

löslich ist. Aehnlich wirken die Alkalien. In alkoholischer Kalilauge löst sich der Phtalylacetessigäther leicht auf und nach einiger Zeit scheidet sich aus der Flüssigkeit eine prächtig krystallisirte Kali-Verbindung ab, welche in Wasser sehr leicht löslich ist und ein Salz des durch concentrirte Schwefelsäure entstehenden Körpers zu sein scheint.

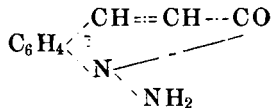
In der gleichen Weise wie Phtalylchlorid reagirt das Succinylchlorid mit dem Natracetessigäther. Die Hälfte des letzteren wird in Acetessigäther zurückverwandelt; das zweite Hauptprodukt bildet ein gelb gefärbtes Oel, welches beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Bernsteinsäure regenerirt und wahrscheinlich der Succinylacetessigäther ist. Voraussichtlich wird der Natriummalonsäureäther mit den beiden Chloriden unter den angegebenen Bedingungen ganz analoge Produkte liefern.

129. Emil Fischer und Hans Kuzel: Ueber Chinazol-Verbindungen.

[Aus dem chem. Laborat. der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. März.)

Die Orthohydrazinzimmtsäure geht leicht in das dem Carbostyryl entsprechende Anhydrid

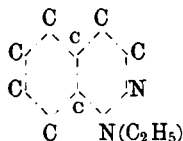


über; um zu entscheiden, ob eine Ringschliessung auch zwischen dem Carbonyl und dem zweiten Stickstoffatom der Hydrazingruppe möglich sei, hat der eine von uns¹⁾ die Absicht ausgesprochen, die äthylirte Hydrazinzimmtsäure zu untersuchen. Man durfte hoffen diese Substanz durch Reduktion der Nitroso-Aethyl-Amidozimmtsäure zu gewinnen.

Wir haben diesen Versuch ausgeführt und sind dabei zu folgenden überraschenden Resultaten gelangt. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure liefert das Nitrosamin kein Hydrazin, sondern geht unter Verlust von einem Atom Sauerstoff über in eine Carbonsäure von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2-\text{COOH}$. Die letztere zerfällt in der Hitze glatt in Kohlensäure und eine Base von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 478.

Diese zeigt mit den gewöhnlichen Hydrazinen nicht die geringste Aehnlichkeit, erinnert dagegen in vielen Reaktionen lebhaft an das Chinolin. Sie enthält aller Wahrscheinlichkeit nach einen Ring, der beide Stickstoffatome und beide Kohlenstoffatome der Seitenketten in sich schliesst:



Wir nennen diesen Körper wegen seinen Beziehungen zu dem Chinolin und den Hydrazinen »Aethyl-Chinazol« und dem entsprechend die Säure »Aethyl-Chinazol-Carbonsäure«.

Nitroso-Aethyl-*o*-Amidozimmtsäure.

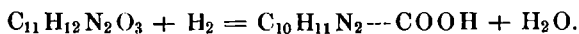
Die Aethylirung der *o*-Amidozimmtsäure wurde nach dem früher angeführten Verfahren ausgeführt. Das Rohprodukt enthält neben unveränderter Amidozimmtsäure die Monäthyl- und Diäthyl-Verbindung nebst deren Aether. Dasselbe wird zunächst mit mässig verdünnter Natronlauge gekocht, bis auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr erfolgt, dann mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und durch eine concentrirte Lösung von essigsäurem Natron gefällt. Die ausgeschiedene harzige Masse erstarrt im Verlauf von einigen Stunden krystallinisch; sie wird zunächst wiederholt mit heissem Schwefelkohlenstoff ausgezogen, wobei die Amidozimmtsäure grösstentheils zurückbleibt, während die äthylirten Säuren in Lösung gehen. Aus der concentrirten Schwefelkohlenstofflösung scheidet sich zuerst die einfach äthylirte Säure in gelben Krystall-Krusten ab. Beim Verdampfen der Mutterlauge bleibt ein Gemenge der Monäthyl- und Diäthyl-*o*-Amidozimmtsäure zurück, die man am leichtesten durch salpetrige Säure trennen kann. Man löst zu dem Zweck in verdünnter kalter Schwefelsäure und fügt eine ebenfalls verdünnte kalte Lösung von Natriumnitrit unter Umrühren hinzu. Die Nitroso-Aethylamidozimmtsäure scheidet sich hierbei anfangs als Harz aus, erstarrt aber nach wenigen Minuten krystallinisch. Aus der sauren Mutterlauge scheidet sich bei vorsichtigem Neutralisiren mit Soda die diäthylirte Säure als gelbliches krystallinisches Pulver ab.

Die Diäthyl-*o*-Amidozimmtsäure schmilzt bei 124° und krystallisirt aus Alkohol in grossen, schwach citronengelben Schuppen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Alkalien und Säuren. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_4N(C_2H_5)_2-CH=CH-COOH$		
C	71.23	71.01 pCt.
H	7.76	7.78 »
N	6.39	6.70 »

Das so gewonnene Nitrosamin muss zur vollständigen Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Gleich rein erhält man denselben Körper, wenn man die obenerwähnte aus der Schwefelkohlenstofflösung zuerst auskrystallisirte Monäthylamidozimmtsäure in gleicher Weise mit salpetriger Säure behandelt.

Die Nitroso-Aethyl-*o*-Amidozimmtsäure besitzt die früher angegebenen Eigenschaften; sie schmilzt bei 150° unter Zersetzung und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Alkalien. Durch die meisten Reduktionsmittel, Zink oder Zinn mit Salzsäure, Zinnchlorür u. s. w. wird sie glatt unter Abspaltung der Nitrosogruppe in Aethylamidozimmtsäure zurückverwandelt. Bei vorsichtiger Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure dagegen geht sie unter Verlust von einem Sauerstoffatom über in die Chinazolcarbonsäure



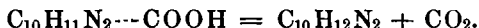
Aethyl-Chinazol-Carbonsäure.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man das Nitrosamin in Alkohol, fügt einen Ueberschuss von Zinkstaub und dann allmählich Eisessig zu, bis eine filtrirte Probe nach dem Verdampfen des Alkohols kein Nitrosamin mehr zurück lässt. Die Temperatur soll während der Operation zu Anfang auf 40° , zum Schluss auf $60-70^{\circ}$ gehalten werden. Die vom Zinkstaub filtrirte alkoholische Lösung reducirt Kupferlösung nur wenig und verliert diese Eigenschaft fast vollständig beim Wegkochen des Alkohols; sie enthält mithin keine gewöhnlichen Hydrazinbasen. Der beim Verdampfen der Lösung bleibende Rückstand wird mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Aether extrahirt. Der Auszug wird abermals verdampft und der ölige Rückstand wieder mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei er nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Dieses Produkt wird jetzt in Chloroform gelöst mit Thierkohle gekocht und mit Ligroin versetzt. Hat man die Concentration richtig gewählt, so scheidet sich die Carbonsäure bald in derben braun gefärbten Krystallen ab, die zur vollständigen Reinigung aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Die reine Säure bildet farblose, blättrige Krystalle von dem Schmelzpunkt 131° und der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}N_2-COOH$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	64.71	64.41	64.61	— pCt.
H	5.87	5.95	5.99	— »
N	13.70	—	13.9	13.7 »

Sie ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Alkalien leicht löslich.

Ebenso wie mit Basen vereinigt sie sich mit den Mineralsäuren zu salzartigen Verbindungen, welche indessen schon durch Wasser zerlegt werden. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt beginnt sie bei 162—165° langsam Blasen zu werfen; sie zerfällt dabei in Kohlensäure und das Aethylchinazol,



Aethyl-Chinazol.

Um grössere Mengen dieses Körpers darzustellen, erhitzt man die Carbonsäure im Oelbad auf 180—190°. Nach 15—20 Minuten ist die Kohlensäureentwicklung fast beendet. Schliesslich steigert man die Temperatur kurze Zeit auf 230° und destillirt die gebildete Base ab. Dieselbe siedet bei einem Barometerstande von 741 mm bei 234—235°; in einer Kältemischung erstarrt sie zu grossen brättrigen Krystallen, welche bei 30° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	Gefunden
C	75.00	74.74 pCt.
H	7.5	7.47 »
N	17.5	17.46 »
	<hr/> 100.00.	

Die Base ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser schwer löslich und mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. Sie besitzt einen stechenden an die alkylirten Aniline und zugleich an Chinolin erinnernden Geruch und einen scharfen beissenden Geschmack. Mit Mineralsäuren bildet sie leicht lösliche Salze, welche indessen durch viel Wasser zerlegt werden. Das Sulfat hat die Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{H}_2\text{SO}_4$ (verlangt S = 12.40 pCt., gefunden S = 12.30 pCt.) und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in langen Nadeln abgeschieden. Noch leichter löslich ist das Hydrochlorat. Schwer löslich in Wasser ist das Chloroplatinat. Es krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in schönen, orangegelben Prismen von der Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$.

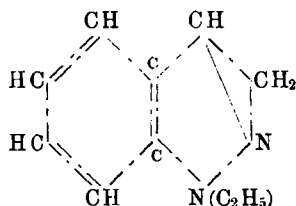
	Berechnet	Gefunden
Pt	26.68	26.56 pCt.
N	7.67	7.80 »

Ebenfalls schwer löslich in Wasser und Alkohol ist das sehr schön krystallisirende Pikrat. Wie mit den Säuren verbindet sich die Base auch direkt mit Metallsalzen. Mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid liefert sie weisse krystallinische Niederschläge, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind und aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisiren. Mit den gewöhnlichen Hydrazinen hat das Aethylchinazol

nicht die geringste Aehnlichkeit. Es wird von Fehling'scher Lösung, von Quecksilber- und Silberoxyd selbst beim Kochen nicht angegriffen.

Ebenso beständig ist es gegen salpetrige Säure und gegen kochendes Essigsäureanhydrid. Ob man hieraus den Schluss ziehen darf, dass beide Stickstoffatome der Hydrazinkette tertiär gebunden sind, scheint uns mit Rücksicht auf das Verhalten des Indols, Skatols und Methylketols noch zweifelhaft zu sein. So lange diese Frage nicht entschieden ist, wird man sich auch kein definitives Urtheil über die Constitution der Base bilden können.

Berücksichtigt man ausschliesslich die Entstehung derselben aus der Nitrosoäthylamidozimmtsäure, so liegt die Annahme am nächsten, dass das zweite Stickstoffatom der Hydrazinkette nach Ablösung des Sauerstoffatoms mit den beiden doppelt verbundenen Kohlenstoffatomen der Seitenkette zusammentritt; für das Aethylchinazol würde sich dann folgende Formel ergeben:



Auf der anderen Seite aber spricht die Aehnlichkeit der Base mit dem Chinolin mehr für das Vorhandensein eines einfacheren aus 2 Stickstoff- und 4 Kohlenstoffatomen bestehenden Ringes. Wenn das der Fall ist, bleibt aber immer noch die Wahl zwischen den beiden folgenden Formeln:



Die Entscheidung, welche von denselben die richtige ist, hoffen wir durch Reduktion und Oxydation der Base treffen zu können.

Wie dieselbe auch ausfallen mag, soviel geht aus den mitgetheilten Resultaten hervor, dass bei den Orthohydrazinderivaten der aromatischen Säuren ebenso wie bei den Amidosäuren die Neigung zur Bildung von fünf und sechsgliedrigen Ringen ausserordentlich gross ist, während die Existenzfähigkeit der gliederreicheren Ringe immer unwahrscheinlicher wird.