eine Analyse gab auf die obige Formel stimmende Zahlen:

	Theorie		Versuch.		pCt.
			I.	II.	
C ₁₇	204	52.58	52.67	—	
H ₁₄	14	3.61	4.13	—	›
N ₃	42	10.82	—	11.22	›
O ₃	48	12.37	—	—	›
Br	80	20.62	—	—	›
	388	100.00			

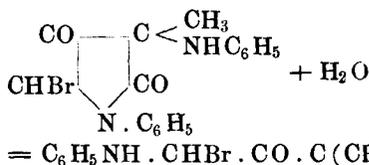
N-Phenyl- α - β -diketo- β -methyl- β -anilido- α - β -dibrompyrrolidin, $C_{17}H_{14}N_2O_2Br_2$.

Wird die bei der Bromirung der Verbindung $C_{20}H_{18}N_2O_3$ erhaltene Chloroformlösung verdunstet, so hinterbleibt eine geringe Menge eines höher bromirten Productes, das sich durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol leicht reinigen lässt und auf diese Weise in glänzenden, bei 134° schmelzenden Blättchen erhalten wird. Die Analyse gab Zahlen, welche zu der oben angeführten Formel führen:

	Theorie		Versuch			pCt.
			I.	II.	III.	
C ₁₇	204	46.58	46.29	—	—	
H ₁₄	14	3.20	3.61	—	—	›
N ₂	28	6.39	—	6.80	—	›
O ₂	32	7.30	—	—	—	›
Br ₂	160	36.53	—	—	36.16	›
	438	100.00				

α - γ -Dianilido- α -methyl- γ -bromacetessigsäure,
 $C_{17}H_{17}N_2O_3Br = C_6H_5NH \cdot CHBr \cdot CO \cdot C(CH_3)(NHC_6H_5) \cdot CO_2H$.

War das Monobromproduct von der Formel $C_{17}H_{15}N_2O_2Br$ in der That ein Pyrrolidinderivat von der angeführten Constitution, so konnte dasselbe unter Aufnahme von Wasser und Sprengung des Ringes in eine Verbindung von der Form einer substituirtten Acetessigsäure übergehen, wie das durch die folgende Gleichung verdeutlicht wird:



Ich habe bereits erwähnt, dass das Monobromproduct sich in der Kälte in Natronlauge theilweise auflöst, in der Hitze erfolgt diese Auflösung leicht und vollständig. Wird die alkalische Lösung abgekühlt, so krystallisirt bei genügender Concentration ein Theil der Substanz in Gestalt des weiter unten beschriebenen Natronsalzes aus. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Versetzen mit Mineralsäuren einen im Säureüberschuss unlöslichen weissen Niederschlag. Derselbe wurde aus verdünntem Alkohol oder aus Essigsäure umkrystallisirt und so ein neuer Körper in Gestalt kleiner Nadelchen vom Schmelzpunkt 157° erhalten. Er unterscheidet sich von dem ursprünglichen Product durch den Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser, besitzt also die Formel $C_{17}H_{17}N_2O_3Br$.

Analyse:

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	I.	II.	III.
C_{17}	204	54.11	54.05	—	— pCt.
H_{17}	17	4.51	4.99	—	— »
N_2	28	7.43	—	7.71	— »
O_3	48	12.73	—	—	— »
Br	80	21.22	—	—	21.45 »
	377	100.00			

Diese Verbindung ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol leicht löslich, in concentrirten Säuren löst sie sich beim Kochen allmählich auf, geht aber dabei in den vorigen um 1 Molekül Wasser ärmeren Körper vom Schmelzpunkt 141° über.

Der Körper stellt eine einbasische Säure dar, er löst sich daher leicht in Alkalien. Die Salze sind wenig charakteristisch mit Ausnahme des Natriumsalzes, welches man, wie bemerkt, direct beim Auflösen des Anhydrids in Natronlauge als einen in überschüssiger Natronlauge schwer löslichen krystallinischen Niederschlag erhält.

Durch Auflösen in Wasser und langsames Verdunsten des Lösungsmittels wird das Salz in kleinen zu Warzen vereinigten Nadelchen erhalten, welche der Formel $C_{17}H_{16}N_2O_3BrNa + 3aq$ entsprechen.

Analyse:

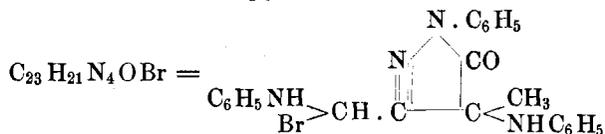
	Theorie	Versuch
H ₂ O	11.92	11.79 pCt.
Na ¹⁾	5.76	5.50 »

Nitroso- α - γ -dianilido- α -methyl- γ -bromacetessigsäure,
 $C_{17}H_{16}N_3O_4Br$.

Die Säure von der Formel $C_{17}H_{17}N_2O_3Br$ lässt sich ebenso wie ihr Anhydrid in ein Nitrosoderivat verwandeln, doch tritt auch hier nur eine und nicht, wie man erwarten sollte, zwei Nitrosogruppen in die Verbindung ein.

	Theorie	Versuch
N	10.34	10.35 pCt.

(1)-Phenyl-(3)-anilidobrommethyl-(4)-methyl-(4)-anilidopyrazolon²⁾,



Wenn die Auffassung der Säure vom Schmelzpunkt 157° als Abkömmling der Acetessigsäure richtig war, so musste dieselbe mit Phenylhydrazin ein Pyrazolon zu bilden im Stande sein. Werden gleiche Moleküle beider Verbindungen auf 100° erhitzt, so zeigt eine Wasserabspaltung den Beginn der Reaction an. Dieselbe vollzieht sich leicht und rasch bei 140—150°. Wenn die Masse nicht mehr aufschäumt, so ist die Einwirkung beendet. Man kocht das gelb gefärbte Reactionsproduct mit Salzsäure und dann mit Natronlauge aus, wobei eine nicht unbeträchtliche Menge des bei der Reaction gleichzeitig gebildeten Anhydrids als Natronsalz in Lösung geht, löst darauf in Eisessig und fällt mit Wasser. Man erhält so eine eigelbe, undeutlich krystallmische Masse, welche sich bei 70° zu zersetzen beginnt, aber erst bei 80° vollständig geschmolzen ist.

Die Analyse dieses Körpers zeigte, dass in demselben in der That das erwartete Pyrazolon von der Formel $C_{23}H_{21}N_4OBr$ vorliegt.

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
N	12.47	12.50	12.60 pCt.

¹⁾ Im entwässerten Salz.

²⁾ Vergl. die von Knorr vorgeschlagene Nomenclatur.

N-Phenyl- α - β_1 -diketo- β -methyl- β -anilido- α - γ -dichloropyrrolidin, $C_{17}H_{14}N_2O_2Cl_2$.

Ein dem oben beschriebenen Dibromproduct ganz analog zusammengesetztes Dichlorderivat entsteht, wenn man den Körper von der Formel $C_{20}H_{18}N_2O_3$ mit Phosphoroxychlorid anfeuchtet und darauf mit Phosphorpentachlorid im Oelbad erhitzt. Es wurden auf 1 Mol. der Substanz 3 Mol. Phosphorpentachlorid angewandt. Das nach dem Absieden des Phosphoroxychlorides hinterbleibende Product wurde mit Wasser behandelt und dann wiederholt aus Essigsäure oder Alkohol umkrystallisirt.

Auf diese Weise erhält man eine in Blättchen krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 138° , welche leicht in Benzol löslich ist und aus dieser Lösung durch Ligroin in Krystallwäzchen ausgeschieden wird. Der Körper löst sich ferner leicht in Eisessig, woraus ihn Wasser in schönen glänzenden Blättchen abscheidet, auch in Aether ist er leicht löslich. Die Analyse lieferte Zahlen, welche auf die Formel $C_{17}H_{14}N_2O_2Cl_2$ stimmen.

	Theorie		Versuch			pCt.
			I.	II.	III.	
C_{17}	204	58.45	58.64	—	—	»
H_{14}	14	4.01	4.48	—	—	»
N_2	28	8.02	—	8.22	—	»
O_2	32	9.18	—	—	—	»
Cl_2	71	20.34	—	—	20.08	»
	349	100.00				

Was die Lage der Chloratome im Moleküle dieser Verbindung anlangt, so gelten für das eine derselben dieselben Gründe, wie für das Bromatom im Monobromproduct, d. h. dasselbe ist in der α -Stellung des Pyrrolidinringes dieser Substanz befindlich anzunehmen. Was das zweite Chloratom betrifft, so lässt sich über die Stellung desselben ebenso wenig wie über das zweite Bromatom in dem Dibromproduct etwas Bestimmtes sagen. Am wahrscheinlichsten ist es, dass diese Substitution in beiden Fällen in einem der beiden Phenylreste stattgefunden hat.

α - γ -Dianilido- α -methyl- γ - γ -dichloracetessigsäure,



Das soeben beschriebene Dichlorproduct geht beim Kochen mit Natronlauge leicht in Lösung. Mineralsäuren fallen aus dieser Lösung eine weisse, käsige Substanz, die im Ueberschuss der Säure unlöslich ist. Dieselbe löst sich leicht in Benzol, Aether, Chloroform, Eisessig, nicht in Wasser und Ligroin. Zur Reinigung löst man die Säure wiederholt in Ammoniak und fällt mit Schwefelsäure. Darauf wird

die Substanz in Chloroform gelöst und die Lösung mit Ligroïn versetzt, wodurch die Säure in undeutlichen sphärischen Krystallen vom Schmelzpunkt 151° erhalten wird. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_{17}H_{16}N_2O_3Cl_2$:

	Theorie		Versuch			pCt.
			I.	II.	III.	
C ₁₇	204	55.58	55.09	—	—	
H ₁₆	16	4.36	5.05	—	—	»
N ₂	28	7.62	—	7.92	—	»
O ₃	48	13.07	—	—	—	»
Cl ₂	71	19.37	—	—	19.53	»
	367	100.00				

83. A. Michaelis und E. Godchaux: Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf tertiäre aromatische Amine.

[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der k. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Das einem Aldehydchlorid entsprechende Verhalten des Thionylchlorides zu Phenylhydrazin veranlasste uns, die Einwirkung dieses Chlorides auf tertiäre aromatische Amine zu studiren, welch' letztere sich bekanntlich leicht mit aromatischen Aldehyden condensiren.

Es zeigte sich jedoch, dass diesen Aminen gegenüber sich das Thionylchlorid ganz anders verhält wie gegen Phenylhydrazin. Dasselbe giebt stets Veranlassung zur Bildung einer Thioverbindung einerseits und einer Sulfosäure andererseits, welch' letztere wahrscheinlich zuerst als Chlorid vorhanden ist, das erst bei der weiteren Behandlung in die Säure übergeht. Das Thionylchlorid verhält sich also bei dieser Reaction, als ob es in Zweifach-Chlorschwefel und Sulfurylchlorid zerfiel:



wobei dann erstere Verbindung Veranlassung zur Bildung der Thioverbindung, letztere zur Bildung des Sulfonsäurechlorides giebt. Wir erinnern hierbei daran, dass nach den Untersuchungen von H. Prinz¹⁾ sich das Thionylchlorid anorganischen Körpern gegenüber so verhält, als ob es in SCl_4 und SO_2 zerfiel. — In keinem Falle konnten wir bei unseren Untersuchungen Thionylverbindungen der tertiären Amine

¹⁾ Michaelis, Anorganische Chemie 4, 1473.