

In Wasser nur in Spuren mit gelber Farbe löslich, leichter löslich in Alkohol.

Als Diazoniumsalz wird die Verbindung durch folgende typische Reaktionen und Eigenschaften gekennzeichnet:

1. Die Verbindung ist höchst explosiv. Um 100° tritt Verpuffung ein. Dabei ist große Vorsicht geboten, denn oft schlägt das Schmelzpunktröhrchen wie ein Geschoß durch den Schwefelsäure-Kolben.

2. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser entweicht sämtlicher Diazostickstoff und es entsteht *o,o'*-Di-[nitrobenzol]-sulfon vom Schmp. 164° , $C_6H_4(NO_2).SO_2.C_6H_4(NO_2)$.

0.1377 g Sbst.: 11.5 ccm N (15.3° , 760 mm).

$C_{12}H_8O_6N_2S$. Ber. N 9.09. Gef. N 9.35.

3. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Nitrobenzol bei deutlich wahrnehmbarem Aldehydgeruch.

4. Kaltes Wasser löst nur wenig, dennoch mit deutlich gelber Farbe. Solche Lösung zersetzt sich innerhalb 24 Stdn. unter Braunfärbung und Abscheidung brauner Flocken.

5. Mit alkoholischer β -Naphthollösung kuppelt das Diazoniumsulfinat momentan zu einem roten Farbstoff.

6. Die spezifische Leitfähigkeit, gemessen in Alkohol von einem Leitungsvermögen $0.630 \cdot 10^{-6}$, beträgt $K_{18} = 0.1538 \cdot 10^{-5}$, woraus sich für v_{1000} die molekulare Leitfähigkeit $\mu_{150} = 1.538$ berechnet.

185. E. Vongerichten und W. Rotta: Über Chinaldiniumbasen.

[Mitteilung aus dem Techn.-chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 9. Mai 1911.)

In einer jüngst in diesen Berichten erschienenen Abhandlung bringen Ad. Kaufmann und P. Strübin¹⁾ den wichtigen Nachweis für die allmähliche Umlagerung der aus den Halogenalkylaten des Chinolins durch Alkalien entstehenden Carbinolbasen in die isomeren Aldehydamine unter Öffnung des Pyridinrings. Vor längerer Zeit²⁾ wurde auf die Verschiedenheit im Verhalten des Chinolin-jodmethylats und des Chinaldin-jodmethylats gegen kaustische Alkalien hingewiesen. Letzteres gibt zwar mit Silberoxyd

¹⁾ B. 44, 680 [1911].

²⁾ Vongerichten und Höfchen, B. 41, 3054 [1908].

Beim Behandeln der Chinaldin-jodalkylate mit kaustischen Alkalien findet wohl zunächst Bildung einer Carbinolbase statt, eine Öffnung des Pyridinringes¹⁾ tritt nicht ein, da die Carbinolbase als tertiärer Alkohol leicht Wasser abspaltet unter Alkylenbildung. Die Reaktion verläuft also beim Chinaldin nicht analog wie bei Chinolin:



sondern nach Art tertiärer Alkohole:



Es wäre noch darauf hinzuweisen, daß das Chinaldin in obigen Verbindungen mehr dem Acridin als dem Chinolin oder Lepidin analog erscheint.

Experimentelles.

20 g Chinaldin-jodäthylat wurden in Wasser gelöst mit 400 ccm normaler Natronlauge versetzt. Die gelbe Chinaldiniumbase fällt aus. Es folgt Zusatz von 18.7 g Benzoylchlorid und Schütteln unter Wasserkühlung, bis das Benzoylchlorid verschwunden ist. Die Farbe der Flüssigkeit geht beim Schütteln in rot über, und es scheidet sich ein grüner öliges Körper ab. Derselbe wurde von der Flüssigkeit getrennt. Die Ausbeute ist recht gut. Der Körper ist in Alkohol mit grüner Farbe löslich, in Äther nur sehr wenig mit gelber Farbe. 10 g wurden in der Wärme mit verdünnter Essigsäure gelöst. Zusatz von Jodkalium gibt beim Erkalten einen in hellgelben Nadeln krystallisierenden Körper. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol Schmp. 197°. Der Körper gibt weder allein mit alkoholischer Natronlauge, noch auf Zusatz von Chinolinjodäthylat in Natriumalkoholat eine Farb-reaktion.

0.1691 g Sbst.: 0.3775 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1903 g Sbst.: 4.4 ccm N (16°, 765 mm). — 0.1991 g Sbst.: 0.093 g JAg.

C₂₆H₂₄NJ₃O₃. Ber. C 59.42, H 4.57, N 2.66, J 24.20.

C₂₆H₂₃NJ₂O₂. » » 61.53, » 4.34, » 2.76, » 25.10.

Gef. » 60.88, » 4.34, » 2.60, » 25.32.

¹⁾ Eine vorübergehende Öffnung des Pyridinringes scheint mir ausgeschlossen, da ein Zwischenkörper ohne basische Eigenschaften, wie z. B. $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$ nicht beobachtet wurde.

5 g des Jodids wurden mit 250 ccm konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler eine Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Äther der Flüssigkeit Benzoesäure entzogen. Mit Ammoniak fällt dann ein gelber Körper aus, der aus Alkohol in goldgelben Blättchen krystallisiert. Schmp. 139°.

0.1867 g Sbst.: 0.5672 g CO₂, 0.1059 g H₂O. — 0.1954 g Sbst.: 8.6 ccm N (12°, 763 mm).

C₁₉H₁₇NO. Ber. C 82.90, H 6.18, N 5.09.
Gef. » 82.90, » 6.27, » 5.23.

Die Base löst sich leicht in Säuren, auch in Essigsäure fast farblos. Beim Erwärmen wird die essigsäure Lösung tief gelb. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 200° (3 Stdn.) wurde Benzoesäure abgespalten. Alkalien fällen aus der ausgeätherten Flüssigkeit einen gelben öligen Körper, der seiner ätherischen Lösung mit verdünnter Salzsäure entzogen wurde. Eindampfen gab Krystalle eines salzsauren Salzes mit den Eigenschaften des *N*-Äthyl-chinaldiniumchlorhydrats. Er gibt Isocyaninreaktion und ein bei 234° schmelzendes Jodid.

Verwendet man an Stelle des Benzoylchlorids *p*-Chlorbenzoylchlorid, so erhält man die entsprechende chlorierte Base mit Schmp. 187°.

0.2077 g Sbst.: 0.0948 g AgCl.

C₁₉H₁₆ClNO. Ber. Cl 11.46. Gef. Cl 11.29.

Der entsprechende Körper aus Chinaldinjod-methylat und Benzoylchlorid krystallisiert ebenfalls in prachtvollen gelben Nadeln. Schmp. 107—108°.

Leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Zusatz von Natriumcarbonat oder Ammoniak bewirkt eine gelbe krystallinische Fällung. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im Rohr spaltet sich Benzoesäure ab. Daneben konnte mittels der Isocyaninreaktion wenigstens teilweise Rückbildung der ursprünglichen Chinaldiniumbase nachgewiesen werden.

0.1814 g Sbst.: 0.5487 g CO₂, 0.0963 g H₂O. — 0.2018 g Sbst.: 9.2 ccm N (17°, 770 mm).

C₁₈H₁₅NO. Ber. C 82.72, H 5.75, N 5.36.
Gef. » 82.52, » 5.89, » 5.33.