

kann, die unlösliche Stärke der Kartoffel in lösliche vollkommen quantitativ übergeführt wird. Ich glaube auch, dass man auf die oben angeführten Beobachtungen eine gute Methode der Stärkebestimmung durch Polarisation wird aufbauen können.

Weitere Versuche über die von mir erhaltene lösliche Stärke sind im Gange.

Lemberg, techn. Hochschule.

Laboratorium des Prof. Br. Pawlewski.

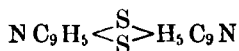
#### 429. Albert Edinger: Ueber die Einwirkung von Chlorschwefel auf aromatische Amine.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Wie ich in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> gezeigt habe, entsteht bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Chinolin neben chlorirten Producten eine eigenartige schwefelhaltige Verbindung (Thiochinanthren), deren einfachste empirische Formel  $C_9H_5NS$  wäre. Die schon damals sich aufdrängende Vermuthung, welche die verdoppelte Formel  $C_{18}H_{10}N_2S_2$  annehmen liess, hat nunmehr ihre Bestätigung gefunden.

Eine nach der Baumann-Fromm'schen<sup>2)</sup> Methode (Lösungsmittel Naphtalin) ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab die Zahl 314, berechnet wird für  $C_{18}H_{10}N_2S_2$  : 318.

Eine Reihe weiterer Versuche haben abermals bestätigt, dass die genannte Schwefelverbindung ausserordentlich beständig gegen Oxydations- und Reductions-Mittel ist, dass sie sich im Vacuum unzersetzt sublimiren lässt und beim Destilliren mit Kupferpulver nicht entschweifelt wird. Daraus folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass im Thiochinanthren der Schwefel in einem anthracenartigen Ringe steht, und ferner, da beim Zerstören der Schwefelbase mit Salpetersäure im Rohr Pyridin-Mono- und Dicarbonsäure entstehen, also der Angriffspunkt der Reaction im sogen. Benzolkern liegt, dass dem Körper die Constitution:



zukommt.

Die genannte Verbindung ist ferner auf ihre physiologischen Eigenschaften von Hrn. Dr. Treupel untersucht worden. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Einführung der beiden Schwefelatome in den Chinolinkern diesem seine giftigen Eigenschaften voll-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 54, 310; diese Berichte 29, 2456.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1431.

ständig nimmt; wir haben hier eine ähnliche Erscheinung vor uns, wie sie beim Cyankalium und Rhodankalium vorliegt.

Diese Thatsachen veranlassten mich, die Chlorschwefelreaction auf das Gebiet der Substitutionsproducte des Chinolins, ferner auf das Isochinolin und Pyridin auszudehnen.

Das Resultat der ausgeführten Versuche kann dahin zusammengefasst werden, dass dem Thiochinanthren analoge Schwefelbasen nur bei solchen Verbindungen sich bilden, bei denen das Stickstoffatom so functionirt wie beim Chinolin; in den anderen Fällen, auch bei den Oxychinolinen, wurde eine geschwefelte Base nicht erhalten; man kann somit aus der Bildung oder Nichtbildung eines schwefelhaltigen Substitutionsproductes schliessen, ob man es mit einem Körper zu thun hat, dessen Halogen-Alkyl-Additionsproducte mit Kali und feuchtem Silberoxyd die Reactionen der Chinolinreihe geben, oder ob ein solcher vorliegt, welcher die Erscheinungen der Pyridin-Isochinolin-Reihe (ev. auch Oxychinolinreihe) zeigt. Gehen wir nun von der Voraussetzung aus, dass im Pyridinring volle centrale Bindungen vorhanden sind und ebenso im stickstoffhaltigen Ringe des Isochinolins, so ergibt sich, da der Eintritt der Schwefelatome bisher nur in den stickstofffreien Ringen beobachtet werden konnte, folgendes Resultat: Die Substitution von Wasserstoff durch Schwefel in genannter Form findet nur dann statt, wenn wir eine stickstoffhaltige Base vor uns haben, welche wenigstens einen Benzolkern mit vollen centralen Bindungen aufzuweisen hat, dagegen nie, wenn im Benzolkern nur eine partielle centrale Bindung vorhanden ist, oder ein Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt ist<sup>1)</sup>.

Im Folgenden seien in aller Kürze diejenigen Producte angegeben, welche man bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Ortho-Toluchinolin, Ortho- und Para-Oxychinolin, sowie Isochinolin und Pyridin erhält.

Bei der Einwirkung sowohl von  $S_2Cl_2$  als von  $S_2Cl_2$  auf Ortho-toluchinolin wird die Methylgruppe eliminirt und entstehen Derivate des gewöhnlichen Chinolins. Dieselben sind aber keineswegs identisch mit den aus Chinolin und Chlorschwefel gewonnenen Producten. Bei der Reaction zwischen  $S_2Cl_2$  auf Ortho-Toluchinolin entsteht ein Körper, bei dessen Analyse folgende Procentzahlen gefunden wurden.

	Gefunden				Ber. für $(CH_3C_9H_4NS)_2$	Ber. für $(C_9H_5NS)_2$
C:	a) 68.05	b) 67.98			69.4	67.9
H:	a) 4.35	b) 4.50	c) 4.65	d) 4.31	4.0	3.14
N:	a) 8.52	b) 9.1			8.09	8.9
S:	a) 20.0	b) 19.7	c) 19.6		18.5	20.0

<sup>1)</sup> Der Eintritt der Hydroxyl-Gruppe in den Benzolkern scheint für die Chlorschwefelreaction denselben Einfluss zu haben, wie das Umschlagen der centralen Bindungen aus dem Benzolkern in den Pyridinkern.

Aus diesen Analysen-Zahlen geht hervor, dass die Methylgruppe thatsächlich herausgeworfen ist; nur das Zuviel an Wasserstoff konnte bisher nicht aufgeklärt werden, und es muss einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben, ob bei der Reaction gleichzeitig eine Hydrirung eingetreten ist.

Bei der Einwirkung von  $S_2Cl_2$  auf Ortho-Toluchinolin (Temperatur ungefähr  $150^\circ$ ) entsteht dieselbe Schwefelverbindung (Ausbeute 15 pCt.); ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb  $360^\circ$ . Sie ist bimolekular und liefert beim Oxydiren mit Salpetersäure im Rohr reine Nikotinsäure. Der Hauptmenge nach jedoch entstehen Halogenproducte des Chinolins und zwar 1) das Bz-1.3-Dichlorchinolin (Schmp.  $104^\circ$ ) und 2) ein Tetrachlorchinolin (Schmp.  $121^\circ$ ). Das Erstere wird gewonnen, wenn man die salzsaure gereinigte Lösung des Reaktionsgemenges aus  $S_2Cl_2$  und Ortho-Toluchinolin mit überhitzten Wasserdämpfen destillirt und ist identisch mit dem von La Coste <sup>1)</sup> beschriebenen.

Chlorbestimmung: Ber. für  $C_9H_5NCl_2$ .

Procente: Cl 85.86.

Gef. » » 85.80.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 20 pCt.

Das Tetra-Chlorchinolin wird aus den in Salzsäure unlöslichen Rückständen des Reaktionsgemenges durch Ausziehen mit Eisessig gewonnen.

Chlorbestimmung: Ber. für  $C_9H_3NCl_4$ .

Procente: Cl 58.2.

Gef. » » 52.9.

Bei den nunmehr folgenden Körpern wurden, trotzdem stets nur  $S_2Cl_2$  zur Anwendung kam, lediglich Halogensubstitutionsproducte erhalten. Aus Ortho-Oxychinolin entstand als Hauptproduct das Hedebrand'sche <sup>2)</sup> Dichlororthoxychinolin (Schmp.  $179^\circ$ ). Aus Para-Oxychinolin wurde unter den nämlichen Umständen ein Monochlorproduct vom Schmp.  $187^\circ$ , aus dem Isochinolin ein Trichlorproduct vom Schmp.  $124^\circ$  gewonnen. Beim Pyridin wurde bis jetzt keine feste analysenreine Verbindung dargestellt <sup>3)</sup>.

Freiburg i. Br. Med.-chem. Universitäts-Laboratorium. Sept. 1897.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 561.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2980.

<sup>3)</sup> Die ausführliche Beschreibung der erhaltenen Körper wird demnächst im »Journal für praktische Chemie« erfolgen.