

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXCI. Ueber p-Tolylpseudoazimidochinolin;

von

C. Willgerodt und Heinrich Dauner.

1. Darstellung des p-Tolylpseudoazimidonitrobenzols und des p-Tolylpseudoazimidoamidobenzols.

Als Ausgangsmaterialien für die vorliegende Arbeit können das p-Tolylpseudoazimidonitrobenzol und das p-Tolylpseudoazimidoamidobenzol betrachtet werden. Eine gute Darstellungsweise für die Nitroverbindung wird der eine von uns im Verein mit Dr. Klein¹⁾ geben. — Es hat sich indessen jetzt, bei der Wiederholung der Versuche nach der gegebenen Vorschrift, gezeigt, dass sich die Darstellung des in Rede stehenden Körpers dadurch verbessern lässt, dass eine ganz bestimmte Quantität Alkohol bei der Einwirkung von α -Dinitrochlorbenzol auf ein Gemisch von p-Tolylhydrazin und Natriumbicarbonat zur Anwendung gelangt. Nimmt man zu wenig Alkohol für die zum Versuch gegebenen Substanzen, so tritt durch zu grosse Concentration der Lösungen eine mehr oder weniger starke Verharzung auf; wird dagegen zu viel Alkohol angewandt, arbeitet man mit zu verdünnten Lösungen, so erleidet man dadurch Verluste, dass grössere Mengen von dem darzustellenden Körper in der Mutterlauge verbleiben. Nach einer Reihe von Versuchen hat sich das folgende Verfahren für die Darstellung des p-Tolylpseudoazimidnitrobenzols am besten bewährt. 10 Grm. (1 Mol.) salzsaures p-Tolylhydrazin wurden in 100 Grm. Alkohol gelöst, mit 5,3 Grm. festem Natriumbicarbonat versetzt und so lange am Rückflusskühler gekocht, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr wahrzunehmen war. Sobald auf diese Weise das Hydrazin in Freiheit gesetzt worden war, wurden zu demselben 13,86 Grm. (1 Mol.) α -Dinitrochlorbenzol, 100 Grm. Alkohol und 5,3 Grm. festes

¹⁾ Im nächsten Hefte dieses Journ.

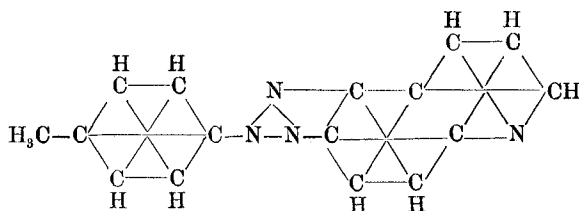
Natriumbicarbonat hinzugefügt und das Ganze 20—25 Minuten lang stark gekocht. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches scheidet sich der Azimidonitrokörper in prächtigen, goldglänzenden Blättchen aus; dieselben sind abzusaugen, mit Wasser auszukochen und aus Alkohol umzukrystallisiren. Die gelben Nadeln, die auf diesem Wege gewonnen wurden, zeigten den richtigen Schmelzpunkt, nämlich 165° — 166° .

Bei der Amidirung der vorstehenden Verbindung erweist sich die von Klein und Willgerodt im nächsten Hefte zu findende Vorschrift als geeignet. Zum Zweck der Darstellung des p-Tolylpseudoazimidoamidobenzols wurden 10 Grm. (1 Mol.) der Nitroverbindung mit 31,5 Grm. (4 Mol.) Zinnchlorür, 60 Grm. concentrirter Salzsäure und 300 Grm. Alkohol vereinigt und $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflusskühler gekocht; darauf wurde die Lösung in viel Wasser gegossen und mit Natronlauge alkalisch gemacht; der dabei entstehende hellgelbe Niederschlag ist abzusaugen und mehrmals mit Alkohol auszukochen, um die entstandene Base zu gewinnen. Aus der braunen, grünlich fluorescirenden alkoholischen Lösung scheidet sich das p-Tolylpseudoazimidoamidobenzol in Form grüner Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren als nur noch schwach grüngefärbte Nadeln erscheinen, deren Schmelzpunkt bei 212° — 213° liegt.

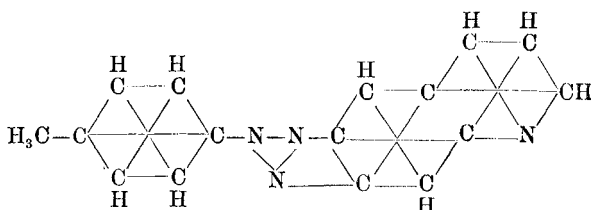
2. p-Tolylpseudoazimidochinolin und Derivate desselben.

a) p-Tolylpseudochinolin, $C_6H_4(CH_3).N_3:C_9H_5N$.

Wenngleich sich nach unserer Theorie beim Skraupiren des p-Tolylpseudoazimidoamidobenzols zwei isomere Chinoline, nämlich das p-Tolylpseudoazimido-p-a-chinolin und das p-Tolylpseudoazimido-m-p-chinolin der folgenden Formeln:



74 Willgerodt u. Dauner: p-Tolylpseudoazimidochinolin.
und



bilden können, so ist es uns bis jetzt doch nur gelungen, eines davon zu gewinnen. — Die Constitution desselben vermochten wir nicht festzustellen. Bei der Behandlung der alkoholischen Lösung des p-Tolylpseudoazimidochinolins mit Natriumamalgam gelang uns wohl, dasselbe zu spalten und eine der entstehenden Verbindungen als p-Toluidin zu erkennen — dasselbe liess sich mit Wasserdampf übertreiben; aus dem braunen Rückstande, der dabei hinterbleibt, liess sich indessen kein reines Chinolin-derivat gewinnen, und es konnte deshalb auch nicht festgestellt werden, ob sich das m-p- oder das p-a-Diamidochinolin gebildet hatte.

Für die Darstellung des p-Tolylpseudoazimidochinolins wurden je 20 Grm. p-Tolylpseudoazimidoamidobenzol, 6 Grm. Nitrobenzol, 25 Grm. Glycerin und 22 Grm. concentrirte Schwefelsäure in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben vereinigt und, da die Anfangsreaction keine stürmische war, 3 Stunden lang auf einem Sandbade erhitzt. Nach Verdünnung des Reaktionsgemisches mit heissem Wasser wurde das noch vorhandene Nitrobenzol mit Wasserdampf übergetrieben, darauf von dem dunklen Rückstande abfiltrirt und aus der sauren Lösung das entstandene Chinolin mit Natronlauge ausgefällt; nach dem Abfiltriren und Absaugen wurde dasselbe nochmals in verdünnter, heisser Schwefelsäure aufgelöst und wiederum durch Alkali ausgefällt, dann abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Der so erhaltene grünliche, amorphe Rückstand wurde nun in Alkohol aufgelöst und zwei Stunden lang am Rückflusskühler mit Thierkohle gekocht. Nach dieser Reinigung wurden braune, bei der Krystallisation strahlenförmig angeordnete Nadeln erhalten, die nach weiterem zweimaligen Umkrystallisiren aus Alkohol gelb erschienen und einen Schmelzpunkt von 184° zeigten.

Beim Analysiren des p-Tolylpseudoazimidochinolins wurden folgende Daten erhalten:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{16}H_{12}N_4$:
C	73,57 %	73,85 %
H	4,62 „	4,26 „
N	21,90 „	21,54 „

Dieses Chinolin ist unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer löslich in heissem Wasser und heissem Eisessig.

b) Salze des p-Tolylpseudoazimidochinolins:

1. Salzsäures Salz, $C_{16}H_{12}N_4, HCl$.

Zur Darstellung des salzsauren Salzes wurde eine alkoholische Lösung obigen Chinolins mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt und etwas eingedampft. Beim Erkalten der Lösung schied sich das salzsaure Salz in Form feiner, verfilzter, gelblichweisser, glänzender Nadelchen aus, die unter Zersetzung bei 224° schmelzen. Dieses Salz lässt sich umkrystallisiren aus Alkohol; wird es aber in Wasser gelöst, so fällt beim Erkalten die freie Base aus.

Bei der Chlorbestimmung wurden 11,84 % statt 11,97 % Chlor gefunden.

2. Salpetersaures Salz, $C_{16}H_{12}N_4, HNO_3$.

Wird eine alkoholische Lösung des p-Tolylpseudoazimidochinolins mit Salpetersäure schwach übersäuert und darauf etwas eingedampft, so scheidet sich nach dem Erkalten beim Stehen das salpetersaure Salz in Form schwach braungefärbter, kurzer Nadeln aus, die gegen 192° schmelzen. Es löst sich dieses Salz leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Wasser.

Bei einer Stickstoffbestimmung desselben wurden 21,93 % statt 21,63 % Stickstoff gefunden.

3. Schwefelsaures Salz, $C_{16}H_{12}N_4, H_2SO_4$.

Das vorstehende Salz bildet sich, wenn man eine heisse, alkoholische Lösung der Base mit einem kleinen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Verbindung in schönen, braunen Na-

76 Willgerodt u. Dauner: p-Tolylpseudoazimidochinolin.

deln, die sich in Alkohol lösen; ihr Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt gegen 248° .

Bei der Schwefelsäurebestimmung wurden 27,09 % statt 26,81 % SO_4 gefunden.

4. Doppeltchromsaures Salz, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4$, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Löst man das Chinolin in verdünnter, heisser Schwefelsäure auf und fügt darauf eine Lösung von Kaliumbichromat hinzu, so scheidet sich beim Erkalten das doppeltchromsaure p-Tolylpseudoazimidochinolin in Form prachtvoller orangegelber Nadeln aus; dasselbe ist im Dunkeln beständig, dem Lichte ausgesetzt, wird es unter Schwarzwerden rasch umgeändert. Das Salz ist in Alkohol und heissem Wasser löslich.

Bei der Analyse des Chromats wurden 31,70 % statt 31,80 % Cr_2O_3 gefunden.

5. Essigsäures Salz, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

Um dieses Salz zu bilden, löse man die Base wiederum in Alkohol auf, versetze darauf die Lösung mit Eisessig und enge sie etwas auf dem Wasserbade ein. Beim Erkalten derselben krystallisirt das essigsäure Salz in grauweissen, glänzenden, spitzigen Blättchen aus, die gegen 180° schmelzen. Es löst sich die Verbindung in Alkohol, schwer in Eisessig, sehr schwer in heissem Wasser.

Eine Verbrennung des essigsäuren Salzes lieferte folgende Daten:

	Gefunden:	Berechnet auf $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$:
C	67,25 %	67,50 %
H	5,25 „	5,00 „

6. Platindoppelsalz, $(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4)_2$, PtCl_6H_2 .

Zur Darstellung des Platindoppelsalzes füge man zu einer concentrirten alkoholischen Lösung der Base zunächst Salzsäure und darauf Platinchlorid im Ueberschuss; es scheidet sich dabei das Platindoppelsalz in Form mikroskopisch feiner Nadelchen ab; man sauge es sofort ab und wasche es mit kaltem Wasser aus. Nach dem Trocknen erscheint das Platin-

doppelsalz als ein weissliches Pulver, das in Alkohol und Wasser schwer löslich ist.

Bei der Platinbestimmung dieser Substanz wurden 20,77 % statt 20,97 % Pt gefunden.

7. Quecksilberdoppelsalz, $C_{16}H_{12}N_4$, HCl, $HgCl_2$.

Das Quecksilberdoppelsalz entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung des Chinolins mit Salzsäure ansäuert und dann mit Quecksilberchlorid im Ueberschuss versetzt. Es entsteht dabei ein weisser, voluminöser Niederschlag, der abzusaugen und darauf in Alkohol zu lösen ist. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich das Doppelsalz in Form von schmutzig weissen Nadeln aus, die sich warzenförmig aneinander lagern. Die so erhaltene Substanz ist jedoch noch nicht rein und muss deshalb nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt werden, wobei feine weisse Nadelchen ausgeschieden werden.

Eine nach Carius ausgeführte Quecksilberbestimmung lieferte folgendes Resultat:

	Gefunden:	Berechnet auf obige Formel:
Hg	35,09 %	35,36 %.

c) Halogenalkylate und das Methylbichromat des p-Tolylpseudoazimidochinolins:

1. Jodmethylat, $C_{16}H_{12}N_4$, CH_3J .

p-Tolylpseudoazimidochinolin und Jodmethyl vereinigen sich schon bei Wasserbadtemperatur. Nach 2stündigem Erhitzen der zu vereinigenden Substanzen hat sich die Addition vollzogen; man kann alsdann die Röhren öffnen, die entstandene Verbindung mit Aether verreiben und auswaschen und schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Beim Erkalten der Lösungen scheidet sich das Jodmethylat in prachtvollen goldgelben Nadeln aus, die in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich sind; sein Schmelzpunkt liegt gegen 268°.

Der ohne Krystallwasser krystallisirende Körper lieferte bei der Analyse 31,27 % statt 31,59 % Jod.

2. Jodäthylat, $C_{16}H_{12}N_4$, C_2H_5J .

Dasselbe wird mit Jodäthyl in ganz analoger Weise dargestellt wie die vorhergehende Verbindung; es krystallisirt in prachtvoll goldglänzenden Blättchen, die fast ein nadelförmiges Ansehen haben, und löst sich, wie die Methylverbindung, in Alkohol und heissem Wasser. Krystallwasser enthält das Jodäthylat nicht.

Es wurden bei der Analyse 30,23 % statt 30,53 % Jod gefunden.

3. Bromäthylat, $C_{16}H_{12}N_4$, C_2H_5Br .

Die Darstellung und Reinigung des Bromäthylats wird ausgeführt wie die des Jodmethylats, indem man Bromäthyl für Jodmethyl zur Anwendung bringt.

Das Bromäthylat ist sehr schwer löslich in heissem Wasser, und es ist deshalb vortheilhafter, es aus Alkohol umzukrystallisiren, in dem es sich in der Hitze gut auflöst und woraus es in kurzen, grauen Blättchen krystallisirt, deren Schmelzpunkt gegen 203° liegt.

Bei einer Brombestimmung wurden 21,59 % statt 21,70 % Brom gefunden.

4. Chlormethylat, $C_{16}H_{12}N_4$, CH_3Cl .

Das Chlormethylat wurde aus einer wässrigen Lösung des Jodmethylats durch doppelte Umsetzung mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Chlorsilber bereitet. Beim Digeriren des Gemisches geht der Austausch von Jod und Chlor leicht vor sich. Wird nach dem Filtriren die wässrige Lösung bis fast zur Trockne eingedampft, so scheidet sich das Chlormethylat in Form einer weissen, krystallinischen Masse aus, deren Schmelzpunkt gegen 225° liegt. Diese Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol und auch in Wasser.

Bei der Bestimmung des Chlors wurden 11,12 % statt 11,11 % gefunden.

5. Chloräthylat, $C_{16}H_{12}N_4$, C_2H_5Cl .

Auch dieser Körper wurde aus dem entsprechenden Jodid durch Behandlung mit Chlorsilber erhalten; er konnte jedoch nicht analysirt werden, da er in Alkohol und Wasser

ungemein löslich ist, und selbst beim Verdampfen der Lösungsmittel immer nur als Schmiere erhalten werden konnte.

6. Methylbichromat, $[\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4, (\text{CH}_3)]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Jodmethylats mit einem Ueberschuss reiner Kaliumbichromatlösung, so entsteht ein gelber Niederschlag des Methylbichromats, das, aus Wasser umkrystallisirt, in Form feiner, orangegelber Nadelchen erhalten wird. Der Zersetzungspunkt dieser sich auch in Alkohol lösenden Verbindung liegt sehr hoch.

Das Chrom des Methylbichromats wurde in Form von Chromoxyd bestimmt und es wurden dabei 20,32 % statt 19,82 % Cr_2O_3 gefunden.

Verseifung des Jodmethylats des p-Tolylpseudoazimidochinolins.

Die Verseifung des p-Tolylpseudoazimidochinolinjodmethylats wurde ebensowohl mit Natronlauge als auch mit feuchtem Silberoxyd ausgeführt. In beiden Fällen entstand eine in Aether lösliche Base, deren Reindarstellung auf keinerlei Weise gelingen wollte.

Freiburg i. B., den 20. Mai 1899.
