

Es scheint, daß die amerikanischen Forscher größere Mengen Ergosterin gefunden haben als wir. Vielleicht hängt das damit zusammen, daß das nach Oppenauer dargestellte Ergosteron noch Ergosterin enthalten kann, und daß für die Reinheit des Ergosterons weniger der Schmelzpunkt als die optische Drehung charakteristisch ist. Die für Ergosteron in der Literatur angegebene optische Drehung von $[\alpha]_D$: -15.7° könnte einem Gehalt von etwa 12% Ergosterin im rohen Ergosteron entsprechen⁶⁾. Bei der Hydrierung eines solchen Materials würde man natürlich beträchtliche Mengen Ergosterin in dem Reaktionsprodukt auffinden.

$\Delta^{4,7,22}$ -Ergostatrien-ol-(3): Darstellung nach den Angaben der amerikanischen Forscher. Schmp. 152° .

5.154 mg Sbst.: 16.065 mg CO_2 , 5.080 mg H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$. Ber. C 84.74, H 11.20. Gef. C 85.01, H 11.04.

24.8 mg Sbst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm, α : $+0.47^\circ$, $[\alpha]_D^{25}$: $+37.9^\circ$.

Marker u. a. geben für $[\alpha]_D^{25}$: $+50^\circ$ an.

Acetat: Schmp. $126-127^\circ$.

5.467 mg Sbst.; 16.440 mg CO_2 , 5.090 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$. Ber. C 82.12, H 10.56. Gef. C 82.01, H 10.42.

26.8 mg Sbst., 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm, α : $+1.24^\circ$, $[\alpha]_D^{18}$: $+92.5^\circ$.

m-Dinitro-benzoat: Farblose Tafeln, Schmp. $164-165^\circ$.

5.213 mg Sbst.: 13.544 mg CO_2 , 3.600 mg H_2O . — 3.456 mg Sbst.: 0.144 ccm N_2 (17.5° , 760 mm).

$\text{C}_{85}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. C 71.14, H 7.85, N 4.74. Gef. C 70.86, H 7.73, N 4.89.

Der Chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt, und der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, danken wir vielmals für das uns zur Verfügung gestellte Ergosterin.

91. Bogusław Bobrański: Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Chinolinoxid.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Laborat. d. Universität Lwów (Polen).]

(Eingegangen am 2. Februar 1938.)

Das Verhalten von Chinolinoxid gegen Sulfurylchlorid wurde von J. Meisenheimer¹⁾ studiert, der als einziges Umsetzungsprodukt 4-Chlorchinolin isoliert hatte. Dieselbe Reaktion wurde zur Darstellung von 4-Chlorchinolin, das bei einer der vorangehenden Arbeiten notwendig war²⁾, mehrmals ausgeführt, wobei aber, abweichend von der Arbeitsweise Meisenheimers, das Chlorchinolin direkt aus dem mit Wasser versetzten und alkalisierten Reaktionsprodukt durch Wasserdampfdestillation isoliert wurde. Schon bei Zugabe von wenig Wasser zu dem rohen Reaktionsprodukt (das aus dem Chlorhydrat des 4-Chlorchinolins bestehen sollte) schied sich ein gelbliches Öl aus, dessen Menge mit wachsender Verdünnung stieg. Dies war deshalb auffallend, weil das 4-Chlorchinolin in mäßig verdünnten Säuren klar löslich

⁶⁾ Für reines Ergosteron ist $[\alpha]_D^{25}$: -0.52° , für Ergosterin $[\alpha]_D^{25}$: -131° .

¹⁾ B. 59, 1852 [1926].

²⁾ B. Bobrański, B. 69, 1113—1117 [1936].

ist³⁾. Das Öl verhielt sich also wie 2-Chlor-chinolin⁴⁾ und ließ sich aus der sauren Flüssigkeit mit Wasserdampf leicht austreiben. Gegen Ende dieser Wasserdampfdestillation ging noch eine kleine Menge einer festen chlorhaltigen Substanz über, die nach mehrmaliger Krystallisation aus verd. Alkohol den Schmelzpunkt 158⁰ zeigte und deren Chlorbestimmung auf Tetrachlorchinolin stimmte. Die im Destillationskolben gebliebene, klare gelbliche Flüssigkeit schied nach Zugabe von Natriumhydroxyd ein dunkelbraunes Öl aus, das mit Wasserdampf farblos destillierte und die Eigenschaften des 4-Chlor-chinolins besaß. Aus dem alkalischen Destillationsrückstand krystallisierte nach einigen Stunden eine Substanz in silberglänzenden Blättchen, deren Menge nach Zugabe von Natriumhydroxyd stieg, und die sich in Wasser klar löste. Nach näherer Untersuchung erwies sich diese Substanz als das Natriumsalz des 2-Oxy-chinolins.

Das Vorkommen von 2-Oxy-chinolin im Reaktionsprodukt konnte nicht anders gedeutet werden, als daß bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Chinolinoxyd neben 4-Chlor-chinolin auch das 2-Chlor-chinolin entstanden war. Diese Vermutung wurde gesichert durch die Erkennung von 2-Chlor-chinolin in der aus der sauren Flüssigkeit mit Wasserdampf flüchtigen Substanz. Sie stimmte in ihren Eigenschaften völlig mit dem aus 2-Oxy-chinolin⁵⁾ und Phosphorpentachlorid dargestellten 2-Chlor-chinolin überein.

Die zwei hier entstandenen Chlorchinoline unterscheiden sich voneinander durch das verschiedene Verhalten gegen heiße verdünnte Mineralsäure. Während das 4-Chlor-chinolin erst beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Einschlußrohr auf 150⁰ in 4-Oxy-chinolin übergeht, erleidet das 2-Chlor-chinolin eine analoge Umwandlung schon beim Kochen mit verd. Salz- oder Schwefelsäure. Da in der Literatur nur die Angabe zu finden ist, daß der Austausch der Cl- gegen die OH-Gruppe bei 2-Chlor-chinolin erst bei 120⁰ stattfindet⁶⁾, wurde das Verhalten von 2-Chlor-chinolin gegen verd. Salzsäure durch einen Versuch festgestellt, welcher zeigte, daß sich die genannte Reaktion schon durch 8-stdg. Kochen mit verd. Salzsäure durchführen läßt.

Die Tatsache, daß Meisenheimer das 2-Chlor-chinolin im Reaktionsprodukt nicht gefunden hat, läßt sich leicht erklären, da bei seiner Arbeitsweise die Isolierung von 4-Chlor-chinolin aus einer alkoholischen Lösung des Reaktionsproduktes durch Fällung mit Pikrinsäure in Form seines in Alkohol schwer löslichen Pikrates erfolgte. Das Pikrat des 2-Chlor-chinolins, dessen physikalische Eigenschaften hier näher untersucht wurden, ist in Alkohol leicht löslich.

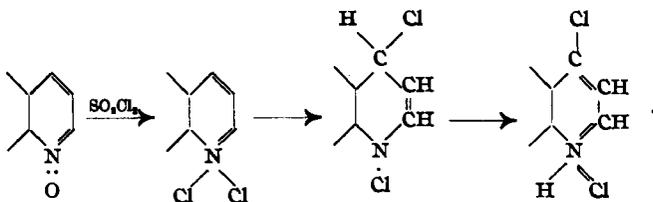
Bezüglich des Mechanismus der untersuchten Reaktion läßt sich einstweilen nichts Sicheres angeben. Meisenheimer¹⁾ gibt dem Vorgang, der sich bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Chinolinoxyd abspielt, folgende Formulierung:

³⁾ A. Ellinger u. O. Rießer, B. 42, 3337 [1909].

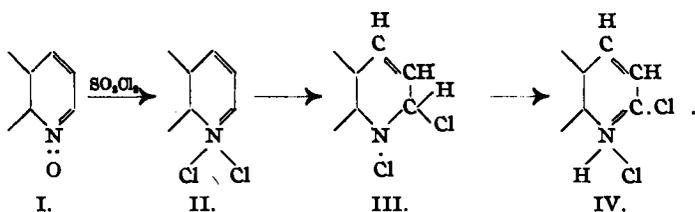
⁴⁾ P. Friedlaender u. H. Ostermaier, B. 15, 334 [1882]; Zd. Skraup, Monatsh. Chem. 10, 731 [1890].

⁵⁾ Friedlaender u. Ostermaier, l. c.

⁶⁾ Zd. Skraup, l. c.



Demgemäß sollte man für die Entstehung von 2-Chlor-chinolin folgende analoge Reaktionsfolge annehmen:



Nach der obigen Auffassung würde die Umlagerung bei dem hypothetischen Chinolin-*N*-dichlorid zugleich nach Stellung 2 und 4 erfolgen, ein Vorgang, der bisher in der Chinolinreihe nur beim Erhitzen des Chinolinchloräthylats beobachtet wurde⁷⁾. Es gäbe also keine Analogie zwischen dem Verhalten des Chinolin-*N*-dichlorids und des von O. Mumm und H. Ludwig⁸⁾ untersuchten Chinolin-*N*-dicyanids, bei welchem die genannten Autoren nur die Umlagerung in zwei α -substituierte analog III gebaute stereoisomere Formen festgestellt haben.

Es ist auch möglich, daß die besprochene Reaktion als Chlorierung einer intermediär entstehenden quartären Chinoliniumverbindung in 2- und 4-Stellung verläuft, wobei das Chinolin-*N*-dichlorid selbst als Chlorierungsmittel wirkt. Diese Ansicht soll erst nach Abschluß der betreffenden Versuche weiter entwickelt werden.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung und Trennung von 2- und 4-Chlor-chinolin.

Verfahren I: 10 g Chinolinoxyd-chlorhydrat wurden in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Rundkolben mit 100 g SO_2Cl_2 übergossen. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, das gelbe, ölige Reaktionsprodukt unter Kühlung mit etwa 50ccm Wasser versetzt, sofort stark mit Natriumhydroxyd alkalisirt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde alkalisirt, mit Äther ausgezogen und der Auszug mit wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Gemisch von 2- und 4-Chlor-chinolin. (Durchschnitt aus zwei Versuchen: 8.3 g.)

⁷⁾ L. Reher, B. **19**, 2995 [1886].

⁸⁾ A. **514**, 34—60 [1934]; vergl. auch O. Mumm u. E. Herrendörfer, B. **47**, 758 [1914].

Zwecks Trennung wurde das Gemisch in Alkohol gelöst und mit einer fast gesättigten alkoholischen Lösung von 12 g Pikrinsäure versetzt, wodurch das Pikrat des 4-Chlor-chinolins krystallinisch ausgefällt wurde. Im Durchschnitt aus zwei Versuchen wurden 11.8 g des Pikrates erhalten, entsprechend 4.9 g von 4-Chlor-chinolin. Aus der abfiltrierten Mutterlauge wurde Alkohol abdestilliert und nach Zugabe von Natronlauge das 2-Chlor-chinolin mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach Trocknen und Abdestillieren blieben (Durchschnitt aus zwei Versuchen) 3 g 2-Chlor-chinolin. Es wurden also nach der Trennung insgesamt 7.9 g Chlor-chinoline erhalten, wovon auf 4-Chlor-chinolin 62% und auf 2-Chlor-chinolin 38% entfielen.

Aus dem Wasserdampfdestillations-Rückstand wurde 0.05 g Tetrachlor-chinolin durch weitere Wasserdampfdestillation gewonnen.

Verfahren II: Das auf die unter I beschriebene Weise erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt, wobei sich ein gelbliches Öl abschied. Nach Zugabe von 10 ccm 25-proz. Salzsäure wurde mit Wasserdampf destilliert, bis das feste Tetrachlorchinolin überzugehen begann. Nach dem Alkalisieren wurde das 2-Chlor-chinolin dem Destillat mit Äther entzogen, der ätherische Auszug mit K_2CO_3 getrocknet und Äther abdestilliert. Es wurden im Durchschnitt aus 3 Versuchen 0.9 g 2-Chlor-chinolin erhalten.

Aus dem Destillationsrückstand schieden sich 0.07 g Tetrachlor-chinolin aus, das abfiltriert wurde.

Das Filtrat, welches das 4-Chlor-chinolin enthielt, wurde mit Natriumhydroxyd stark alkalisiert, wobei sich unter starker Verdunklung der Flüssigkeit 4-Chlor-chinolin abschied. Dieses wurde mit Wasserdampf abgetrieben und aus dem alkalisierten Destillat durch Extraktion mit Äther, wie oben, gewonnen. Es wurden 5.2 g (Durchschnitt aus 3 Versuchen) 4-Chlor-chinolin erhalten.

Aus dem alkalischen Destillationsrückstand wurden mit Salzsäure 2.4 g 2-Chlor-chinolin, $C_8H_7ON + H_2O$, abgeschieden, was 2.4 g 2-Chlor-chinolin entspricht. Insgesamt wurden also 8.5 g Chlorchinoline erhalten, wovon 3.3 g = 38.8% auf 2-Chlor-chinolin und 5.2 g = 61.2% auf 4-Chlor-chinolin entfielen. Die Eigenschaften des 2-Chlor-chinolins stimmten mit den in der Literatur angegebenen überein⁶⁾. Es wurde außerdem durch seinen glatten Übergang in 2-Oxy-chinolin beim Kochen mit verd. Salzsäure identifiziert.

Das Pikrat des 2-Chlor-chinolins ist in Alkohol und sonstigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Es krystallisiert aus verd. Äthylalkohol in gelben Blättchen, die bei 122°, also bei derselben Temperatur wie Pikrinsäure, schmelzen.

2.94, 3.64 cg Sbst.: 3.76 ccm N (19°, 734 mm), 4.66 ccm N (15.5°, 734.5 mm). —
3.33 cg Sbst.: 1.68 g $AgNO_3$ -Lösung (1 g = 0.1768 cg Cl).

C_8H_8NCl , $C_8H_8O_7N_3$. Ber. N 14.27, Cl 9.03.

Gef. „ 14.20, 14.38, „ 8.93.

4-Chlor-chinolin zeigte die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften. Sdp.₁₅ 127°. Sein Pikrat ist in Alkohol und sonstigen Lösungsmitteln

schwer löslich. Es krystallisiert aus Essigester in flachen Nadeln vom Schmp. 212—213°.

Das Tetrachlororchinolin bildet eine mit Wasserdampf sehr schwer flüchtige Substanz, die in Wasser unlöslich ist und aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 158° krystallisiert. Es wurde nicht näher untersucht.

2.67 cg Subst.: 8.025 g AgNO₃-Lösung (1 g = 0.1768 cg Cl).

C₉H₃NCl₄. Ber. Cl 53.14. Gef. Cl 53.14.

92. Erich Tiede und Hans Lemke: Darstellung und Detektorwirkung der Sulfide von Wolfram, Molybdän und Rhenium.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Januar 1938.)

Die physikalisch auch heute noch nicht völlig geklärte Eigenschaft gewisser natürlicher Mineralien und künstlich dargestellter Verbindungen, hochfrequente elektrische Schwingungen aufzunehmen und bei geeigneter Anordnung durch unipolare Leitung gleichzurichten, ist auch ein Problem der präparativen Chemie. Die chemischen Arbeiten sind nicht allzu zahlreich, die die Abhängigkeit des „Detektoreffektes“ vom Aufbau der an sich geeigneten Systeme behandeln. Im Arbeitskreis des einen von uns haben A. Schleede und H. Buggisch¹⁾ und ferner G. Brückmann²⁾ besonders an natürlichen und synthetischen Sulfiden des Bleis solche Untersuchungen angestellt.

In der vorliegenden Arbeit³⁾ haben wir die Sulfide von Wolfram, Molybdän und Rhenium unter Benutzung mineralsynthetischer und topochemischer Methoden untersucht und als wichtigstes Ergebnis festgestellt, daß Wolframdisulfid, von dem, soweit wir ermittelt haben, Detektorwirkung noch nicht bekannt war, sich bei Innehaltung bestimmter präparativer Bedingungen vorzüglich eignet, während Rheniumdisulfid sich als inaktiv erwiesen hat; vom Molybdändisulfid war Detektoreignung bekannt. Hier konnten wir die näheren chemisch wichtigen Bedingungen studieren.

Unsere Versuche bestätigen auch, daß die Ausbildung geeigneter guter Krystallflächen von besonderer Bedeutung für das Zustandekommen der physikalischen Effekte ist. Hier sei namentlich auf die Vergoldungsversuche beim Molybdänsulfid hingewiesen. Phosphoreszenzchemische Gesichtspunkte der Wirkung kompliziert zusammengesetzter Systeme auch beim Detektoreffekt konnten wir, wie früher schon beim Bleisulfid, auch bei den neu untersuchten Sulfiden nicht feststellen.

Die Darstellung von Molybdänsulfid.

Das Molybdändisulfid kommt in der Natur als Molybdänglanz vor. Die oft aus großen, zusammenhängenden, metallisch glänzenden Stücken be-

¹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **161**, 85 [1927]; Physik. Ztschr. **28**, 174 [1927].

²⁾ Kolloid-Ztschr. **65**, 1 u. 148 [1933].

³⁾ vergl. die Dissertat. von Hans Lemke, „Mineralsynthetische und topochemische Präparation der Sulfide von Molybdän, Wolfram, Rhenium und Osmium unter besonderer Berücksichtigung ihrer Detektoreigenschaften“, Berlin 1936.