

entsprechende Hydrazinverbindung übergeführt, die auf Zusatz von concentrirter Salzsäure salzsaures Thiophenylhydrazin liefert, welches sich als schwer lösliches Salz abscheidet. Das abgepresste Salz wird in Wasser gelöst und mit Alkali versetzt, worauf das Thiophenylhydrazin in Blättchen ausfällt. Die abfiltrirte Base wird zur Reinigung mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt, woraus sie sich in lebhaft glänzenden Blättchen ausscheidet, die nach dem Trocknen eine zusammenhängende, dem Papier ähnliche Masse bilden.

Das Thiophenylhydrazin bildet schwach gelbe Krystallblätter, die bei 115° schmelzen, sich bei 130° zersetzen und die Zusammensetzung $S < \begin{matrix} C_6H_4NH.NH_2 \\ C_6H_4NH.NH_2 \end{matrix}$ besitzen. Eine Verbrennung ergab:

	Berichtet	Gefunden
C	58.53	58.31 pCt.
H	5.69	5.81 »

Die Base ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol. In Aether und in kaltem Benzol löst sie sich schwer, leichter in heissem Benzol. Fehling's Lösung reducirt die Base schon in der Kälte. Das salzsaure Salz, sowie das Sulfat werden leicht als Krystallpulver durch Zusatz der Säuren zu der alkoholischen Lösung der Base erhalten.

Das Thiophenylhydrazin ist sehr reactionsfähig; mit Benzaldehyd bildet es sofort ein krystallinisch sich ausscheidendes Hydrazon $S < \begin{matrix} C_6H_4NH.N = CHC_6H_5 \\ C_6H_4NH.N = CHC_6H_5 \end{matrix}$, mit Phenylharnstoff ein Sulfosemicarbazid u. s. w. Ich möchte mir das genauere Studium dieser Verbindung durch diese kurze Mittheilung vorbehalten.

Rostock, im November 1890.

578. E. Rist: Ueber das sogenannte Metatoluchinaldin.

[Aus dem chem. Laboratorium der königl. techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 28. November.)

Nach den bisherigen Untersuchungen sind nur zwei Methylchinaldine ihrer Constitution nach bekannt, nämlich das Ortho- und das Paratoluchinaldin, welche beide von Döbner und v. Miller ¹⁾ durch Condensation von Paraldehyd mit Ortho- beziehungsweise Paratoluidin und Salzsäure erhalten worden sind.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2469.

Die Constitution eines dritten Methylchinaldins hingegen, das von denselben Forschern in analoger Weise aus Metatoluidin dargestellt worden ist ¹⁾, wurde bis jetzt noch nicht aufgeklärt. Es kann diese ein Meta- oder Anaderivat des Chinaldins sein.

Diese Frage zu lösen suchte ich einerseits das Eingangs erwähnte, aus Metatoluidin zu erhaltende Methylchinaldin zu oxydiren, wobei das im Benzolkern befindliche Methyl in Carboxyl übergehen sollte, andererseits ein bereits bekanntes Metasubstitutionsproduct des Chinaldins in Metachinaldinbenzcarbonsäure überzuführen. Waren die beiden Carbonsäuren dann identisch, so musste das oxydirte Methylchinaldin ein Metaderivat sein, wenn nicht ein Anasubstitutionsproduct, da nur diese beiden Stellungen bei der Synthese in Betracht kommen konnten.

Wie mir der erste Theil dieser Aufgabe gelungen ist, habe ich bereits (diese Berichte XXIII, 2262) beschrieben. Die erhaltene Säure war ihren Eigenschaften nach identisch mit der von Döbner und v. Miller aus Metaamidbenzoësäure, Aldehyd und Salzsäure dargestellten Chinaldinmetacarbonensäure. Als weitere Charakterisirung der Säure möchte ich noch anfügen, dass ihr Chlorhydrat in charakteristischen kleinen Tafeln krystallisirt, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich ist.

Das Platindoppelsalz wird erhalten durch Vermischen des Chlorhydrats der Säure mit überschüssiger und ziemlich concentrirter Platinchloridlösung; es krystallisirt in röthlich gelben, monoklinen Prismen und ist in heissem Wasser leicht löslich.

0.0714 g hinterliessen 0.0112 g Platin.

Das Salz dürfte somit der Zusammensetzung entsprechen:

$$4(C_{11}H_9NO_2HCl) + PtCl_4$$

	Berechnet	Gefunden
Pt	15.82	15.67 pCt.

Silbersalz, durch Vermischen des Ammoniaksalzes der Säure mit salpetersaurem Silber als weisser voluminöser Niederschlag erhalten, lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in mikroskopischen Krystallen erhalten (löslich in Ammoniak und Salpetersäure).

0.139 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.051 g Silber.

	Ber. für $C_{11}H_9NO_2Ag$	Gefunden
Ag	36.73	36.39 pCt.

Was den zweiten Theil der vorliegenden Arbeit betrifft, nämlich die Ueberführung eines wirklich metasubstituirten Chinaldins in

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2464.

die oben beschriebene Chinaldinbenzcarbonsäure, um dieselbe so eventuell als Metaverbindung zu erweisen, so war die Ausführung dadurch ermöglicht, dass der von Döbner und von Miller dargestellte, als Metaamidochinaldin bezeichnete Körper,¹⁾ der inzwischen durch die eingehende Untersuchung Gerdeissen's²⁾ in der That als Meta-Derivat erkannt worden ist, als Ausgangsproduct gewählt wurde. Der zunächst einfach scheinende Versuch, der darauf beruhte, dass die Amidogruppe gegen die Cyangruppe ausgetauscht und aus dem entstandenen Körper durch Verseifung die entsprechende Säure mit dem Carboxyl in der Metastellung gewonnen wurde, ergab ungeahnte Schwierigkeiten, deren endliche Lösung nur mit dem grössten Aufwand an Zeit und Material gelungen ist.

Bezüglich der Darstellung des Metanitrochinaldins, welche nach dem von Gerdeissen angegebenen Verfahren vorgenommen wurde, will ich nur einige weitere Erfahrungen mittheilen. Die Krystallisation des salpetersauren Chinaldins gelang mir nicht in der von Gerdeissen angegebenen kurzen Zeit. Am raschesten dürfte man das Festwerden des Salzes herbeiführen durch Vertheilung desselben in möglichst viele flache Schalen von grosser Oberfläche, häufiges Wechseln der Schwefelsäure und recht fleissiges Umrühren des Gemisches. Die teigige Masse wurde zwischen dicken Lagen von Leinwand und Filtrirpapier abgepresst und auf Porzellanteller gebracht. Nach eintägigem Liegen war das Salz fast völlig trocken und nur mehr schwach rosa gefärbt.

Ersetzung der Amidogruppe durch die Cyangruppe. Die Herstellung von Metacyanchinaldin wurde im Allgemeinen nach dem von J. Sandmeyer³⁾ angegebenen Verfahren vorgenommen. Obgleich von positivem Erfolg, so schien in diesem Falle die Methode doch so schlecht zu gelingen, dass ich zeitweise von dem Versuche ganz abstehen zu müssen glaubte. Trotz aller aufgewendeten Mühe war die Ausbeute an Nitril so gering, dass (obwohl 100 g Amidochinaldin verarbeitet wurden) nicht einmal eine vollständige Analyse desselben ausgeführt werden konnte. Ueber die Identität der Substanz konnte indess kein Zweifel bestehen. Es wurden etwa 40 Versuche mit meist negativem Erfolg gemacht. Die schlechten Ausbeuten scheinen dadurch bedingt zu sein, dass das Metaamidochinaldin ein beständiges salpetrigsaures Salz bildet und nur zum kleinsten Theile diazotirt wird, was aus der heftigen Entwicklung von salpetriger Säure beim Ansäuern des Reaktionsgemisches zu folgern ist.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1699.

²⁾ Diese Berichte XXII, 244.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2650.

Ohne mit Aufzählung und Beschreibung der übrigens zum Theil recht interessanten Versuche ermüden zu wollen, will ich das Verfahren anführen, welches das wenigst schlechte war.

Man wendet nicht mehr als 2 g Basis an, Schwefelsäure, Nitril, Wasser etc. in den von Sandmeyer angegebenen Verhältnissen. Man diazotirt sehr langsam bei niederer Temperatur (unter 0°), lässt dann das diazotirte Gemisch in der Kälte stehen und bereitet während dieser Zeit — für jeden einzelnen Versuch frisch — die Kupfercyanür-lösung, erwärmt hierauf letztere mit aufgesetztem Rohre im Wasserbade und giebt das diazotirte Gemisch in kleinen Portionen unter tüchtigem Schütteln zu; man setzt das Erhitzen bis zur Beendigung der Gasentwicklung fort, filtrirt heiss, übersättigt mit Natronlauge und lässt erkalten.

Der nach kurzer Zeit entstehende Niederschlag wird aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, die sich hierbei ergebende Mutterlauge mit Aether ausgezogen.

Das so erhaltene Nitril stellt lange, seidenglänzende Nadeln dar vom Schmp. 82°, krystallisirt mit Wasser (annähernd 2 Moleküle) aus, die es aber schon beim Liegen über Schwefelsäure wieder verliert. Der Schmp. liegt dann bei 104°. — Eine directe Bestimmung des Wassergehaltes durch Erwärmen im Luftbade führte zur Verflüchtigung des Körpers. — Es geht mit Wasserdämpfen über, ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem merklich, in Alkohol, Aether, Benzol und in Säuren sehr leicht löslich; unterscheidet sich von dem in Krystallform, Löslichkeitsverhältnissen und Schmp. ähnlichen Metaamidochinoldin in den kleinsten Mengen dadurch, dass es sich in Säuren farblos oder nur mit schwach gelblicher Farbe löst, während die Lösungen des Amidokörpers in Säuren intensiv roth gefärbt sind.

Leider war in Folge der schlechten Ausbeute nur eine Bestimmung des Stickstoffgehaltes des Cyanürs möglich und stand auch hierzu nur eine geringe Menge von Substanz zur Verfügung.

0.039 g des über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Nitrils geben beim Verbrennen 6.1 ccm Stickstoff bei 772 Barom. und 22° Temp.

	Ber. für $C_{11}H_3N_2$	Gefunden
N	16.66	16.9 pCt.

Verseifung.

Die Ueberführung in Säure, deren Eigenschaften studirt wurden, liess keinen Zweifel, dass das gesuchte Nitril wirklich vorgelegen hat. Die Verseifung gelang erst, als man das Nitril im geschlossenen Rohre 4 Stunden lang auf 130—140° erhitzte. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft und nach der Zersetzung des entstandenen Chlorhydrats durch essigsäures Natrium der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen. Nach mehrstündigem Stehen bildeten sich feine Nadeln,

in wässriger Lösung sauer reagirend, die im Aussehen und den Löslichkeitsverhältnissen vollkommen übereinstimmten mit der von mir dargestellten und früher beschriebenen Chinaldinbenzcarbonsäure. Der Schmp. wurde bei 284° gefunden.

Die Verseifung war augenscheinlich mit guter Ausbeute von Statten gegangen.

Wie die bisher beschriebenen Eigenschaften und die unten folgende Zusammenstellung zeigen, ist die durch Verseifung des Metacyanchinaldins erhaltene Säure zweifelsohne identisch mit der von mir durch Oxydation des in Frage stehenden Toluchinaldins gewonnenen Chinaldinbenzcarbonsäure, sowie mit der von Döbner u. v. Miller aus Metaamidobenzoësäure dargestellten Säure.

Es ist damit erwiesen, dass nach der Döbner-v. Miller'schen Synthese sowohl aus dem Metaamidotoluol- wie aus der Metaamido- benzoësäure Metasubstitutionsproducte des Chinaldins entstehen.

Während also hier Ana-Derivate nicht nachgewiesen werden konnten, entsteht nach der Skraup'schen Synthese ¹⁾ bei der Amido- benzoësäure fast ausschliesslich das Ana-substitutionsproduct, beim Amidotoluol dagegen nur untergeordnet und in der Hauptsache die Meta-Verbindung.

Säure aus Metaamido- benzoësäure (v. Döbner u. v. Miller)	Säure aus Meta-tolu- chinaldin (Rist.)	Säure aus Metacyan- chinaldin (Rist.)
<p>Aus heissem Alkohol lange seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 284° unter Zersetzung. Sublimirt unter Zersetzung in feinen wollartigen Nadeln.</p> <p>In kaltem Wasser unlöslich, in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwerer löslich.</p>	<p>Aus heissem Alkohol feine wollartige Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 284°, sublimirt unter theilweiser Zersetzung in feinen Nadelchen.</p> <p>In kaltem Wasser unlöslich und in heissem etwas; löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol.</p> <p>In Benzol, Aether, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, und Chloroform unlöslich.</p> <p>In Ammoniak in der Kälte, in Säuren in der Wärme löslich.</p>	<p>Erhält sich genau wie die Säure aus Metatolu- chinaldin.</p> <p>Dieselben Löslichkeits- verhältnisse; der Schmelz- punkt bei 284°.</p>

¹⁾ Wiener Monatshefte für Chemie 1886, S. 519.