

293. W. Marckwald und Erwin Meyer: Ueber das α -Chinolyhydrazin und seine Derivate.

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 15. Juni; vorgetragen von Hrn. W. Marckwald in der Sitzung vom 23. April.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ hatte der Eine von uns berichtet, dass α - und γ -Chlorchinoline, wie übrigens auch die entsprechenden Pyridinderivate, sich mit Hydrazinhydrat bei ca. 150° unter Ersatz des Chloratoms durch den Hydrazinrest umsetzen. Dadurch war ein Weg zur Darstellung der α - und γ -Chinolyhydrazine eröffnet. Wir haben nunmehr das α -Chinolyhydrazin auf diesem Wege dargestellt und einige unerwartete Reactionen dieser Verbindung aufgefunden, worüber im Folgenden berichtet werden soll.

Neben dem Chinolyhydrazin entsteht durch Umsetzung von je zwei Molekülen α -Chlorchinolin mit einem Molekül Hydrazin das α -Hydrazochinolin, welches zum Azokörper oxydirt werden kann. In diesen Verbindungen liegen die ersten Azokörper vor, welche zwei durch die Azogruppe verbundene Pyridinringe enthalten.



Um die Bildung des Hydrazochinolins möglichst einzuschränken, ist es nöthig, α -Chlorchinolin mit einem grossen Ueberschuss, etwa der vierfachen Menge, reinen Hydrazinhydrats sechs Stunden auf 140° zu erhitzen. Das käufliche, 50-procentige Hydrazinhydrat ist nicht anwendbar, weil es zum Theil als Alkali wirkt und die Bildung von Carbostyryl verursacht. Folgt man der angegebenen Vorschrift, so bildet sich das Chinolyhydrazin ziemlich glatt. Man findet es im Einschlussrohr als feste, orangefarbene Masse abgeschieden, von welcher das überschüssige Hydrazinhydrat sammt dem darin gelösten Hydrazinchlorhydrat abgessen wird. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird das α -Chinolyhydrazin von der beigemengten Hydrazonverbindung, welche in Wasser unlöslich ist, befreit. Sie scheidet sich in weissen, voluminösen Krystallen ab, die dann fast völlig rein sind, aber noch nicht ganz scharf schmelzen. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Benzol schmilzt der Körper constant bei 134—135°. Er ist in Wasser und Benzol in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte, ebenso wie in Aether und Ligroin

¹⁾ Diese Berichte 31, 2496.

schwer, in Alkohol leicht löslich. Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden durch das Chinolyhydrazin reducirt.

$C_9H_9N_3$. Ber. C 67.9, H 5.9, N 26.4.

Gef. » 67.6, » 5.7, » 26.6.

Das α -Chinolyhydrazin ist eine einsäurige Base, deren Salze meist leicht löslich sind. Das Chloroplatinat dagegen fällt als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Es schmilzt bei 170° unter Zersetzung.

$(C_9H_9N_3)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.8. Gef. Pt 26.7.

Das Pikrat scheidet sich in gelben, verfilzten Krystallen aus, die sehr schwer löslich sind und bei 187° unter Zersetzung schmelzen.

$C_9H_9N_3.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 21.7. Gef. N 22.0.

Benzal- α -chinolyhydrazin, $C_9H_6N.NH.N:CH.C_6H_5$.

Aequimolekulare Mengen von Benzaldehyd und α -Chinolyhydrazin werden mit wenig Alkohol übergossen und durch Erwärmen gelöst. Das Hydrason scheidet sich erst nach längerem Reiben der Gefässwände in gelben Krystallen aus, die bei 151° schmelzen und in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

$C_{16}H_{13}N_3$. Ber. N 17.0. Gef. N 17.2.

Das Hydrason ist eine starke Base, die sich auch in verdünnter Essigsäure leicht löst. Das Chloroplatinat bildet gelbe, schwer lösliche Kryställchen, die bei 185 — 186° schmelzen.

$(C_{16}H_{13}N_3)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 21.6. Gef. Pt 21.4.

Das Bichromat fällt als grünlich-gelber, krystallinischer Niederschlag aus und schmilzt bei 220° unter Zersetzung.

$(C_{16}H_{13}N_3)_2.H_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 14.6. Gef. Cr 14.1.

Das Pikrat scheidet sich in gelben, bei 198° schmelzenden Kryställchen ab.

$C_{16}H_{13}N_3.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 17.6. Gef. N 17.6.

Oxal- α -chinolyhydrazidsäureäthylester,
 $C_9H_6N.NH.NH.CO.CO_2C_2H_5$.

Wird α -Chinolyhydrazin mit Oxalsäureäthylester in alkoholischer Lösung gekocht, so entsteht, neben der in der Ueberschrift genannten Verbindung, das Oxal-di- α -chinolyhydrazid. Diese Körper können durch Alkohol getrennt werden, in welchem Letzterer fast unlöslich ist. Die erstere Verbindung wird indessen glatt erhalten, wenn man das Gemisch von Oxalester und α -Chinolyhydrazin in alkoholischer Lösung in der Kälte stehen lässt. Sie scheidet sich dann im Verlaufe von einigen Stunden in gelben, federartig angeordneten Krystallen ab, die bei 174 — 175° schmelzen und in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich sind.

$C_{13}H_{13}N_3O_3$. Ber. N 16.2. Gef. N 16.5.

Oxal-di- α -chinolyhydrazid, $(C_9H_6N.NH.NH.CO -)_2$.

Diese Verbindung entsteht glatt, wenn die berechneten Mengen Oxalester und α -Chinolyhydrazin auf 150° erhitzt werden. Die Masse erstarrt, während der Alkohol entweicht. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht und so als weisses, krystallinisches, bei 251° schmelzendes Pulver erhalten, das in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist.

$C_{20}H_{16}N_6O_2$. Ber. N 22.6. Gef. N 22.6.

 α -Chinolysemicarbazid, $C_9H_6N.NH.NH.CO.NH_2$.

Man löst das α -Chinolyhydrazin in der äquimolekularen Menge verdünnter Salzsäure auf und fügt die berechnete Menge Kaliumcyanat in wässriger Lösung hinzu. Nach kurzer Digestion auf dem Wasserbade lässt man die Lösung erkalten, aus welcher sich das Semicarbazid langsam in warzenförmig gruppirten Krystallen abscheidet. Sie schmelzen bei 202° und sind in heissem Wasser mässig, in kaltem schwer löslich.

$C_{10}H_{10}N_4O$. Ber. N 27.7. Gef. N 28.0.

Das Semicarbazid löst sich leicht in Säuren. Aus der salzsauren Lösung fällt das Platindoppelsalz als dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag.

$(C_{10}H_{10}N_4O)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.0. Gef. Pt 24.1.

Das Pikrat bildet gelbe, bei 189° schmelzende, schwer lösliche Kryställchen.

$C_{10}H_{10}N_4O.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 22.7. Gef. N 22.8.

1- α -Chinoly-4-phenylthiosemicarbazid,
 $C_9H_6N.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$.

Wenn die äquimolekularen Mengen von Phenylsenföl und α -Chinolyhydrazin in 95-procentigem Alkohol mit einander gelöst werden, so scheiden sich allmählich schwach gelblich gefärbte Krystalle ab, die nach dem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure bei 106° schmelzen. Höher erhitzt, erstarrt die Schmelze wieder und schmilzt dann erst bei 260° von Neuem. Die bei 106° schmelzenden Krystalle stellen ein Monohydrat des erwarteten Thiosemicarbazids dar, welches selbst im evacuirten Exsiccator völlig beständig ist, bei 100° aber sein Wasser abgibt. Es ist in siedendem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich.

$C_{16}H_{14}N_4S + H_2O$. Ber. C 61.5, H 5.1, N 18.0, S 10.3, H_2O 5.8.

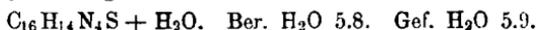
Gef. » 61.3, » 5.2, » 18.2, » 10.5, » 5.6.

Die bei 100° entwässerte Verbindung zeigt keinen ganz scharfen Schmelzpunkt. Wird sie aber aus sorgsam entwässertem Benzol, in welchem sie in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt, so schmilzt sie scharf bei 144° , erstarrt aber unmittelbar

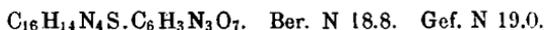
nach dem Schmelzen wieder und schmilzt dann bei 260°. Die bei 144° schmelzende Verbindung, das wasserfreie Thiosemicarbazid, wird direct erhalten, wenn man α -Chinolyhydrazin und Phenyläenöl in gut entwässertem Benzol löst. Sie scheidet sich dann in einigen Stunden ab, ist dunkelgelb gefärbt und geht beim Liegen an der Luft oder beim Umkrystallisiren aus 95-procentigem Alkohol wieder in das hellgelbe Hydrat über. Die Stickstoffbestimmung der bei 144° schmelzenden Verbindung ergab:



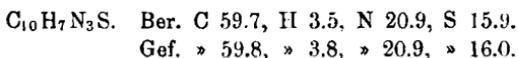
Das aus dieser Verbindung durch Umkrystallisiren aus Spiritus erhaltene Hydrat ergab:



Das Thiosemicarbazid ist basisch. Das Pikrat fällt in gelben Kryställchen aus, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind und bei 168—169° schmelzen.



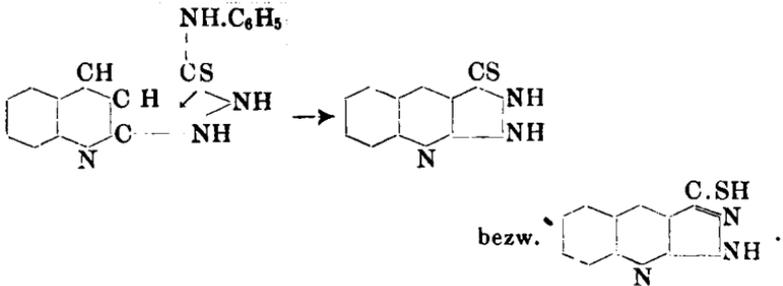
Das Thiosemicarbazid geht, wie erwähnt, beim Schmelzen in eine höher schmelzende Verbindung über. Die nähere Untersuchung zeigte, dass diese Umwandlung unter Abspaltung von Anilin erfolgt. Diese Reaction vollzieht sich ganz glatt, wenn man das Thiosemicarbazid oder sein Hydrat einige Minuten auf ca. 150° erhitzt. Man erhält dann einen gelben Krystallkuchen. Die Masse wird mit Alkohol verrieben und abgesogen, um sie von Anilin zu befreien. Sie ist dann völlig einheitlich und schmilzt bei 261°. Dieser Schmelzpunkt bleibt auch nach dem Umkrystallisiren der Substanz aus siedendem Alkohol unverändert, nur wird der Körper dann rein weiss erhalten. Er ist in allen Lösungsmitteln auch in der Siedehitze sehr schwer löslich. Die Analysen zeigten, dass die Verbindung nach der Gleichung $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S} - \text{C}_6\text{H}_7\text{N} = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$ entstanden war.



Die Verbindung ist nicht basisch, wohl aber besitzt sie schwach sauren Charakter. Sie löst sich leicht in Alkalien, jedoch nicht in Ammoniak auf. Die Alkalisalze sind weitgehend hydrolytisch gespalten, denn die Verbindung löst sich zwar in der berechneten Menge $\frac{1}{11}$ -n.-Natronlauge in der Siedehitze auf, krystallisirt beim Erkalten der Lösung aber theilweise wieder aus.

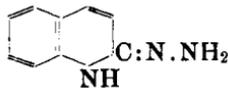
Die Molekulargrösse liess sich wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung nicht direct feststellen, aber aus der weiter unten mitgetheilten Molekulargewichtsbestimmung eines Derivates folgt, dass die aus den Analysenresultaten abgeleitete, einfachste Formel anzunehmen ist. Unter diesen Umständen konnte sich die Anilinabspaltung aus dem Chinolyphenylthiosemicarbazid, wenn man diesem die

dem Namen entsprechende Formel zu Grunde legt, nicht wohl anders als im Sinne des folgenden Schemas vollzogen haben.



Der ausgesprochen saure Charakter der Verbindung stand mit dieser Formel im besten Einklang. Aber ein solcher Verlauf der Reaction war in hohem Grade unwahrscheinlich, weil man bei jedem anderen aromatischen Thiosemicarbazid eher als bei dem vorliegenden einen derartigen Ringschluss erwarten könnte. Denn die Wasserstoffatome des Pyridinringes sind ganz besonders wenig reactionsfähig. Das Verhalten der Thiosemicarbazide in der Hitze ist aber von dem Einen von uns ¹⁾ früher sehr eingehend studirt und eine analoge Umwandlung niemals beobachtet worden.

Daher war für die Bildungsweise der in Rede stehenden Verbindung noch eine andere Möglichkeit in Betracht zu ziehen. Die α -Oxy-Chinoline und -Pyridine reagiren bekanntlich vielfach im Sinne der tautomeren Chinolon- bzw. Pyridon-Formel. Eine ähnliche Tautomerie könnte für das α -Chinolyldiazin, oder doch für gewisse Derivate desselben, in Betracht kommen, welchen die Formel

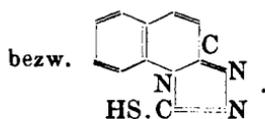
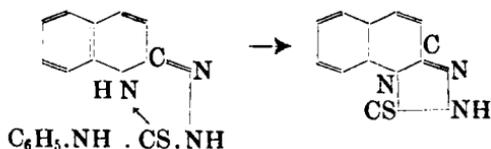


zu Grunde zu legen wäre. Die Base selbst erweist sich schon durch ihr Reduktionsvermögen als wahres Hydrazin. Die Eigenschaften ihres Phenylthiosemicarbazids deuten schon eher auf eine Besonderheit in der Constitution hin. Ist schon die Begierde dieser Verbindung, Wasser aufzunehmen, höchst auffällig, so ist besonders bemerkenswerth, dass das Hydrat fast weiss, die wasserfreie Verbindung tief gelb gefärbt ist. Färbung ist häufig eine Begleiterscheinung chinonartiger Constitution. Vielleicht ist also das Chinolyldphenylthiosemicarbazid entsprechend der Formel

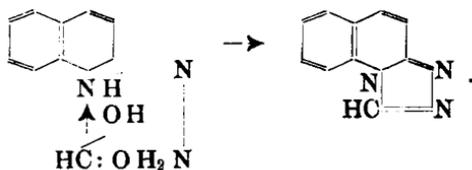


¹⁾ Diese Berichte 25, 3089; 32, 1081.

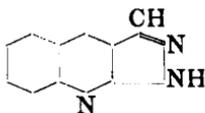
constituirt. Dies bleibe dahingestellt. Jedenfalls konnte die Anilin-
abspaltung aus dem Thiosemicarbazid im Sinne dieser Formel er-
folgen und nach folgendem Schema verlaufen:



Aus den im Folgenden näher beschriebenen Versuchen ergibt
sich, dass die letztere Formel die Constitution der Verbindung in der
That richtig wiedergibt. Zunächst liess sich nämlich die Verbindung
durch Herausnahme des Schwefels in eine Substanz überführen,
welche auch durch Kochen des Chinolyhydrazins mit Ameisensäure
erhalten werden konnte. Die Entstehung der Verbindung auf letzterem
Wege giebt das folgende Schema wieder:

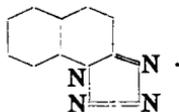


Dagegen würde die Verbindung bei Annahme der oben erörterten
Ringbildung nach der Formel



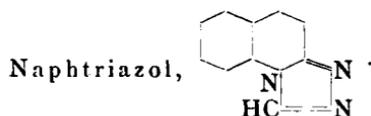
constituirt sein. Sie würde dann ein Analogon des E. Fischer'schen
Indazols bilden und sollte wie dieses eine Nitroverbindung bilden.
Eine solche liess sich indessen unter keinen Bedingungen aus unserer
Verbindung gewinnen.

Diese Schlüsse wurden dann noch durch eine andere Versuchs-
reihe sicher gestellt. Ganz analog der Ameisensäure reagirt mit dem
 α -Chinolyhydrazin die salpetrige Säure unter Bildung der Verbindung

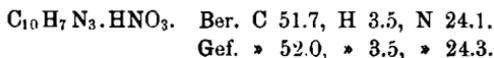


Diese Verbindung aber konnte durch Oxydation zum Tetrazol abgebaut werden. Den analogen Abbau der vorerwähnten Verbindung zum Triazol durchzuführen, erschien danach überflüssig.

Vor den bekannten Triazol- und Tetrazol-Verbindungen sind die vorliegenden durch die eigenartige Combination des Pyridinringes mit dem Triazol- bzw. Tetrazol-Ringe ausgezeichnet, welche durch das beiden Ringen gemeinsame Stickstoffatom charakterisirt ist. Die Verbindungen sollen als Naphtriazol bzw. Naphrtetrazol bezeichnet werden. Demnach ist das im Vorstehenden beschriebene Umwandlungsproduct des α -Chinolyphenylthiosemicarbazids als Naphtriazolylmercaptan anzusprechen.



Die meisten Verbindungen, welche die Atomgruppierung $\text{HS.C} \begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix}$ enthalten, lassen sich nach einer von A. Wohl und W. Marckwald¹⁾ zuerst beobachteten Reaction, die vielfach durch die Erfahrung bestätigt ist, durch Oxydationsmittel leicht entschwefeln. So lässt sich auch das Naphtriazolylmercaptan durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure in Naphtriazol umwandeln. Wird das Mercaptan mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt, so tritt unter heftiger Reaction fast klare Lösung ein. Nur eine geringe Menge einer gelben Substanz, wahrscheinlich eines Nitroproductes, bleibt ungelöst. Von diesem wird heiss abfiltrirt. Aus dem Filtrate krystallisiren beim Erkalten gelbe Krystalle aus, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem kaum löslich sind. Nach dem Umlösen sind die Krystalle farblos und schmelzen bei 202°. Sie stellen das Nitrat des Naphtriazols dar.



Das Naphtriazol selbst ist überraschender Weise in Wasser leicht löslich. Uebergiesst man das Nitrat mit verdünntem Alkali, so löst es sich auf. Stärkeres Alkali scheidet aus der Lösung ein Oel ab, welches wasserhaltiges Naphtriazol darstellt. Durch concentrirteste Alkalilauge wird ihm das Wasser entzogen, worauf das Oel zu weissen Krystallen erstarrt. Die Verbindung ist auch in Alkohol leicht, in Aceton und Aether wenig löslich. Aus der concentrirten, wässrigen Lösung schiessen im Exsiccator lange, weisse Nadeln an,

¹⁾ Diese Berichte 22, 576.

die bei 175° schmelzen und bei höherer Temperatur theilweise unzer-
setzt sublimiren.

$C_{10}H_7N_3$. Ber. C 71.0, H 4.1, N 24.9.
Gef. » 70.9, » 4.3, » 24.8.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Lands-
berger'schen Methode in alkoholischer Lösung vorgenommen.
0.3846 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 8.88 g Alkohol um
0.305°.

$C_{10}H_7N_3$. Ber. M 169. Gef. M 163.

Dieselbe Verbindung wird leichter hergestellt, wenn man α -Chi-
nolylhydrazin mit wasserfreier Ameisensäure etwa eine Stunde kocht.
Die Lösung hinterlässt beim Abdampfen der überschüssigen Säure
das Naphtriazol fast völlig rein.

Das Naphtriazol reagirt neutral gegen Lakmus. Demgemäss
zeigt die wässrige Lösung des oben beschriebenen Nitrats saure
Reaction. Die Verbindungen des Naphtriazols mit Säuren sind daher
kaum als Salze, vielmehr als Additionsproducte zu bezeichnen. Aehn-
liche Additionsproducte bildet das Naphtriazol auch mit manchen
Schwermetallsalzen.

Das Chloroplatinat fällt in orangerothen, schwer löslichen
Kryställchen aus, die bei 323° schmelzen.

$(C_{10}H_7N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.1. Gef. Pt 26.0.

Das Bichromat fällt als orangegelbes, sehr schwer lösliches,
krystallinisches Pulver aus und schwärzt sich gegen 300°, ohne zu
schmelzen.

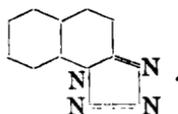
$(C_{10}H_7N_3)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 18.7. Gef. Cr 18.7.

Das Argentonitrat scheidet sich in voluminösen, weissen
Kryställchen aus, wenn die heisse, wässrige Lösung des Naphtriazols
oder seines Nitrats mit Silbernitratlösung versetzt wird. Die Ver-
bindung ist in heissem Wasser löslich, in verdünnter Salpetersäure
in der Kälte nicht, in Ammoniak leicht löslich. Es schmilzt bei 239°
unter heftiger Zersetzung.

$C_{10}H_7N_3 \cdot AgNO_3$. Ber. Ag 31.9. Gef. Ag 31.9.

Dass das Naphtriazol in Uebereinstimmung mit der angenom-
menen Constitution nicht befähigt ist, eine Nitrosoverbindung zu
bilden, ist bereits erwähnt worden. Bringt man das Nitrat in
wässriger Lösung mit Kaliumnitrit zusammen, so entsteht neben
Salpeter lediglich Naphtriazol und Stickstofftrioxyd. Leitet man
aber in die wässrige Lösung des Naphtriazols Stickstofftrioxyd ein,
so fällt das Nitrat unter theilweiser Reduction des Stickstofftrioxyds
zu Stickoxyd aus.

Naphtetrazol,



Wenn man die essigsäure Lösung des α -Chinolyhydrizins unter Kühlung mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung versetzt, so erstarrt sie bald durch Abscheidung des Naphtetrazols zu einem weissen Krystallbrei. Die Verbindung ist nach dem Absaugen und Auswaschen völlig rein.

Die Ausbeute entspricht der Theorie. Das Naphtetrazol ist in siedendem Wasser wenig, in Alkohol, Benzol und Aceton namentlich in der Wärme leicht, in Aether schwer löslich. Sie schmilzt bei 157° und verpufft bei der Berührung mit einem heissen Draht. Die wässrige Lösung reagirt neutral.

$C_9H_6N_4$. Ber. C 63.5, H 3.5, N 32.9.
Gef. » 63.3, » 3.6, » 33.0.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Landsberger'schen Methode in Acetonlösung vorgenommen.

0.2797 g Sbst. in 7.21 g Lösungsmittel erhöhten den Sdp. um 0.400° . —
0.3910 g Sbst. in 8.58 g Lösungsmittel erhöhten den Sdp. um 0.4325° .

$C_9H_6N_4$. Ber. M 170. Gef. M 162, 176.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat lässt sich das Naphtetrazol völlig quantitativ nach der Gleichung:

$$C_9H_6N_4 + 12KMnO_4 + 4H_2O = CH_2N_4 + 8CO_2 + 12MnO_2 + 12KOH$$

zum Tetrazol abbauen.

3 g Naphtetrazol werden in 25 ccm Eisessig in der Wärme gelöst und mit einem Liter kochenden Wassers versetzt. Zu der heissen Lösung lässt man unter Umschütteln die berechnete Menge einer 5-procentigen Kaliumpermanganatlösung fließen, welche sofort entfärbt wird. Dabei entwickelt sich, namentlich zum Schluss, lebhaft Kohlensäure. Ist die berechnete Menge des Permanganats zugefügt, so bleibt die Färbung alsbald dauernd bestehen. Sie wird durch einen Tropfen Alkohol beseitigt, die Lösung vom Braunstein abgesogen und dann bis auf ca. 150 ccm eingedampft. Die essigsäure Lösung enthält jetzt noch nicht das Tetrazol, sondern vorwiegend eine Carbonsäure. Um diese in Tetrazol umzuwandeln, versetzt man die Lösung mit verdünnter Salpetersäure im Ueberschuss und kocht sie, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Dann erst wird durch Silbernitratlösung das Tetrazolsilber gefällt. Die Ausbeute beträgt 3 g, d. h. rund 97 pCt. der Theorie.

CHN_4Ag . Ber. Ag 61.0. Gef. Ag 60.8.

Aus dem Silbersalz wurde das Tetrazol dargestellt und mit der bekannten Verbindung identificirt.

α -Hydrazochinolin, $C_9H_6N.NH.NH.C_9H_6N$.

Wie schon erwähnt, entsteht bei der Einwirkung des Hydrazins auf α -Chlorchinolin stets neben dem Cbinolylylhydrazin auch Hydrazochinolin und zwar in um so reichlicherer Menge, je geringer der verwandte Ueberschuss von Hydrazinhydrat ist. Durch Auskochen mit Wasser wird die Hydrazoverbindung vom beigemengten Chinolylylhydrazin befreit. Sie bleibt dann als orangefarbene Krystallmasse zurück, die in Alkohol auch in der Hitze kaum, in Amylalkohol etwas leichter löslich ist, am besten aber aus heisser, verdünnter Essigsäure umkrystallisirt werden kann. Sie fällt dann in gelben Krystallen aus, die sich beim Trocknen im Dampfbade durch oberflächliche Oxydation röthen und bei 229° schmelzen.

$C_{18}H_{14}N_4$. Ber. C 75.5, H 4.9, N 19.6.

Gef. » 75.5, » 4.8, » 19.5.

Das Hydrazochinolin ist eine zweisäurige Base. Das Chlorhydrat bildet weisse, schwer lösliche Nadeln, welche sich beim Waschen mit Wasser in Folge einer geringen Dissociation gelblich färben. Das Salz schmilzt bei 263° .

$C_{18}H_{14}N_4.2HCl$. Ber. Cl 19.7. Gef. Cl 19.5.

Das Pikrat fällt in gelben Kryställchen aus, die bei 244° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{18}H_{14}N_4.2C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 18.8. Gef. N 19.0.

Für die Constitution der Base kam nach ihrer Bildungsweise neben der Hydrazoformel noch diejenige des α s-Dichinolylylhydrazins, $(C_9H_6N)_2N.NH_2$, in Betracht. Die Hydrazoformel wurde durch die Reduction der Verbindung zum α -Amidochinolin, sowie durch die Oxydation zum Azochinolin bewiesen.

Gegen reducirende Agentien ist das α -Hydrazochinolin auffallend beständig. Weder Zinnchlorür noch Zinkstaub und Essigsäure wirken ein, wohl aber gelingt die Spaltung durch Kochen der salzsauren Lösung mit Zinkstaub. Aus der so erhaltenen Lösung scheidet Alkali das α -Amidochinolin ab, das durch seine bekannten Eigenschaften identificirt wurde. Das noch nicht beschriebene Goldchloriddoppelsalz bildet gelbe, schwer lösliche Kryställchen, die bei 263° schmelzen.

$C_9H_6N_2.HAuCl_4$. Ber. Au 40.8. Gef. Au 40.8.

 α -Azochinolin, $C_9H_6N.N:N.C_9H_6N$.

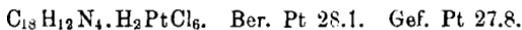
Wenn man das α -Hydrazochinolin in 50-procentiger Essigsäure löst und in die Lösung Stickstofftrioxyd einleitet, so beginnt bald die Abscheidung ziegelrother Blättchen, die nach einigen Stunden beendet ist. Die neue Verbindung ist in Essigsäure und kaltem Alkohol schwer, in siedendem Alkohol leichter mit tiefrother Farbe löslich. Sie schmilzt bei $230-231^{\circ}$ und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt.

$C_{18}H_{12}N_4$. Ber. N 19.7. Gef. N 20.0.

Die Azoverbindung wird in essigsaurer Lösung durch Zinkstaub in die Hydrazoverbindung zurückverwandelt. Im Gegensatz zu letzterer Verbindung ist der Azokörper eine schwache Base. Er löst sich in Mineralsäuren mit intensiv rother Farbe auf, und aus der Lösung scheiden sich bei Zusatz von überschüssiger Säure krystallisirte Salze ab. Diese werden aber schon beim Waschen mit Wasser vollständig dissociirt. Beständiger sind die unlöslichen Salze. Das Bichromat fällt als braunrother, krystallinischer Niederschlag aus. Es färbt sich beim Erhitzen gegen 300° schwarz, ohne zu schmelzen.



Während die Base in diesem Salze einsäurig erscheint, ist sie im Chloroplatinat zweisäurig. Letzteres Salz fällt in gelben Kryställchen aus, die sich beim Erhitzen dem Bichromat ähnlich verhalten.

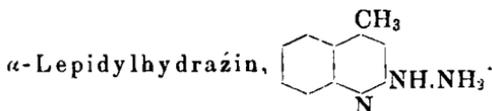


294. W. Marckwald und M. Chain: Ueber das α -Lepidylhydrazin und das γ -Chinaldylhydrazin.

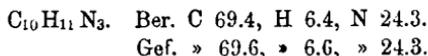
[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

Indem wir auf die vorstehende Abhandlung verweisen, beschreiben wir im Folgenden kurz die in der Ueberschrift genannten Basen und deren Abkömmlinge.



α -Chlorlepidin wird mit der fünffachen Menge Hydrazinhydrat etwa 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Das entstandene α -Lepidylhydrazin wird durch Unkrystallisiren aus siedendem Wasser von nebenher gebildetem Hydrazolepidin befreit und so in weissen, bei $145-147^{\circ}$ schmelzenden Krystallen erhalten, die sich in heissem Wasser ziemlich leicht, in heissem Alkohol und Benzol sehr leicht lösen, in kaltem Wasser aber kaum, in kaltem Alkohol und Benzol schwer löslich sind.



Das Lepidylhydrazin ist eine einsäurige Base. Das Chlorhydrat bildet weisse, in kaltem Wasser und besonders in starker Salzsäure schwer lösliche Krystalle.

