

607. Otto Fischer: Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *N*-Alkyl-Pyridone und -Chinolone. IV. Mittheilung.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 24. October 1902.)

Im Anschluss an frühere Mittheilungen¹⁾ über diesen Gegenstand seien noch die folgenden, Dissertationen entnommenen, Angaben angeführt, welche die ausserordentliche Reactionsfähigkeit der α -Halogenpyridine etc. beweisen.

Reactionen des α -Chlorpyridins mit Basen.

(Bearbeitet von Theodor Merl²⁾.)

Die Einwirkung von Ammoniak auf α -Chlorpyridin führt bekanntlich zum α -Amidopyridin, die von Anilin zum α -Anilidopyridin.

p-Methoxy- α -Anilidopyridin (α -Pyridyl-*p*-Anisidiu). 10 g Chlorpyridin, 11 g *p*-Anisidin und 6 g wasserfreies Chlorzink wurden gut gemischt und 5 Stunden unter Druck auf 220—230° erhitzt. Das Reactionsproduct bildete eine zähe, braune Masse, welche man zur Entfernung unveränderten *p*-Anisidins mit Natronlauge kochte; darauf wurde ausgeäthert. Der gut getrocknete Aether hinterlies eine bräunliche Krystallmasse, welche zur Reinigung aus Ligroïn unter Entfärbung mit Thierkohle umkrystallisirt wurde. Auch auf dem Umweg über das salzsaure, gut krystallisirende Salz lässt sich die Base rein darstellen. Sie bildet schmale Blättchen vom Schmp. 85°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn, sehr schwer in Wasser; sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe und schmeckt bitter.

0.1858 g Sbst.: 0.4918 g CO₂, 0.1038 g H₂O. — 0.1686 g Sbst.: 14.1 ccm N (16°, 730 mm).

C₁₂H₁₂ON₂. Ber. C 71.9, H 6.0, N 14.0.

Gef. » 72.1, » 6.2, » 14.1.

Das Goldchloridsalz bildet aus verdünntem Alkohol rothe Prismen vom Schmp. 150°.

0.2633 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0966 g Au.

C₁₂H₁₃ON₂AuCl₄. Ber. Au 36.5. Gef. Au 36.7.

Das Platinchlorwasserstoffsalz fiel aus der concentrirten Lösung in verdünntem Alkohol als canariengelber, krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Trocknen (bei 105°) bei 188° schmolz.

0.158 g Sbst.: 0.038 g Pt.

C₂₄H₂₆O₂N₄PtCl₆. Ber. Pt 24.06. Gef. Pt 24.00.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1297 und 1307 [1899]; 33, 3358 [1900].

²⁾ Inaug.-Dissert. Erlangen 1901.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz bildet aus verdünntem Alkohol voluminöse Nadeln, die sich sehr leicht in Salzsäure lösen.

α -Pyridyl-*o*-Anisidin. Diese Substanz wurde genau in derselben Weise wie die *p*-Verbindung gewonnen. Aus Ligroin krystallisirte sie in bei 63—64° schmelzenden, flachen Tafeln. In concentrirter Schwefelsäure ebenfalls violett löslich.

0.171 g Sbst.: 21.7 ccm N (15°, 724 mm).

$C_{12}H_{12}ON_2$. Ber. N 14.0. Gef. N 14.1.

α -Pyridyl-*p*-Phenetidin wird ganz analog aus *p*-Phenetidin gewonnen und bildet aus verdünntem Alkohol bei 94° schmelzende, farblose Nadelchen, welche in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroin schwerer löslich sind. Wie die analoge Methyl-Verbindung giebt sie mit concentrirter Schwefelsäure eine violette Färbung.

0.1543 g Sbst.: 18.2 ccm N (14°, 727 mm).

$C_{13}H_{14}ON_2$. Ber. N 13.1. Gef. N 13.2.

α -Pyridyl- α -Naphthylamin. 1 Mol.-Gew. α -Naphthylamin, 1 $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. α -Chlorpyridin und etwas geschmolzenes Chlorzink wurden ca. 5 Stunden auf 200° erhitzt. Der dunkelgefärbte Rohrinhalt wurde zunächst mit Wasser, dann mit Natronlauge ausgekocht, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Darauf fiel auf Zusatz von Wasser die neue Base in farblosen Nadelchen aus, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 115° schmolzen. In Aether, Benzol und Alkohol ist die Substanz ziemlich leicht, in Ligroin schwerer, in Wasser sehr schwer löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich zunächst bläulich, die Farbe wird aber bald schmutziggelb. Setzt man dann etwas Salpetersäure zu, so entsteht eine grüne Färbung.

0.1342 g Sbst.: 15.7 ccm N (21°, 736 mm).

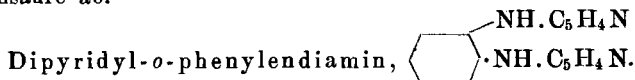
$C_{15}H_{12}N_2$. Ber. N 12.7. Gef. N 12.8.

Das in derselben Weise gewonnene α -Pyridyl- β -Naphthylamin bildet aus verdünntem Alkohol weisse Blättchen vom Schmp. 133°, es löst sich in concentrirter Schwefelsäure citronengelb, Salpetersäure wandelt diese Farbe in roth um.

0.1377 g Sbst.: 15.9 ccm N (21°, 740 mm).

Ber. N 12.7. Gef. N 12.79.

Bei der Einwirkung von α -Chlorpyridin auf *o*- und *p*-Amidobenzoësäure bei Gegenwart von Chlorzink, trat zwar bei 180° Reaction ein, das Product erwies sich aber als das früher beschriebene, bei 108° schmelzende α -Anilidopyridin. Es spaltet sich also gleichzeitig Kohlensäure ab.



1 Theil *o*-Diamin, 2 Theile α -Chlorpyridin und 1 Theil Chlorzink wurden 5—6 Stunden unter Druck auf 200° erhitzt. Die kalten

Röhren öffneten sich ohne Druck; ihr Inhalt wurde mit Natronlauge ausgekocht, unverändertes Chlorpyridin mit Wasserdampf abgetrieben und nun der Rückstand mit heissem Benzol ausgeschüttelt. Die scharf mit Aetzkali getrocknete Benzollösung hinterliess eine zähe, noch stark braun gefärbte Masse. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und längerem Kochen mit Thierkohle erhielt man weisse, schmale Blättchen, welche sich leicht rosa färbten und bei 166–167° schmolzen. Die Substanz ist in Alkohol, Holzgeist und Benzol leicht, in Aether schwer, in Wasser und in Ligroin sehr schwer löslich. Die farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird auf Zusatz von etwas Salpetersäure braunroth. Ebenso wirken andere Oxydationsmittel, z. B. Quecksilberchlorid, stark färbend auf die Substanz ein (meist violett).

0.145 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 27.1 ccm N (14°, 742 mm).

$C_{16}H_{14}N_4$. Ber. N 21.4. Gef. N 21.5.

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz bildet aus verdünntem Alkohol ein gelbes, krystallinisches Pulver.

0.1344 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.0393 g Pt.

$C_{16}H_{16}N_4PtCl_6$. Ber. Pt 28.9. Gef. Pt 29.2.

Dinitrosamin. Zur Eisessiglösung des Dipyridyl-*o*-phenylen-diamins wurde unter guter Kühlung eine concentrirte, wässrige Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit nach und nach zugegeben. Es schieden sich theils von selbst, theils auf Zusatz von Eisstückchen hellgelbe Prismen vom Schmp. 136° ab, welche die Liebermann'sche Reaction sehr schön zeigten.

0.1347 g Sbst.: 32 ccm N (20°, 732 mm).

$C_{16}H_{12}O_2N_6$. Ber. N 26.2. Gef. N 26.15.

Das Dipyridyl-*p*-Phenylendiamin wird genau wie die Orthoverbindung gewonnen, es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadelchen, die sich leicht etwas violett färben und bei 200–201° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Product bläulichgrün, welche Färbung sich durch Zusatz von etwas Salpetersäure in blutroth ändert.

0.1338 g Sbst.: 25.3 ccm N (16°, 732 mm).

Ber. N 21.3. Gef. N 21.2.

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz bildete aus Alkohol gelbe, krystallinische Flocken, die, bei 105° getrocknet, 29.4 pCt. Platin enthielten.

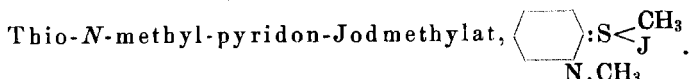
$C_{16}H_{16}N_4PtCl_6$. Ber. Pt 28.9. Gef. Pt 29.4

Das Goldchloriddoppelsalz fiel aus concentrirter, alkoholischer Lösung in feinen, gelbbraunen Nadelchen aus. Auch das Dipyridyl-*m*-phenylendiamin wurde in derselben Weise gewonnen; es bildet aus verdünntem Alkohol feine, weisse Nadeln vom Schmp. 160°.

0.132 g Sbst.: 25.4 ccm N (20°, 738 mm).

$C_{16}H_{14}N_4$. Ber. N 21.3. Gef. N 21.4.

Hr. Theodor Merl hat dann auch noch die Einwirkung von Alkyljodiden auf die früher (diese Berichte 33, 3358 [1900]) beschriebenen Substanzen, Thio-*N*-methyl-pyridon und Thio-*N*-methylchinolon, studirt und gefunden, dass sich das Alkyl an den Schwefel dieser Thioketone anlagert, wie beim Thiobarbstoff.



Vermischt man molekulare Mengen von Thio-*N*-methyl-pyridon (in wenig Alkohol gelöst) und Jodmethyl, so erstarrt alsbald die Masse zu einem Brei feiner, gelber Nadeln vom Schmp. 156^o.

0.1609 g Sbst.: 0.1419 g AgJ.

C₇H₁₀NJS. Ber. J 47.5. Gef. J 47.5.

In analoger Weise entsteht mit Jodäthyl ein Additionsproduct, welches als gelbes Oel sich abscheidet, das beim Reiben erstarrt.

Löst man das Jodmethylat in wenig Wasser und giebt Natronlange hinzu, so tritt beim Erwärmen alsbald intensiver Mercaptan-geruch auf. Das gebildete Methylthiohydrat verflüchtigte sich mit Wasserdämpfen und färbte Bleipapier gelb; auch wurde das Product mittels Quecksilberoxyd in das bei 175^o schmelzende Quecksilbersalz übergeführt, wodurch der Nachweis der Abspaltung von Methylmercaptan geliefert wurde.

Thio-*N*-methylchinolon-Jodmethylat. Durch gelindes Erwärmen von Thio-*N*-methylchinolon mit Jodmethyl gewonnen, bildet dieses Product aus Alkohol goldgelbe, derbe Kryställchen vom Schmp. 189^o.

0.1393 g Sbst.: 0.1023 g AgJ.

C₁₁H₁₂NJS. Ber. J 40.0. Gef. J 40.2.

Sowohl durch Behandeln mit Kalilauge als durch Kochen mit Quecksilberoxyd in verdünnter, alkoholischer Lösung wird das Product wieder in Thio-*N*-methylchinolon zurückverwandelt.

Thio-*N*-methylchinolon-Jodallylat. Dieses bildet sich ebenfalls sehr leicht, und krystallisirt in orangegelben Prismen, welche bei ca. 180^o unter Zersetzung schmelzen.

0.158 g Sbst.: 0.1081 g AgJ.

C₁₃H₁₄NJS. Ber. J 36.8. Gef. J 36.9.

Während also *N*-Methyl-Pyridon und -Chinolon gegen Jodalkyle, wenigstens bei niederen Temperaturen, sich indifferent verhalten, addiren die entsprechenden Thio-Verbindungen sehr leicht Jodalkyle, wobei der Schwefel vierwertig wird.

α -Chlor-*o*-toluchinolin.(Bearbeitet von P. Dreverhoff¹⁾.)

N-Methyl-*o*-toluchinolon wurde nach dem bekannten Verfahren von Decker dargestellt. Aus 30-procentigem Alkohol erhielten wir es in langen, farblosen Prismen, die häufig sternförmig aneinander gelagert waren und bei 85° schmolzen. Es löst sich beträchtlich in heissem Wasser und wird daraus durch Alkalien wieder abgeschieden. Es destillirt und sublimirt meist unzersetzt und ist schwach basisch. Gleiche Moleküle desselben und Phosphorpentachlorid wurden unter Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid einige Stunden auf 140 – 150° erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Oxychlorids wurde der hinterbleibende, dickflüssige Rückstand in Eiswasser gegossen, wobei sich eine milchige Trübung abschied, welche aus einem Gemisch des α -Chlor-*o*-toluchinolins mit dessen salzsaurem Salz bestand. Man gab nun Soda hinzu und destillirte das α -Chlorproduct mit Wasserdampf ab. Das übergehende, hellgelbe Oel erstarrte alsbald. Durch Aufnahme desselben in Aether, Schütteln mit Thierkohle und durch langsames Verdunsten der Aetherlösung wurden schöne, farblose Nadeln gewonnen, welche schwacharomatisch riechen und bei 61° schmelzen. Der Staub reizt stark zum Niesen. Das Oel löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, fast garnicht in Wasser. Bei 14.5° und 734 mm Druck destillirt es bei 286°. Es sublimirt leicht und ist dadurch ausgezeichnet, dass es im geschmolzenen Zustand Glas ätzt. Durch längeres Kochen mit Aetzkalken oder durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 130° bildet sich das *o*-Methylcarbostyryl, dessen in Wasser leicht lösliches Kaliumsalz durch Zusatz von Aetzkali in den charakteristischen, silberglänzenden Blättchen erhalten wurde. Verdünnte, wässrige oder alkoholische Lösungen der mineral-sauren Salze des α -Chlor-*o*-toluchinolins fluoresciren bläulich. Das salzsaure Salz, durch Zusatz von alkoholischer Salzsäure zur Lösung der Base in Alkohol bereitet, bildet wasserhelle, lange Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Auch das Sulfat ist in Wasser schwer löslich.

0.1215 g Sbst.: 0.1618 g AgCl. — 0.1534 g Sbst.: 0.2037 g AgCl.

$C_{10}H_9NCl_2$. Ber. Cl 32.7. Gef. Cl 32.94, 32.91.

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz fällt als voluminöser Niederschlag beim Zutropfen von Platinchlorwasserstoffsäure zur salzsauren Lösung der Base. Aus verdünntem Alkohol wurde es in langen, gelben Nadeln gewonnen.

0.1201 g Sbst. verloren bei 100–110° nach 4-stündigem Erhitzen 0.0059 g Wasser = 4.66 pCt. — 0.1062 g luftrockner Sbst.: 0.0259 g Pt.

$C_{20}H_{18}N_2Cl_8Pt + 2H_2O$. Ber. Pt 24.3, H_2O 4.47.
Gef. » 24.4, » 4.66.

¹⁾ Inaug.-Dissert. Erlangen 1893.

Das Goldchloriddoppelsalz bildet aus heisser verdünnter Salzsäure orangegelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen auf 60—70° dunkler färben. Charakteristisch ist auch das in voluminösen Nadeln ausfallende Quecksilberchloriddoppelsalz, welches beim Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit concentrirter wässriger Sublimatlösung entsteht, sowie das aus Alkohol in gelben, langen Nadeln sich abscheidende Pikrat.

Analyse des α -Chlor-*o*-toluchinolins:

0.188 g Sbst.: 0.4652 g CO₂, 0.0781 g H₂O. — 0.1431 g Sbst.: 10.1 ccm N (15°, 730 mm). — 0.2041 g Sbst.: 0.1632 g AgCl.

C₁₀H₉NCl. Ber. C 67.6, H 4.5, Cl 19.9, N 7.9.

Gef. » 67.5, » 4.6, » 19.8, » 7.94.

A. Claus und Schaller (Journ. f. pr. Chem [2] 56, 206) haben bekanntlich das α -Chlorchinolin mittels Ammoniumcarbonat bei 200—210° unter Druck in α -Amidochinolin übergeführt. In ähnlicher Weise reagirt auch das α -Chlor-*o*-toluchinolin mit Ammoniumcarbonat, jedoch war die Ausbeute an Amidobase sehr gering. Besser arbeitet man mit Chlorzinkammoniak, indem man 1 Theil des Chlorids mit 2—3 Theilen Chlorzinkammoniak 4—5 Stunden auf 200° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde mit verdünnter Natronlauge ausgekocht und dann ausgeäthert. Die gelbgrün fluorescirende Lösung hinterliess beim Abdunsten gelbliche Krystalle des α -Amino-*o*-toluchinolins, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, hellgelbe verfilzte Nadeln bildeten.

0.114 g Sbst.: 18.5 ccm N (21°, 743 mm).

C₁₀H₁₀N₂. Ber. N 17.7. Gef. N. 18.0.

Nitro- α -Chlortoluchinolin. Trägt man 1 Theil α -Chlor-Verb. nach und nach in ein Gemisch von 2 Theilen rauchender Salpetersäure in 1 Theil concentrirter Schwefelsäure ein und erwärmt dann noch einige Zeit auf 50—60°, so werden durch Eiswasser goldgelbe Flocken abgeschieden. Denselben entzieht heisser Alkohol ein Mononitro- α -Chlorchinolin von noch unbekannter Stellung der Nitrogruppe, welche sich jedoch sehr wahrscheinlich im Benzolkern befindet.

Die Nitrosubstanz wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben, schuppenförmigen Prismen vom Schmp. 232° erhalten.

0.1623 g Sbst.: 0.3206 g CO₂, 0.0463 g H₂O. — 0.1021 g Sbst.: 11.8 ccm N (15°, 726 mm).

C₁₀H₇ClO₂N₂. Ber. C 53.9, H 3.10, N 12.57.

Gef. » 53.8, » 3.17, » 12.9.

Durch vorsichtige Reduction der Nitrosubstanz mit Salzsäure und der berechneten Menge an Zinnchlorür und Ausäthern der alkalisch gemachten Masse wurde ein Amido- α -Chlorchinolin gewonnen, welches sich nach dem Verdampfen des Aethers als bald erstarrendes, gelbliches Oel abschied. Aus Ligroin krystallisirte es in hellgelben Prismen

vom Schmp. 148°. Dieselben lösen sich in heissem Wasser ziemlich leicht, ebenso in Alkohol und Benzol. Die gelben Lösungen der Salze fluoresciren roth.

0.1129 g Sbst.: 0.2569 g CO₂, 0.0505 g H₂O. — 0.1222 g Sbst.: 16.3 ccm N (16°, 728 mm).

C₁₀H₉ClN₂. Ber. C 62.3, H 4.6, N 14.5.

Gef. » 62.0, » 5.0, » 14.9.

Ueber einige Substitutionsproducte des α -Chlorchinolins im Benzolkern.

(Bearbeitet von R. Berckhemer und J. Ulbricht.)

Um festzustellen, welchen Einfluss negative Elemente resp. Radicale auf die Reactionsfähigkeit der α -Halogenchinoline ausüben, wurden noch das *o*-Methoxy- α -Chlorchinolin, sowie verschiedene im Benzolkern substituirte Dibalogensubstitutionsproducte dargestellt. Wie zu erwarten, reagirt das α -Halogen in diesen Verbindungen viel energischer als beim α -Chlor-Chinolin oder -Toluidin.

α -Chlor-*o*-methoxychinolin. Dasselbe wurde nach bekanntem Recept aus dem bei 160° schmelzenden, aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser sich abscheidenden *o*-Methoxychinolinjodmethylat bereitet. Aus 80 g dieses Jodmethylats wurden ca. 30 g des aus verdünntem Alkohol in farblosen, irisirenden Tafeln vom Schmp. 70° krystallisirenden *o*-Methoxy-*N*-methylchinolins gewonnen. Dasselbe wurde mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid 3—4 Stdn. auf 160—180° erhitzt; es entwich dabei Chlormethyl. Die Reactionsmasse wurde mit verdünntem Alkali versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Das Chlorproduct geht dabei als milchige Trübung über. Durch Ausäthern, Kochen der ätherischen Lösung mit Thierkohle und Verdunsten des Aethers wurden schöne, farblose Tafeln gewonnen, welche den Schmp. 82° zeigten.

0.158 g Sbst.: 0.120 g AgCl. — 0.0955 g Sbst.: 6.2 ccm N (14°, 724 mm).

C₁₀H₈ClON. Ber. Cl 18.3, N 7.2.

Gef. » 18.4, » 7.3.

Das Methoxychlorchinolin ist schwach basisch; sein salzsaures Salz krystallisirt aus alkoholischer Salzsäure in farblosen Nadeln.

0.182 g Sbst.: 0.145 g AgCl.

C₁₀H₉Cl₂ON. Ber. Cl 30.8. Gef. Cl 31.0.

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz bildet aus heisser verdünnter Salzsäure goldgelbe, derbe Krystalle.

0.325 g Sbst. (lufttrocken): 0.0785 g Pt.

Ber. Pt 24.4. Gef. Pt 24.15.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz scheidet sich aus verdünntem Alkohol in voluminösen, verfilzten Nadeln ab.

¹⁾ Inaug.-Dissert. 1900 und 1901.

α -Amido-*o*-methoxychinolin. Das Chlorid wurde mit 4—5 Thln. alkoholischem Ammoniak (Zusatz von Chlorzink ist hier überflüssig) etwa 6 Stdn. auf 180—200° unter Druck erhitzt. Der gelbe Röhreninhalt wurde mit Natronlauge versetzt, dann mit Benzol extrahirt und diese grünlichgelb fluorescirende Lösung mit Aetzkali getrocknet. Man destillirte nun das meiste Benzol ab, versetzte heiss mit etwas Ligoïn und gewann so gelblichweisse Blättchen, welche, aus siedendem Wasser unter Entfärbung mit Thierkohle umkrystallisirt, silberglänzende, farblose, schmale Nadeln vom Schmp. 156° lieferten.

0.0914 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 730 mm).

$C_{10}H_{10}ON_2$. Ber. N 16.1. Gef. N 16.1.

Das Goldchloridsalz bildet aus Alkohol rothbraune Nadeln

0.1394 g Sbst.: 0.0498 g Au.

Ber. Au 38.3. Gef. Au 38.4.

α -Monomethylamino-*o*-methoxychinolin. Dasselbe wird in derselben Weise wie die vorstehende Verbindung gewonnen, indem man das Chlorid mit alkoholischer Methylaminlösung 8—10 Stdn. auf 180—190° erhitzt. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Methylamins und Zusatz von Wasser schied sich die Substanz in fast farblosen Nadeln ab, die, mehrere Male aus Ligoïn krystallisirt, farblose, seidenglänzende Prismen vom Schmp. 151° bildeten.

0.114 g Sbst.: 15.5 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{11}H_{12}ON_2$. Ber. N 14.9. Gef. N 15.2.

Die Base giebt, in verdünnter, kalter Salzsäure gelöst, mit Nitrit ein aus Alkohol in gelblichweissen, bei 180° schmelzendes Nitrosamin.

Ebenso leicht lassen sich auch aromatische Amingruppen an Stelle des α -Chloratoms bringen, wenn man das Chlorid mit 2 Mol.-Gew. Anilin, *p*-Toluidin, α -Naphtylamin etc. bei Gegenwart von etwas Alkohol auf 180—200° erhitzt. Man kocht die Reactionsproducte mit Wasser aus, macht alkalisch, treibt die überschüssigen Basen ab und reinigt die Producte in geeigneter Weise.

o-Methoxy- α -thiochinolin. Dasselbe wird aus dem α -Chlor-*o*-Methoxychinolin mittels Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung bei 150—160° gewonnen (diese Berichte 32, 1305 [1899]). Die dabei abgeschiedenen Nadeln wurden in wässrigem Ammoniak gelöst, von etwas Harz abfiltrirt und aus der Lösung mit Essigsäure wieder gefällt, worauf mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Das Product bildet schöne, gelbe Prismen, die in Aether, Benzol, Alkohol und Chloroform leicht löslich sind und bei 211° schmelzen.

0.1335 g Sbst.: 0.159 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_9OSN$. Ber. S 16.6. Gef. S 16.35.

Löst man dieses Thiochinolin in heisser, verdünnter Salzsäure und setzt Quecksilberchlorid in verdünnter, alkoholischer Lösung zu, so fallen sehr voluminöse, gelblichweisse Nadeln aus.

α-Chlor-*p*-Bromchinolin. Das nach Journ. für prakt. Chem. [2] 45, 172 gewonnene *p*-Brom-*N*-methyl-*α*-Chinolin Decker's vom Schmp. 145° gab nach der Behandlung mit Phosphorpentachlorid in beschriebener Weise ein *α*-Chlorid, welches mit Wasserdämpfen schwer flüchtig war und sich aus Alkohol in weissen Nadelchen vom Schmp. 159–160° abschied. Dasselbe ist schwach basisch und in Aether, Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslich.

0.1583 g Subst.: 8.3 ccm N (18°, 737 mm).

C_9H_5NClBr . Ber. N 5.7. Gef. N 5.8.

Erhitzte man die Substanz mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat einige Stunden unter Druck auf 150°, so wurden gelbe Nadeln gewonnen, die nach geeigneter Reinigung aus Alkohol bei 252° schmolzen.

Dieses *p*-Brom-*α*-thiochinolin ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, sowie Aether.

0.1581 g Subst.: 8.1 ccm N (18°, 742 mm). — 0.1043 g Subst.: 0.1025 g $BaSO_4$.

C_9H_6BrSN . Ber. N 5.9, S 13.3.

Gef. » 5.8, » 13.4.

α-Brom-*p*-Bromchinolin. Behandelt man das *p*-Brom-*N*-methyl-*α*-chinolin mit einem Mol.-Gew. Phosphorpentabromid bei 160°, so wird unter Abspaltung vom Brommethyl das bei 166–167° schmelzende *α*-Brom-*p*-Bromchinolin Welter's (Journ. für prakt. Chem. [2] 43, 499) gewonnen. Das Product wurde mit Wasserdampf abdestillirt.

α-Chlor-*p*-Chlorchinolin. *p*-Chlor-*N*-methylchinolin wurde ebenso wie die entsprechende *p*-Bromverbindung gewonnen. Dasselbe krystallisirt aus Aether oder Ligroïn in farblosen, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 150°. Wurde die Verbindung mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentasulfid einige Stunden auf 150° im Oelbade erhitzt, so resultirte eine braune Reactionsmasse, welche mit Wasser ausgekocht wurde; dann wurde mit Natronlauge versetzt und ausgeäthert. Den schmutziggelben Aetherrückstand nahm man mit Alkohol auf und kochte die Lösung mit Thierkohle. Dann krystallisirte das *p*-Chlor-*N*-methylthiochinolon in feinen, grünlichgelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 184° gefunden wurde.

0.1032 g Subst.: 0.0691 g $AgCl$. — 0.103 g Subst.: 0.1145 g $BaSO_4$. — 0.1375 g Subst.: 8.5 ccm N (22°, 735 mm).

$C_{10}H_8ClSN$. Ber. N 6.7. Cl 16.9, S 15.2.

Gef. » 6.8, » 16.5, » 15.2.

Das *p*-Chlor-*N*-methylthiochinolon löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, sehr wenig in Wasser. Die Lösungen sind gelb gefärbt. Wird das Thioproduct in verdünnter, alkoholo-

lischer Lösung mit Quecksilberoxyd gekocht, so wird es nach und nach entschwefelt und geht wieder in das bei 150° schmelzende *p*-Chlor-*N*-methylchinolon über.

Mit Jodalkylen giebt es genau so, wie *N*-Methyl-thio-Pyridon oder -Chinolon, Additionsproducte an den Schwefel. Mit Jodmethyl z. B. vereinigt es sich schon bei längerem Stehen, rascher beim gelinden Erwärmen zu goldgelben, feinen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol sich ziemlich leicht lösen, in Aether dagegen unlöslich sind. Ihr Zersetzungspunkt wurde zu 190° gefunden.

Zur Ueberführung des *p*-Chlor-*N*-methyl- α -chinolons in das α -*p*-Dichlorchinolin wurde dasselbe mit Phosphoroxychlorid benetzt und mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid einige Stunden auf 160—180° erhitzt. Nachdem das Oxychlorid abdestillirt wurde, trieb man das Dichlorid mit überhitztem Wasserdampf ab, zog das Destillat mit Aether aus, schüttelte diese Lösung mit Thierkohle und gewann feine, weisse Nadeln vom Schmp. 156°. Das α -Chlor-*p*-chlorchinolin riecht schwach nach Chinolin und destillirt unzersetzt. Es besitzt nur geringe basische Eigenschaften.

0.1755 g Sbst.: 0.2562 g AgCl.

$C_9H_5Cl_2N$. Ber. Cl 35.8. Gef. Cl 36.1.

Beim 6-stündigen Erhitzen der Chlorverbindung mit 4—5 Thln. Chlorzinkammoniak auf 200° entstand *p*-Chlor- α -Amidochinolin. Die Reactionsmasse wurde zuerst mit verdünnter Natronlauge ausgekocht und dann ausgeäthert. Die Amidoverbindung krystallisirte aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 152°.

0.1625 g Sbst.: 0.36 g CO₂, 0.0615 g H₂O. — 0.09 g Sbst.: 0.072 g AgCl.

$C_9H_7ClN_2$. Ber. C 60.4, H 4.2, Cl 19.6.

Gef. » 60.5, » 3.9, » 19.8.

Die Base giebt ein aus Alkohol in hübschen, goldgelben Nadeln krystallisirendes Goldchloridsalz.

Endlich wurde auch noch das α -Chlor-*m*-Chlorechinolin dargestellt. Dasselbe wurde genau wie das Paraderivat aus *m*-Chlor-*N*-methylchinolon, welches aus verdünntem Alkohol in weissen, kurzen, bei 139—140° schmelzenden Nadelchen krystallisirt, mittels Phosphorpentachlorid erhalten. Dasselbe ist mit Wasserdampf flüchtig und krystallisirt aus Alkohol in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 98—99°. Es ist schwach basisch und in Wasser wenig löslich.

0.1263 g Sbst.: 0.1805 g AgCl.

$C_9H_5Cl_2N$. Ber. Cl 35.8. Gef. Cl 35.6.