

Die beständigsten von allen Verbindungen dieser Art sind die complexen Thioharnstoffbasen des Platins und des Palladiums, welche sich bei der Einwirkung von Ammoniak und Aetzkalkalien auf die von mir 1) erhaltenen Salze der allgemeinen Formel



bilden.

Diese Basen scheiden sich in der Kälte in der Form von gelben und orangefarbenen amorphen Niederschlägen aus. Beim Stehen oder noch leichter beim Erwärmen unterliegen sie einer weiteren Veränderung, wobei ihre Färbung dunkler wird. Die Palladiumbase zersetzt sich vollständig beim Kochen unter Abscheidung von schwarzem Schwefelpalladium, dagegen ist bei der entsprechenden Platinverbindung die Bildung des reinen Schwefelmetalls, sogar nach sehr andauerndem und energischem Kochen, nicht zu beobachten.

St. Petersburg, Chem. Laboratorium des Berginstitutes.

### 632. Albert Busch und W. Koenigs: Notiz über eine Bildungsweise des $\beta$ -Chlorchinaldins.

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

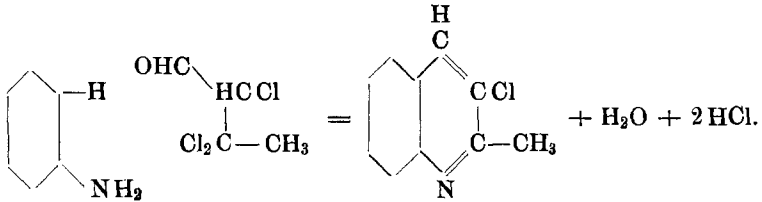
(Eingegangen am 12. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bei Gelegenheit einer Reihe von Versuchen, welche eine ergiebige Darstellungsmethode des  $\gamma$ -Methylchinolins oder Lepidins anstrebten, studirten wir u. A. auch die Einwirkung des Butylchlorals auf Anilin, in der Hoffnung, auf diesem Wege vielleicht zu einem gechlorten Lepidin zu gelangen. Es zeigte sich aber auch in diesem Falle wieder die Tendenz zur Bildung eines  $\alpha$ -Methylchinolin- oder Chinaldinderivates. Statt des erwarteten gechlorten Lepidins erhielten wir das  $\beta$ -Chlorchinaldin, welches bereits von Magnanini<sup>2)</sup> aus Methylketol, Chloroform und Natriumalkobolat dargestellt worden ist.

Die Bildung des  $\beta$ -Chlorchinaldins aus Butylchloral und Anilin lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen.

1) N. Kurnakow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 21, 230 (1889),

2) Magnanini, diese Berichte XX, 2609.



Ein Gemenge von 4 g Butylchloralhydrat, 2.8 g salzsaurem Anilin, 4 g Chlorzink und 8 g Salzsäure (spec. Gew. 1.19) wurden 8 Stunden lang im Einschmelzrohr auf  $160^{\circ}$ — $180^{\circ}$  erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war beträchtlicher Druck vorhanden. Der braunrothgefärbte Inhalt wurde in heisser, verdünnter Schwefelsäure gelöst, nach dem Erkalten von etwas ausgeschiedenem Harz filtrirt und das saure Filtrat durch Ausschütteln mit Aether von unverändertem Butylchloralhydrat befreit. Hierauf wurde das unangegriffene Anilin durch Behandlung mit Natriumnitrit in Phenol übergeführt, die filtrirte Flüssigkeit mit Alkali übersättigt und ausgeäthert. Dem Aether wurde die Base durch verdünnte Schwefelsäure entzogen, die schwefelsaure Lösung wiederum alkalisch gemacht, ausgeäthert und der Aetherrückstand, ein braunrothes Oel mit Wasserdampf destillirt. Es gingen farblose, chinaldinartig riechende Oeltropfen über, welche zum Theil schon im Kühler zu gelblichweissen Nadeln erstarrten.

Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde die Base in farblosen feinen Nadelchen erhalten vom Schmp.  $71$ — $72^{\circ}$ . Zur Analyse wurde dieselbe bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

0.1568 g lieferten 0.3876 g Kohlensäure und 0.0681 g Wasser.

0.1248 g lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0.1013 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8NCl$
C	67.4	67.6 pCt.
H	4.8	4.5 »
Cl	20.08	20.0 »

Das Pikrat wird durch kochende alkoholische Pikrinsäurelösung in hellgelben, schwer löslichen Nadelchen gefällt, welche zwischen  $220$ — $224^{\circ}$  unter Bräunung schmelzen.

Die von uns erhaltene Base zeigt also in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften vollkommene Uebereinstimmung mit dem Chlorchinaldin Magnanini's. Magnanini hat nun zwar sein Chlorchinaldin nicht in Chinaldin überführen können, wohl aber das entsprechende Bromderivat, welches sich in durchaus analoger Weise aus Methylketol durch Einwirkung von Bromoform und Natriumalkoholat bildet und welches beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf  $180^{\circ}$  Chinaldin liefert.

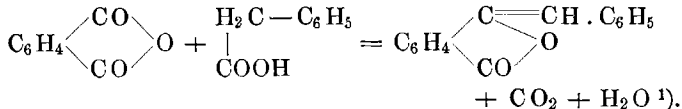
Die Ausbeute an Chlorchinaldin ist bei unserem Verfahren übrigens keineswegs glänzend, sie betrug etwa sieben Procent vom angewandten Butylchloralhydrat. Versuche aus dem Butylchloralanilin, welches sich beim Stehen eines Gemisches der Componenten schon nach kurzer Zeit als ein schweres, in kalten, verdünnten Säuren unlösliches Oel abscheidet, unter mannigfach geänderten Bedingungen eine grössere Ausbeute an Chlorchinaldin oder aber das gesuchte Chlorlepidin zu erhalten, hatten leider keinen Erfolg.

### 633. A. Ruhemann: Ueber p-Xylalptalid und seine Derivate.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXIV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.]

Ueber das Benzalptalid und verschiedene Abkömmlinge desselben hat S. Gabriel in diesen Berichten eine grössere Reihe von Untersuchungen veröffentlicht.

Das Benzalptalid wurde erhalten durch Condensation des Phtalsäureanhydrides mit Phenylelessigsäure unter Austritt von Wasser und Kohlensäure nach folgender Gleichung:



Die Reaction lässt sich nach zwei Seiten hin erweitern. Entweder kann das Phtalsäureanhydrid durch das Anhydrid einer anderen zweibasischen Säure ersetzt werden, — in diesem Sinne sind bisher nur Versuche mit chlorirten Phtalsäureanhydriden<sup>2)</sup> und neuerdings mit Diphenylmaleinsäureanhydrid<sup>3)</sup> ausgeführt worden —, oder man kann statt der Phenylelessigsäure andere einbasische Säuren, welche den Atomcomplex —CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H enthalten, mit Phtalsäureanhydrid condensiren. Hierzu liegen Untersuchungen über Isobuttersäure, Bernsteinsäure, Phenoxacetsäure, Kresoxacetsäure<sup>4)</sup> und ein Homologon der Phenylelessigsäure, *m*-Tolylessigsäure<sup>5)</sup>, vor.

<sup>1)</sup> Gabriel und Michael, diese Berichte XI, 1017 und Gabriel, diese Berichte XVIII, 3470.

<sup>2)</sup> Gabriel, diese Berichte XX, 2870.

<sup>3)</sup> Gabriel und Georg Cohn, diese Berichte XXIV, 3229.

<sup>4)</sup> Gabriel, diese Berichte XIV, 921 u. 923.

<sup>5)</sup> E. Heilmann, diese Berichte XXIII, 3159 und Inauguraldissertation: Ueber das Xylalptalid und seine Derivate, Berlin.