581. L. Rügheimer und R. Hoffmann: Ueber im Pyridinring substituirte Toluchinoline.

[Aus dem neuen chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 9. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

α - β - γ -Trichlorparatoluchinolin, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{NC}_5\text{H}_5$

Ueber die Darstellung dieses Körpers aus Malontoluidsäure haben wir bereits früher berichtet¹⁾. Er bildet sich auch bei der Behandlung von saurem malonsaurem *p*-Toluidin mit Phosphorpentachlorid. Zur Darstellung des malonsauren Toluidins wurde die Malonsäure in einen Mörser gebracht, mit alkoholfreiem Aether überschichtet und unter Reiben mit dem Pistill die ätherische Lösung einer der Malonsäure gleichen Menge *p*-Toluidins nach und nach eingetragen. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde das bleibende Salz über Schwefelsäure getrocknet.

Je 5 g dieses Salzes übergossen wir in einem durch Chlorcalciumrohr geschlossenen Kolben mit 50 g trockenem Benzol und trugen nach und nach unter häufigem Schütteln 25 g Phosphorchlorid in kleinen Portionen ein. Nach längerem Stehen in der Kälte wurde die Reaction durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt und sodann das bei Wasserbadtemperatur Flüchtige abdestillirt. Den bleibenden Rückstand verarbeitet man am besten folgendermaassen: Man versetzt mit Wasser, stumpft den grössten Theil der Säure mit Natronlauge ab und destillirt mit Wasserdämpfen. Das mit den letzteren übergehende feste Product besteht der Hauptsache nach nicht aus Trichlortoluchinolin, sondern aus Dichloracetparatoluid, von welchem weiter unten noch die Rede sein soll. Man trennt die beiden Körper am besten mit Hülfe von kalter, concentrirter Salzsäure, in welcher das Trichlortoluchinolin leicht, das Dichloracetoluid nicht oder kaum löslich ist. Man übergiesst das Gemenge in einem verschliessbaren Gefäss mit concentrirter Salzsäure und lässt unter häufigem Umschütteln einen Tag lang stehen. Nach der Filtration durch Glaswolle wird der Rückstand nochmals in der gleichen Weise behandelt. Die salzsauren Lösungen lassen beim Verdünnen mit Wasser das Trichlortoluchinolin in farblosen Flocken fallen, die man nur zu sammeln und einmal aus Alkohol umzukrystallisiren braucht, um den Körper vollständig rein zu erhalten.

Das Trichlor-*p*-toluchinolin ist unlöslich in Wasser; es ist mit den Wasserdämpfen flüchtig und ertheilt denselben einen eigenthüm-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 740.

lichen, an Chinolin erinnernden Geruch. Derselbe, für diesen Körper und die analog constituirten, aus den isomeren Toluidinen dargestellten Chinolinabkömmlinge charakteristische Geruch tritt beim Erwärmen des Körpers auf dem Wasserbade auf. Das Trichlorparatoluchinolin ist löslich in Alkohol, zumal in heissem, in Ligroin, Eisessig, Aether und Benzol, und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in Form langer Nadeln, welche glatt bei 134° schmelzen. Es ist eine schwache Base, löst sich in concentrirten Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure leicht auf, fällt aber bei nachherigem Verdünnen dieser Lösungen mit Wasser wieder aus. Das salzsaure Salz kann man durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung des Körpers in wasserfreiem Aether in Gestalt eines weissen, krystallinischen Niederschlags erhalten. Wasser zersetzt das Salz wieder. Platinchlorid erzeugt in den Lösungen in concentrirter Salzsäure oder Alkohol keinen Niederschlag, ebenso wenig Pikrinsäure. Auch gelang es uns nicht, ein Jodmethyladditionsproduct herzustellen.

Analyse:

	Ber. für $C_{10}H_6NCl_3$	Gefunden
C	48.78	48.54 pCt.
H	2.44	2.79 »
Cl	43.16	43.22 »

Dichloracetparatoluid, $CH_3C_6H_4NHCO.CCl_2H$.

Dieser Körper, welcher sich neben Trichlortoluchinolin bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf malonsaures Paratoluidin in grosser Menge bildet, verdankt offenbar seine Entstehung dem Eintritt zweier Chloratome an Stelle von Wasserstoff im Methylen der Malontoluidsäure und nachherigem Abspalten von Kohlensäure:

Das Dichloracetparatoluid wurde bereits früher von Cech¹⁾ erhalten, und zwar sowohl durch Behandeln von Chloralcyanidcyanat mit *p*-Toluidin, als auch durch Versetzen einer Lösung von Chloralhydrat und salzsaurem Toluidin mit Cyankalium. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen, welche bei 152—153° schmelzen, ist in kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter in kochendem und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln. Aus absolutem Alkohol, in dem der Körper sehr leicht löslich ist, krystallisirt er in grossen, glasglänzenden Blättern. In Aether ist er schwer löslich. Kocht man das Dichloracettoluid mit Basen, wie Natronlauge oder kohlensaures Natron, so zersetzt es sich unter Verbreitung eines intensiven Isonitrilgeruches.

¹⁾ Diese Berichte X, 879.

Analyse:

	Berechnet für $C_9H_9NCl_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	49.59	50.00	49.60 pCt.
H	4.13	4.63	4.56 »

 β - γ -Dichlorparatolucarbostyryl, $C_{10}H_7NCl_2O$.

Friedländer und Ostermaier¹⁾ haben gefunden, dass in den in α -Stellung gechlorten Chinolinen das Chlor leicht beim Erhitzen mit Wasser gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. Es war daher zu erwarten, dass α - β - γ -Trichlortoluchinolin unter Einwirkung desselben Mittels β - γ -Dichlortolucarbostyryl liefern würde. Verdünnte Salzsäure wirkt bei 120° auf Trichlortoluchinolin nicht ein; dagegen ist bei 180° die Umwandlung in Carbostyryl eine quantitative. Nach 5 stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf diese Temperatur findet man die feinen Nadeln des Trichlortoluchinolins in kleine, derbe Krystalle übergeführt, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig bei 290—292° unter Braunfärbung schmelzen und, wie die Analyse zeigte, die Zusammensetzung des erwarteten Carbostyryls haben.

	Ber. für $C_{10}H_7NCl_2O$	Gefunden
C	52.68	52.45 pCt.
H	3.07	3.26 »
Cl	31.08	31.38 »

Das β - γ -Dichlorparatolucarbostyryl ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Alkohol. Aus der heissen Lösung in Chloroform, Benzol, Eisessig und verdünnter Essigsäure fällt es beim Erkalten in Form feiner Nadelchen. Es hat schwach basische und schwach saure Eigenschaften. Es löst sich in concentrirten Mineralsäuren, fällt aber aus diesen Lösungen beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Kocht man das Carbostyryl mit concentrirter Kalilauge, so entsteht ein in der Lauge schwer lösliches Kalisalz, welches bei Zusatz von Wasser in Lösung geht. Uebersättigt man diese mit Salzsäure, oder leitet man Kohlensäure in die Lösung, so fällt das Carbostyryl wieder aus. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure oder kohlensauren Alkalien gehen kleine Mengen des Carbostyryls in Lösung, die beim Erkalten in feinen Nadelchen auskrystallisiren. Erwärmt man den Körper mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man beim Erkalten das Kalisalz in Form schöner, glänzender Blättchen, die jedoch nach der Filtration beim Abwaschen mit Wasser das Metall verlieren. Jodmethyl ist ohne Einwirkung auf das Carbostyryl. Auch

¹⁾ Diese Berichte XV, 335.

gelang es uns nicht, eine Acetylverbindung darzustellen. Acetylchlorid wirkt bei 200° nicht auf den Körper ein, ebensowenig Essigsäureanhydrid bei 230°. Auch konnte die Einführung des Essigsäurerestes durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Trichlortoluchinolin mit essigsauerm Silber auf 120°, sowie durch Behandeln desselben Körpers mit entwässertem essigsauerm Natrium bei 140° nicht bewirkt werden. Phosphoroxychlorid führt das Dichlortolucarbostyryl wieder in Trichlortoluchinolin über.

β - γ -Dichlordinitroparatolucarbostyryl, $C_{10}H_5NCl_2(NO_2)_2$.

Dichlorparatolucarbostyryl wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst und in die Lösung unter Kühlung salpetrige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Trägt man sodann die Masse in eine grössere Menge Wasser ein, so scheiden sich gelbe, krystallinische Flocken aus, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol in lange Nadeln von gesättigt citronengelber Farbe mit grünlichem Reflex übergehen. Nach der Reinigung durch mehrfache Krystallisation schmelzen sie bei 186°. Die Elementaranalyse einer bei 180—184° schmelzenden, also noch nicht vollständig reinen Portion, lieferte folgendes Resultat:

	Eer. für $C_{10}H_5N_3Cl_2O_5$	Gefunden
C	37.76	38.31 pCt.
H	1.57	1.71 »
N	13.22	13.67 »

Monochlordioxäthylparatoluchinolin,
 $CH_3C_6H_3NC_3Cl(O C_2H_5)_2$.

Ausserordentlich leicht findet im Trichlortoluchinolin ein Ersatz von Chlor durch Oxäthyl statt. Uebergiesst man Trichlortoluchinolin mit einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat, so giebt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Einwirkung durch Abscheidung von Chlornatrium zu erkennen. Doch konnte weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 55° ein einheitliches Product durch Behandeln von Trichlortoluchinolin mit Natriumalkoholat erhalten werden. Erhitzt man jedach das dreifach gechlorte Toluchinolin mit einer Lösung von Natrium in vollständig entwässertem Alkohol im geschlossenen Rohr zunächst 2 Stunden auf 100° und dann 4 Stunden auf 130°, so wird es vollständig in Chlordioxäthyltoluchinolin übergeführt. In dem erkalteten Röhreninhalt fand sich dieser Körper zum Theil in Form grosser, glänzender Prismen neben dem gebildeten Kochsalz ausgeschieden. Man hatte nur nöthig, zu filtriren und den Rückstand mit Wasser gründlich auszuwaschen, um das Product in vollständiger Reinheit zu erhalten. Aus der alkoholischen Mutterlauge lässt sich

noch eine grössere Menge desselben Körpers isoliren. Man versetzt mit dem 2—3 fachen Volum Aether, setzt so viel Wasser zu, dass das dadurch Ausgeschiedene in Lösung geht, trennt die ätherische Schicht und überlässt sie der freiwilligen Verdunstung. Das Chlordioxäthyltoluchinolin scheidet sich dabei aus der alkoholhaltigen ätherischen Lösung in Form langer, farbloser Nadeln aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 70.5—71.5°.

Analyse:

Ber. für $C_{14}H_{16}NO_2Cl$	Gefunden
C 63.30	63.06 pCt.
H 6.02	6.22 „
Cl 13.34	13.20 „

Bemerkenswerth ist der Eintritt von zwei Oxäthylgruppen an Stelle zweier Chloratome. Nach den Untersuchungen von Friedländer kann es kaum zweifelhaft erscheinen, dass eine dieser Oxäthylgruppen sich in α -Stellung befindet. Ob die zweite die β - oder γ -Stellung einnimmt, muss vorläufig dahingestellt bleiben¹⁾.

Für die Darstellung des soeben beschriebenen Körpers ist es wichtig, dass man vollkommen wasserfreien Alkohol verwendet. Enthält dieser auch nur kleine Mengen Wasser, so bildet sich ein anderes Product, welches nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 225—230° schmolz. Vermuthlich ist dieser Körper aus dem Trichlortoluchinolin in der Weise entstanden, dass das α -Chloratom durch Hydroxyl und ein zweites Chloratom durch Oxäthyl ersetzt wurde. Wenigstens wurde ein Körper von ganz denselben Eigenschaften erhalten, als wir β - γ -Dichlorparatolucarbostyryl mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat auf 140° erhitzten. Der Körper wurde nicht weiter untersucht.

α - β -Dichlor- γ -oxyorthotoluchinolin, $CH_3C_6H_3NC_3^{ \overset{\alpha}{\beta} \overset{\gamma}{Cl}_2OH}$.

Behandelt man saures malansaures Orthotoluidin, $CH_2(COOH)_2 \cdot NH_2C_6H_4CH_3$, dergestalt in derselben Weise wie das entsprechende Salz in der Parareihe, mit Phosphorpentachlorid unter Benzol und verfährt dabei ganz so, wie oben für die Darstellung des Trichlorparatoluchinolins angegeben wurde, so findet man unter den Producten der Reaction nur sehr wenig Trichlororthotoluchinolin. Versetzt man den nach dem Abdestilliren des Benzols bleibenden Rückstand mit Wasser, stumpft die Säure grösstentheils mit Natronlauge ab und kocht hierauf wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser aus, so lassen diese Auszüge beim Erkalten einen Körper fallen, der haupt-

¹⁾ Vergl. Knorr, diese Berichte XVII, 2878.

sächlich aus Dichloracetorthotoluid besteht, daneben kleine Mengen Trichlororthotoluchinolins und eines anderen der Hauptsache nach im Rückstand verbleibenden Chinolinderivates enthält. Dieses wird dem Rückstande durch Auskochen mit kohlensaurem Natrium entzogen. Uebersättigt man die alkalischen Lösungen mit Salzsäure und krystallisirt den entstehenden Niederschlag nach dem Filtriren und Trocknen aus Eisessig um, so erhält man den Körper in Form kleiner, kompakter Nadeln.

Dieser Körper ist, wie aus dem Nachfolgenden unzweifelhaft hervorgeht, als γ -Oxyderivat eines zweifach gechlorten Orthotoluchinolins zu betrachten. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

Ber. für $C_{10}H_7NCl_2O$		Gefunden
C	52.68	52.48 pCt.
H	3.07	3.48 »
Cl	31.09	31.22 »

Der Körper lässt sich durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in ein dreifach gechlortes Produkt von der Formel $C_{10}H_6NCl_3$ überführen, das in seinen Eigenschaften den uns bekannten im Pyridinring dreifach gechlorten Chinolinen durchaus gleicht. Gehört aber der Körper in die Chinolinreihe, so kann sich in Anbetracht seiner Entstehung aus Malonsäure und Toluidin der Sauerstoff, den er enthält, nur in α - oder γ -Stellung befinden. Dass sich aber der Sauerstoff nicht in α -Stellung befindet, also der fragliche Körper kein Carbostyryl sein kann, geht unzweifelhaft daraus hervor, dass sich ein Chloratom beim Erhitzen desselben mit verdünnten Säuren durch Hydroxyl ersetzen lässt, eine Reaction, welche für die α -Chloratome der Chinolinreihe charakteristisch ist. Andererseits liefert das oben erwähnte Trichlororthotoluchinolin unter denselben Bedingungen ein von dem in Rede stehenden Körper gänzlich verschiedenes Product.

Das γ -Oxy- $\alpha\beta$ -dichlororthotoluchinolin ist in Wasser kaum löslich, löst sich etwas in Alkohol, leichter in kochendem, aus welchem es in Form mikroskopischer Nadeln erhalten wird. Aus heissem Eisessig, in welchem Mittel es gleichfalls ziemlich schwer löslich ist, fällt es beim Erkalten in etwas grösseren Nadeln aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 245° .

γ -Oxy- $\alpha\beta$ -dichlororthotoluchinolin löst sich auch, wenn auch in geringer Menge, in verdünnten Mineralsäuren, leichter in concentrirten. Beim Kochen mit kohlensauren Alkalien treibt es die Kohlensäure aus und geht in Lösung. Die concentrirte Lösung in kohlensaurem Natrium lässt das Natriumsalz in kleinen Kryställchen fallen. Von übermangansaurem Kalium wird der Körper in schwach erwärmter, alkalischer Lösung leicht oxydirt.

Dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf saures malonsaures Orthotoluidin ein in der γ -Stellung hydroxylirtes Chinolin-derivat in grösserer Menge entsteht, dagegen die Bildung eines dreifach gechlorten Toluchinolins mehr zurücktritt, während in der Parareihe das Umgekehrte der Fall ist, ist jedenfalls darauf zurückzuführen, dass das γ -Oxydichlororthotoluchinolin der Einwirkung der Chloride des Phosphors einen grösseren Widerstand entgegengesetzt als der entsprechende Körper in der Parareihe; erhitzt man das γ -Oxydichlororthotoluchinolin mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid in geschlossenem Rohr anderthalb Stunden auf 125° , so wird es glatt in

übergeführt. Man findet nach dem Erkalten des Rohres dessen Inhalt zu langen, farblosen Nadeln erstarrt. Man trägt denselben unter Kühlung in Wasser ein und krystallisirt das dabei sich Ausscheidende nach vollständiger Zersetzung der Chloride des Phosphors aus Alkohol um. Das Trichlororthotoluchinolin krystallisirt in feinen, langen farblosen Nadeln, welche bei $111\text{--}112.5^{\circ}$ schmelzen.

Analyse:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NCl}_3$	Gefunden
C 48.78	48.57 pCt.
H 2.44	2.58 »
Cl 43.16	43.28 »

Das $\alpha\beta\gamma$ -Trichlororthotoluchinolin gleicht im Aussehen ganz dem von uns dargestellten Trichlorchinolin und dem Trichlorparatoluchinolin, verbreitet einen ähnlichen, süsslichen, an Chinolin erinnernden Geruch, wenn es erwärmt wird, während es bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos ist. Mit den Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. In concentrirter Salzsäure löst es sich leicht und wird aus dieser Lösung durch Wasserzusatz wieder ausgefällt. Wird es mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohr 5 Stunden lang auf 180° erhitzt, so liefert es

Das entstandene Produkt wurde durch Filtration von der salzsauen Flüssigkeit getrennt. Da es schwach braun gefärbt erschien, wurde es in Alkohol, dem einige Tropfen concentrirte Kalilauge zugefügt waren, gelöst und bis zur Entfärbung mit etwas Thierkohle gekocht. Das Filtrat liess beim Versetzen mit Salzsäure das Carbo-
styryl in schneeweissen Flocken fallen. Diese lieferten beim Umkrystallisiren aus Eisessig kleine Nadeln, welche glatt bei $287\text{--}288^{\circ}$ schmolzen.

Analyse:

Ber. für $C_{10}H_7NClO$		Gefunden
C	52.68	52.67 pCt.
H	3.07	3.19 »
Cl	31.09	31.24 »

Das Dichlororthotolucarbostyryl sublimirt bei starkem Erhitzen in Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich selbst in kochendem Alkohol. Sehr leicht löst es sich in alkoholischer Kalilauge; verdünnte wässrige Kalilauge löst es langsam nach längerem Kochen. Aus dieser Lösung wird es durch Salzsäure und Kohlensäure wieder ausgefällt. Auch beim Kochen mit kohlensauren Alkalien gehen kleine Mengen in Lösung, welche sich beim Erkalten wieder in kleinen Nadelchen abscheiden.

Von dem isomeren γ -Oxy- $\alpha\beta$ -dichlororthotoluchinolin unterscheidet sich das in Rede stehende Carbostyryl ganz besonders durch einen um 42° höher liegenden Schmelzpunkt und das gänzlich verschiedene Verhalten gegen kohlensaure Alkalien.

 γ -Oxy- β -chlororthotolucarbostyryl,

Ebenso leicht wie im Trichlororthotoluchinolin lässt sich im γ -Oxy- $\alpha\beta$ -dichlororthotoluchinolin das α -Chloratom gegen Hydroxyl austauschen. Erhitzt man den Körper mit verdünnter Salzsäure 5 Stunden lang auf 160° , so findet man nach dem Erkalten in der salzsauren Flüssigkeit grosse Krystallblätter oder auch gut ausgebildete, tafelförmige Krystalle. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig schmolz der Körper bei $276 - 277^\circ$.

Die Analyse lieferte für ein Dioxymonochlortoluchinolin gut stimmende Zahlen.

Ber. für $C_{10}H_8NCl_2O$		Gefunden
C	57.30	57.25 pCt.
H	3.82	3.73 »
N	6.68	6.53 »
Cl	16.91	17.04 »

Das γ -Oxy- β -chlororthotolucarbostyryl ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. In kochendem Eisessig löst es sich leicht und krystallisirt beim Erkalten in blättrigen oder tafelförmigen Krystallen von starkem Glanz. Es löst sich leicht in concentrirten Säuren. Aus heisser, verdünnter Salzsäure krystallisirt es beim Erkalten in kurzen Nadeln. In Alkalien, kohlensauren Alkalien und Am-

moniak ist es leicht löslich. In alkalischen Lösungen wird es von übermangansaurem Kalium schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht oxydirt. Die bis jetzt hierbei erhaltenen Oxydationsproducte waren indessen nicht einladend für eine weitere Untersuchung.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 120—125° liefert das γ -Oxy- β -chlororthotolucarbostyryl eine in Wasser ausserordentlich leicht lösliche Säure, deren Salze sich durch eine gelbe Farbe auszeichnen. Bis jetzt hat dieselbe nicht in eine für die Analyse geeignete Form gebracht werden können. Hoffentlich gelingt es noch, sie vollständig rein zu erhalten, und liefert ihre Untersuchung weiteres Material zur Beurtheilung der Constitution der bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf malonsaure aromatische Aminbasen entstehenden Chinolinderivate.

Dichloracetorthotoluid, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCHCl}_2$.

Wie bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf malonsaures Paratoluidin Dichloracetparatoluid entsteht, so bildet sich auch bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf malonsaures Orthotoluidin der entsprechende Körper in der Orthoreihe.

Wie bereits oben bei Besprechung dieses Processes erwähnt, kann das Dichloracetorthotoluid den Reactionsproducten durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure entzogen werden. Beim Erkalten dieser Auszüge scheidet es sich in zarten Nadeln ab. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde es vollständig gereinigt.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NCl}_2\text{O}$	Gefunden	
C	49.59	50.08	49.84 pCt.
H	4.13	4.12	4.27 »
Cl	32.51	32.82	— »

Das Dichloracetorthotoluid krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, ebenso aus Eisessig. In Alkohol ist es sehr leicht löslich, ebenso in Aether, schwer löslich in Ligroin. Es ist leicht flüchtig mit den Wasserdämpfen und sublimirt, auf dem Wasserbade erhitzt, in feinen, federartigen Krystallen. Uebergiesst man den Körper mit verdünnter Natronlauge, so löst er sich nach und nach auf. Erwärmt man ihn mit kohlensaurer oder ätzenden Alkalien, so zersetzt er sich, wie das Dichloracetparatoluid, unter Bildung eines braunen Oeles, das den unangenehmen Geruch der Isonitrile besitzt. —

Wir haben auch Versuche über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf saures, malonsaures Metatoluidin angestellt und verfahren dabei in derselben Weise, wie bei den entsprechenden Versuchen in der Parareihe;

der Verlauf des Processes ist im Grossen und Ganzen wie in dieser. Der mit den Wasserdämpfen flüchtige Theil der Producte wurde auch hier mit concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen und der durch Wasser sich aus der salzsauren Lösung ausscheidende Körper aus Alkohol umkrystallisirt. Er krystallisirte daraus in Nadeln und zeigte, namentlich stark beim Erwärmen, den charakteristischen Geruch der im Pyridinring gechlorten Chinoline. Nach mehrmaliger Krystallisation zeigte das Product den Schmelzpunkt 95—120° und wurde so der Elementaranalyse unterworfen, welche folgende Zahlen ergab:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{10}H_6NCl_3$	$C_{10}H_7NCl_2$
C	51.44	48.78	56.65 pCt.
H	3.29	2.44	3.31 »

Diese Zahlen deuten darauf hin, dass ein Gemenge von einem Tri- und einem Dichlortoluchinolin vorlag, eine Annahme, die in der Thatsache eine Stütze erhält, dass auch anderweitig bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf malonsaure Aminbasen zuweilen das Auftreten von zweifach neben dreifach gechlorten Chinolinen beobachtet wurde. Die kleine Menge Materials gestattete eine Trennung der beiden Körper nicht. Wir haben uns daher damit begnügt, mit Sicherheit nachzuweisen, dass auch in der Metareihe auf dem oben besprochenen Wege Chinolinderivate erhalten werden.

Liess schon der Geruch des von uns erhaltenen Productes es kaum zweifelhafter erscheinen, dass im Pyridinring gechlorte Chinoline vorlagen, so glaubten wir unsere Annahme doch noch dadurch stützen zu sollen, dass wir die Ueberführung derselben in Carbostryle bewirkten. Wir erhitzten das Gemenge mit verdünnter Essigsäure 5 Stunden auf 140°. Wir erhielten ein Product, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Essigsäure und aus Alkohol in stark glänzenden Nadeln erhalten wurde, welche bei 281—284°, nachdem sie bereits vorher zusammengesintert waren, unter Braunfärbung schmolzen. Dieser Körper nun zeigt ätzenden und kohlen-sauren Alkalien gegenüber ganz das charakteristische Verhalten der im Pyridinkern zweifach gechlorten Carbostryle.

^m
Dichloracetmetatoluid, $CH_3C_6H_4NHCOCHCl_2$.

Der in concentrirter Salzsäure unlösliche Theil der mit den Wasserdämpfen flüchtigen Producte der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf saures malonsaures Metatoluidin besteht aus Dichloracetmetatoluid. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser und verdünntem Alkohol in feinen, farblosen, seideglänzenden Blättchen, welche bei 98—100° schmelzen und beim Erhitzen sublimiren. Beim Erwärmen mit ätzen-

den oder kohlensauen Alkalien zersetzt es sich, wie die Isomeren, unter Bildung eines Oeles von heftigem Isonitrilgeruch.

Analyse:

Ber. für $C_9H_9NCl_2O$		Gefunden
C	49.59	49.75 pCt.
H	4.13	4.16 „

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Kiel, im Juni 1885.

582. J. Bredt: Ueber Camphoronsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 2. November.)

Rudzinski-Rudno¹⁾ oxydirte die Camphansäure vermittelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure und erhielt eine Säure, welche nach seiner Ansicht die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4$ besitzen soll.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung²⁾: »Ueber symmetrische und unsymmetrische Dimethylbernsteinsäuren« spricht R. Leuckart die Absicht aus, die von Rudzinski dargestellte Säure in den Kreis seiner Untersuchungen zu ziehen, um dieselbe womöglich mit einer der von ihm erhaltenen Säuren zu identificiren. Nach meinen Erfahrungen würde Hr. Leuckart zu einem durchaus anderen Resultat gelangt sein, er würde seinen Zweck nicht erreicht haben, ebenso wenig wie es vor ihm Rudzinski und später G. Tate³⁾ gelungen ist, eine Säure $C_6H_{10}O_4$ auf synthetischem Wege zu erhalten, welche sich mit der aus Camphansäure dargestellten Verbindung identificiren liess; und zwar aus dem sehr einfachen Grunde, weil diese Verbindung nicht nach der Formel $C_6H_{10}O_4$ zusammengesetzt ist.

Bereits vor längerer Zeit war es mir bei Durchsicht der Dissertation von Rudzinski aufgefallen, dass die Angaben, welche er von seiner neuen Säure macht, fast in jeder Beziehung auch für Camphoronsäure passen. Ich habe daher die Oxydation der Camphansäure mittelst chromsaurem Kali und Schwefelsäure wiederholt und aus dem erhaltenen Product die erwartete Camphoronsäure in be-

¹⁾ Dessen Inaugural-Dissertation. Würzburg 1879.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2344.

³⁾ Dessen Inaugural-Dissertation. Würzburg 1880.