

man augenblicklich eine schneeweiße, voluminöse Krystallmasse, welche abgesaugt und gut ausgewaschen wird. Dieser Körper muss die Enolform des Benzyliden-Diacetessigesters sein. In Alkohol giebt er mit Eisenchlorid sogleich eine tiefe grünlich-violette Färbung, während, wie oben bemerkt, der Ketoester sich durchaus nicht färbt.

Lässt man die Substanz an der Luft trocknen, so wird ihre Fähigkeit, sich mit Eisenchlorid zu färben, immer geringer, und ist sie ganz trocken, so hat sie auch die Eigenschaft, jene violette Färbung zu geben, vollkommen eingebüsst und ist in den gewöhnlichen, reinen, mit Eisenchlorid sich nicht färbenden, bei 150° schmelzenden Ketoester übergegangen.

$C_{19}H_{24}O_6$ . Ber. C 65.52, H 6.90.

Gef. » 65.60, » 7.22.

Die Enolform scheint, wie gesagt, in trockenem Zustande kaum fassbar zu sein.

Ich habe Gründe, zu hoffen, dass es mir bei anderen Alkylidendiacetessigestern besser gelingen werde, der beiden tautomeren Formen habhaft zu werden.

Es wird meine Aufgabe sein, eine Anzahl von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ketonensäureestern und auch von Acetonen auf ihre Tautomerisirbarkeit zu untersuchen. Von letzteren haben mir einige schon viel versprechende Resultate geliefert.

Bei der Ausführung der hier kurz beschriebenen Versuche hatte ich mich der unermüdlichen Hilfe meines Assistenten, des Hrn. Dr. M. Betti zu erfreuen, welchem ich zu grossem Dank verpflichtet bin.  
Pisa, 23. März 1898.

#### 115. Otto Fischer: Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *N*-Alkyl-Pyridone und -Chinolone.

[Notiz aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 25. März.)

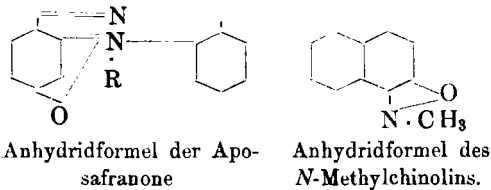
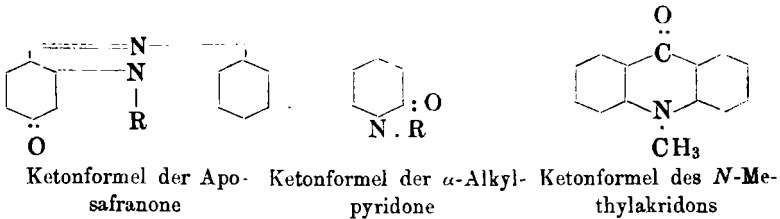
Im Anschluss an frühere Arbeiten <sup>1)</sup> über das Verhalten der Additionsproducte von Jodalkylen und Azinen (wie Phenazin, Naphthophenazin etc.) gegen Alkalien, wobei Indone (wie *N*-methylirtes Aposafraon, resp. Rosindon) entstehen, haben O. Fischer und E. Hepp auf die Analogie aufmerksam gemacht, welche zwischen diesen Reactionen und den *N*-alkylirten Pyridinen, Chinolinen und Akridinen besteht, da auch diese, wie durch die schönen Versuche Decker's

<sup>1)</sup> O. Fischer und Franck, diese Berichte 26, 179 und 183.

» » Hepp, diese Berichte 30, 391 und 1827.

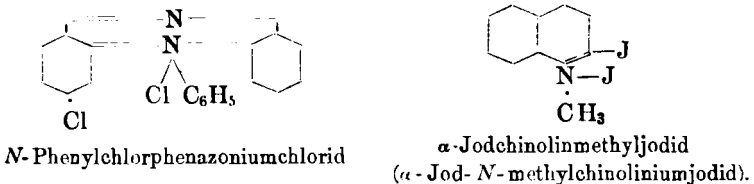
(Journ. f. prakt. Chem. 45, 161 und 47, 28) gezeigt wurde, durch Oxydation in alkalischer Lösung in Sauerstoffderivate übergehen, welche als *N*-alkylierte Pyridone und Chinolone erkannt wurden. Bezüglich der Constitution dieser letztern Körper herrscht dabei dieselbe Meinungsverschiedenheit wie über die der Aposafranone resp. Rosindone etc.

Während die meisten Forscher in den alkylirten Pyridonen und Chinolonen die Ketongruppe annehmen, hält A. Claus dieselben für Anhydride. Folgende Formelbilder mögen dies erläutern:



Es handelt sich also in beiden Körperklassen darum, ob die Individuen Keton oder Anhydridsauerstoff enthalten.

O. Fischer und E. Hepp (diese Berichte 30, 1827 und 31, 299) haben nun durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf eine Reihe von Indonen (wie Rosindon, Isorosindon, Aposafanon) den Nachweis erbracht, dass diese dabei in Dichloride übergeführt werden, deren Chloratome vollkommen verschieden funktionieren, so dass dieses Verhalten mehr für die Anhydridformel spricht. Aus Aposafanon entsteht *N*-Phenylchlorphenazoniumchlorid. Analog constituirte Chinolinderivate hat W. Roser (Ann. d. Chem. 282, 373) beschrieben.



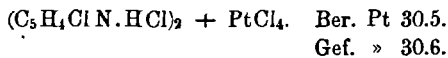
Aus verschiedenen Gründen schien es mir nun angezeigt, auch das Verhalten der *N*-alkylirten Pyridone etc. gegen Phosphorpenta-

chlorid zu studiren, um zu sehen, ob diese Körper analog den Indonen reagiren. Das obige, von W. Roser aus  $\alpha$ -Chlorchinolin und Jodmethyl erhaltene Dijodid lässt sich leicht in *N*-Methylchinolon überführen. Es war nun die Frage, liefert Letzteres umgekehrt beim Behandeln mit Phosphorchlorid ein Dichlorid von der Constitution des Dijodids.

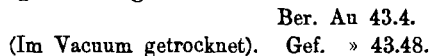
Der Versuch hat nun ergeben, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf methylirte und äthylirte  $\alpha$ -Pyridone und Chinolone unter Abspaltung von Chlormethyl, resp. Chloräthyl  $\alpha$ -Chlorpyridine und  $\alpha$ -Chlorchinoline erzeugt werden. Für die vorliegende Frage haben also diese Versuche vorläufig keine Entscheidung gebracht <sup>1)</sup>, sie seien aber deshalb mitgetheilt, weil sie zu einem in manchen Fällen recht brauchbaren Verfahren geführt haben, die sehr reactionsfähigen  $\alpha$ -Chlorpyridine etc. zu gewinnen.

$\alpha$ -Chlorpyridin. 40 g nach Decker (l. c.) gewonnenes  $\alpha$ -Methylpyridon wurden mit 50 g Phosphoroxychlorid und  $2\frac{1}{2}$  Mol. Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler etwa 8 Stunden auf 130–140° erhitzt. Es wurde nachgewiesen, dass während der Reaction Chlormethyl entweicht. Dann wurde das meiste Oxychlorid abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt, und das  $\alpha$ -Chlorpyridin (s. v. Pechmann und Baltzer, diese Befichte 24, 3150) durch Wasserdampf abdestillirt. Es zeigte alle von den genannten Forschern angegebenen Eigenschaften. Ausbeute 25 g, Siedepunkt 166° bei 714 mm.

Das Platinsalz bildet aus concentrirter wässriger Lösung, schöne orangerothe Platten des monosymmetrischen Systems. Im Vacuum getrocknet gab es:



Das Goldsalz bildet schöne, lange, gelbe Prismen, aus nicht zu verdünnter wässriger Lösung.



Sehr charakteristisch ist das in Wasser schwer lösliche Quecksilberchloriddoppelsalz. Es scheidet sich als weisse, sehr voluminöse Nadeln ab, aus verdünntem Alkohol bildet es lange, feine Nadeln (v. Pechmann und Baltzer).

$\alpha$ -Chlorchinolin. *N*-Methyl oder *N*-Aethyl-Chinolon wurden nach Decker gewonnen, sie wurden in derselben Weise in  $\alpha$ -Chlorchinolin übergeführt, wie die Pyridinverbindung.

<sup>1)</sup> Versuche mit benzylirten Pyridinen sind vielleicht aussichtsvoller und sollen demnächst angestellt werden.

Bemerkt sei noch, dass es nicht nöthig ist, das Methylchinolon durch Destillation zu reinigen, wie dies Decker vorschreibt. Man hat dabei ziemlich viel Verlust. Wir haben dieses Product in tadelloser Reinheit gewonnen, indem wir die alkalische, mit Ferricyanalkalium oxydirte Reactionsmasse des Chinolinjodmethylats mit Aether oder heissem Benzol ausschüttelten und diese Lösungen mit gepulvertem Aetzkali ein bis zwei Tage sorgfältig trockneten, sie scheiden dabei gefärbte harzige Massen ab und hinterlassen dann nach dem Abdunsten des Lösungsmittels das Methyl- $\alpha$ -chinolin in schönen farblosen Nadeln (Schmelzpunkt 71—72°). Das hieraus mit Phosphorpentachlorid gewonnene  $\alpha$ -Chlorchinolin schmolz constant bei 37—38° (Friedländer und Ostermaier, diese Berichte 15, 333).

Ber. C 66.06, H 3.7, N 8.5, Cl 21.7.

Gef. » 65.56, » 3.9, » 8.6, » 21.9.

In Folge der leichten Zugänglichkeit der alkylirten Pyridone und Chinolone und deren recht guter Ueberführung in  $\alpha$ -Halogenpyridine und Chinoline, hoffe ich bald ausführliche Mittheilungen über diesen Gegenstand folgen lassen zu können.

#### 116. Karl Brunner: Ueber die E. Fischer'sche, aus Methylketol und Jodmethyl darstellbare Base.

(Eingegangen am 26. März.)

Die vor ungefähr 10 Jahren von E. Fischer und Steche<sup>1)</sup> durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Methylketol, sowie auf isomere und homologe Methylindole und später von Ciamician und Zatti<sup>2)</sup> mit Jodmethyl direct aus dem Indol gewonnene Base C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N wurde bisher als Dihydrochinolinderivat angesehen und dem entsprechend Trimethyldihydrochinolin benannt.

Schon der Umstand jedoch, dass diese Base bei der Hydrirung ein Product lieferte, das mit keinem der zum Vergleiche dargestellten, im Pyridinkern methylirten Trimethyltetrahydrochinoline übereinstimmte<sup>3)</sup>, musste den Verdacht erregen, dass die Verbindung kein Chinolinderivat sei.

Noch weniger mit dieser Auffassung vereinbar sind die von Ciamician bei der Oxydation der Base erhaltenen Resultate. War ja doch dabei niemals ein Chinolinderivat, sondern nur jenes Indoli-

<sup>1)</sup> E. Fischer und Steche, Ann. d. Chem. 242, 353.

<sup>2)</sup> Ciamician und Zatti, diese Berichte 22, 1980.

<sup>3)</sup> E. Fischer und J. Meyer, diese Berichte 23, 2630. Ciamician, ibid. 29, 2461.