

$C_{29}H_{20}O_7N_6$. Ber. C 61.70, H 3.56, N 14.90.

Gef. » 62.12, » 3.89, » 15.21.

Das Nitrat ist fast gar nicht in Wasser löslich. Es fällt aus der wäßrigen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Kaliumnitrat oder verdünnter Salpetersäure als gelbes Öl aus, das bald krystallinisch erstarrt. Es ist löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol, Petroläther, Essigester, Äther und Wasser. Zur Reinigung wurde das Salz aus seiner alkoholischen Lösung mit Äther gefällt. Es bildet feine, reguläre Krystalle, die sich bei 200° bräunen und zwischen 210—213° schmelzen.

0.1082 g Sbst.: 0.2735 g CO_2 , 0.0475 g H_2O . — 0.1357 g Sbst.: 15.9 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{23}H_{18}O_3N_4$. Ber. C 69.34, H 4.52, N 14.07.

Gef. » 68.93, » 4.91, » 13.57.

Das saure Sulfat ist ebenfalls in Wasser ziemlich schwer löslich. Es krystallisiert aus der nicht zu verdünnten Lösung des Chlorids auf Zusatz von Schwefelsäure nach einigen Stunden in Prismen aus. Aus schwefelsäurehaltigem Wasser läßt es sich umkrystallisieren und schmilzt dann bei 223°.

0.1002 g Sbst.: 0.2322 g CO_2 , 0.0390 g H_2O . — 0.1299 g Sbst.: 11.7 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{23}H_{19}O_4N_3S$. Ber. C 63.75, H 4.37, N 9.96.

Gef. » 63.20, » 4.35, » 10.11.

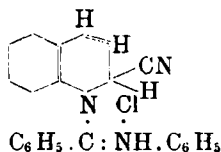
Acridin liefert mit Benzanilid-imidchlorid und Blausäure kein analoges Anlagerungsprodukt wie Pyridin und Chinolin.

109. Otto Mumm und Ernst Herrendörfer: Chinolin-dicyanid und verwandte Stoffe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 23. Februar 1914.)

Die in der voraufgehenden Abhandlung mitgeteilten Versuche hatten gezeigt, daß Benzanilid-imidchlorid, Blausäure und Chinolin bzw. Pyridin in absolut-ätherischer Lösung unter Bildung additiver Verbindungen je eines Moleküls der Komponenten reagieren, und daß diesen Stoffen wahrscheinlich folgende Formel zukommt, z. B. für Chinolin:



Bei der weiteren Verfolgung dieser Reaktion waren von Mumm und Hesse¹⁾ bereits einige Versuche darüber angestellt worden, ob sich das Benzanilid-imidchlorid einerseits, die Blausäure andererseits durch ähnlich wirkende Stoffe ersetzen lassen. Dabei hatte sich als besonders bemerkenswertes Resultat ergeben, daß, wenn statt des Imidchlorides Bromcyan unter sonst gleichen Bedingungen mit Chinolin und Blausäure zur Reaktion gebracht wurde, sich unter Abspaltung von Bromwasserstoff ein Produkt bildete, das durch Anlagerung zweier Cyangruppen an das Chinolin-Molekül entstanden zu denken ist: $C_9H_7N(CN)_2$, und das sich außerordentlich glatt in ein ebenfalls monomolekulares Isomeres umlagern ließ. Die damaligen Versuchsdaten haben wir in den experimentellen Teil mit aufgenommen.

Die vorliegende Arbeit ging von dem Bestreben aus, die Konstitution der beiden Isomeren aufzuklären. Zu diesem Zweck wurde zunächst ermittelt, welche aromatischen Basen, die sich vom Chinolin oder Pyridin ableiten, in derselben Weise wie Chinolin reagieren. Dabei zeigte es sich, daß nur diejenigen Substitutionsprodukte des Chinolins zur Anlagerung von zwei Cyangruppen und zur Bildung des Isomeren befähigt sind, bei denen der Substituent im Benzolring sitzt und von diesen auch wieder nur diejenigen, welche den Substituenten nicht in *ortho*-Stellung zum Stickstoff enthalten. Reaktionsfähig sind *p*-Toluchinolin und β -Naphthochinolin, nicht reaktionsfähig dagegen *o*-Toluchinolin und α -Naphthochinolin. Für das Ausbleiben der Reaktion bei den *ortho*-Verbindungen scheint eine räumliche Behinderung des Stickstoffatoms die Ursache zu sein.

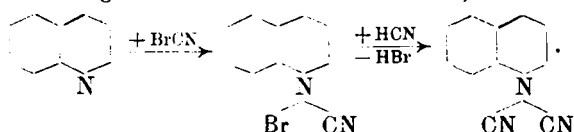
Beim α -Phenyl-chinolin fand überhaupt keine Reaktion statt, und α - sowie γ -Methyl-chinolin reagierten in anderer Weise. Ebenso wenig haben sich bei Pyridin und Acridin analoge Reaktionsprodukte fassen lassen. Dagegen gelang die Darstellung eines Dicyanids beim Isochinolin, die Umwandlung desselben in ein Isomeres ließ sich indes nicht durchführen.

Weitere Versuche zeigten, daß sämtliche primär auftretenden Dicyanide beim Kochen mit Eisessig die betreffenden Basen zurückbilden, während die durch alkoholisches Ammoniak entstehenden Isomeren nicht in gleicher Weise verändert werden.

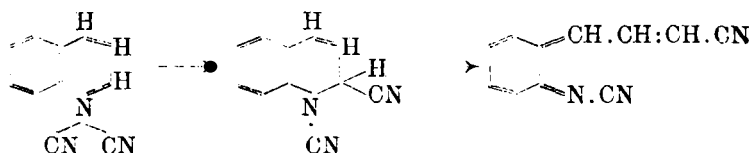
Dies deutet darauf hin, daß in den Dicyaniden, welche sich zuerst bilden, der Pyridinring noch erhalten ist, und am leichtesten erklärt sich die Rückbildung der Base, wenn angenommen wird, daß

¹⁾ Hesse, Inaug.-Dissert., Kiel 1911, S. 56.

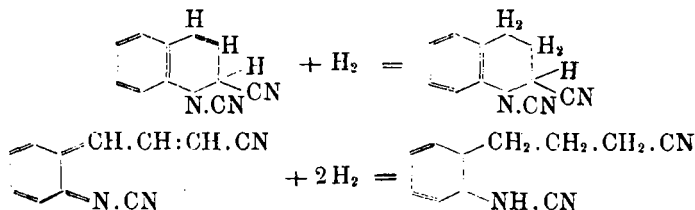
beide Cyangruppen am Stickstoff sitzen. Dann würde die Bildung der Dicyanide folgendermaßen zu formulieren sein; z. B. für Chinolin:



Die leichte Abspaltung der beiden Cyangruppen läßt sich aber auch dann verstehen, wenn eine derselben am o-Kohlenstoffatom ihren Platz hat. Für die Bildung der Isomeren gibt dann die Annahme einer Ringsprengung, wie sie J. v. Braun¹⁾ bei der Einwirkung von Bromcyan allein auf gesättigte cyclische Amine beobachtet hat, und wie er sie auch für Chinolin und Pyridin annimmt²⁾, die nächstliegende Erklärung. Die Umwandlung des primären Dicyanids von Chinolin in sein Isomeres wäre danach folgendermaßen zu formulieren:



Da wir bisher aus den Dicyaniden, obgleich sie selbst vorzüglich krystallisieren, keinerlei Umwandlungsprodukte erhalten konnten, haben wir versucht, durch quantitative Hydrierungsversuche mit kolloidalem Palladium die Anzahl der Doppelbindungen festzustellen. Unter Zugrundelegung der soeben diskutierten Formeln sollten die primären Produkte, wenn die Cyangruppe am o-Kohlenstoffatom sitzt, zwei, die sekundären dagegen vier Atome Wasserstoff addieren:



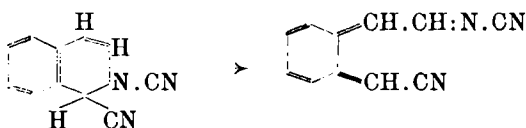
Die Versuche entsprachen insofern unseren Erwartungen, als die umgelagerten Stoffe sämtlich vier, das primäre Naphthochinolin-dicyanid und das Isochinolin-dicyanid zwei Atome Wasserstoff anlagerten. Entgegen unseren Erwartungen nahmen aber beim Chinolin und Tolu-

¹⁾ B. 33, 1438 [1900]; 40, 3914 [1907].

²⁾ Beim Pyridin ist die Isolierung des primären Spaltungsprodukts nicht gelungen (König, J. pr. [2] 69, 105; 70, 19 [1904]), und über die Spaltung des Chinolins ist bisher Näheres nicht mitgeteilt worden.

chinolin auch die primär entstehenden Dicyanide vier Atome Wasserstoff auf. Wir halten die cyclische Formel für das primäre Produkt aber dadurch nicht für widerlegt, glauben vielmehr das anomale Verhalten so erklären zu müssen, daß gleichzeitig mit der Hydrierung die auch sonst spielend leicht eintretende Sprengung des Ringes erfolgt.

Die obigen Formeln machen es auch verständlich, weshalb beim Isochinolin-dicyanid die Bildung eines Isomeren ausbleibt. Die Ringsprengung müßte nämlich einen ganz abweichenden Verlauf nehmen und würde dann zu einem Stoff führen, dessen Existenz wenig wahrscheinlich ist:



Experimentelles.

1. Chinolin-dicyanid.

Aus einer Reihe von Vorversuchen ergaben sich folgende Versuchsbedingungen, die auch bei der Darstellung der weiter unten besprochenen Stoffe im wesentlichen stets eingehalten wurden, als die brauchbarsten: 50 g Chinolin (2 Mol.), 20 g Bromcyan (1 Mol.) und 6.5 g wasserfreie Blausäure (1 Mol. + 1 g) wurden in 200 g völlig trockenem Benzol gelöst. Nach einigen Stunden setzte die Abscheidung von bromwasserstoffsäurem Chinolin ein und war nach etwa einem Tage vollständig. Das Chinolin-hydrobromid wurde alsdann abgesaugt und die Lösung, welche das Dicyanid enthält, zur Entfernung unveränderten Chinolins mit Salzsäure durchgeschüttelt. Alsdann wurde mit Wasser nachgewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum hinterblieben ca. 30 g des schwachrötlich gefärbten Reaktionsprodukts. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol war der Körper immer noch etwas gefärbt. Der Schmelzpunkt lag bei 100°. Ausbeute an reinem Produkt: 20 g. Wird der Körper aus Ligroin umgelöst, so erhält man ihn in vollkommen farblosem Zustande; der Schmelzpunkt ändert sich jedoch hierdurch nicht.

Der Körper ist löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, Ligroin, Eisessig und Chloroform; unlöslich in Wasser. Aus Methylalkohol scheidet er sich in schön ausgebildeten, rhombischen Krystallen ab.

0.1044 g Sbst.: 0.2816 g CO₂, 0.0324 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 20.4 ccm N, (19°, 753 mm).

C₁₁H₇N₃. Ber. C 72.89, H 3.90, N 23.21.

Gef. » 73.56, » 3.47, » 23.23.

0.1328 g Sbst. in 16.2 g Benzol: 0.230° Gefrierpunktserniedrigung ($K=51$).

$C_{11}H_7N_3$. Mol.-Gew. Ber. 181. Gef. 182.

2. Isomeres Dicyanid.

Fügt man zu einer kalt gesättigten Lösung des Dicyanides einige Tropfen methylalkoholisches Ammoniak, so beginnt nach einigen Minuten die Krystallisation einer isomeren Verbindung, die aus absolutem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 136° erhalten wird. Durch methylalkoholische Salzsäure wird das Dicyanid vom Schmp. 100° nicht verändert.

0.1123 g Sbst.: 0.3004 g CO_2 , 0.0394 g H_2O . — 0.1100 g Sbst.: 22.8 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{11}H_7N_3$. Ber. C 72.98, H 3.90, N 23.21.

Gef. » 72.94, » 3.92, » 23.34.

0.1562 g Sbst. in 18.3 g Benzol: 0.230° Gefrierpunktserniedrigung ($K=51$).

$C_{11}H_7N_3$. Mol.-Gew. Ber. 181. Gef. 189.

3. *p*-Toluchinolin-dicyanid.

15 g *p*-Toluchinolin (2 Mol.), 5.7 g Bromcyan (1 Mol.) und 1.9 g Blausäure (1 Mol. + 0.4 g) wurden in 60 g Benzol gelöst. Nach kurzer Zeit begann die Abscheidung eines farblosen Niederschlages von Toluchinolin-hydrobromid, dessen Menge sich auf Zusatz von weiteren 120 g Benzol noch beträchtlich vermehrte. Ausbeute an Niederschlag: 10 g. Das Filtrat wurde wie beim Chinolin-dicyanid behandelt und lieferte 8 g eines schwach rötlichen Körpers vom Rohschmelzpunkt 89°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus mittelsiedendem Ligroin zeigt er den Schmp. 96.5°.

0.1825 g Sbst.: 0.4932 g CO_2 , 0.0706 g H_2O . — 0.1392 g Sbst.: 25.2 ccm N (16.5°, 767.8 mm).

$C_{12}H_9N_3$. Ber. C 73.81, H 4.65, N 21.54.

Gef. » 73.70, » 4.33, » 21.25.

Das Produkt ist löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser.

4. Isomeres Dicyanid.

Wurde zu der methylalkoholischen Lösung des Körpers methylalkoholisches Ammoniak hinzugefügt, so krystallisierte in quantitativer Ausbeute das isomere Produkt in laugen farblosen Nadeln aus, die den Rohschmelzpunkt 150° zeigten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin stieg der Schmelzpunkt auf 153—154°.

Das Isomere ist löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Aceton, Ligroin und Eisessig; unlöslich in Wasser.

0.1500 g Sbst.: 0.4048 g CO₂, 0.0597 g H₂O. — 0.1758 g Sbst.: 32.7 ccm N (19.2°, 761 mm).

C₁₂H₉N₃. Ber. C 73.81, H 4.65, N 21.54.
Gef. » 73.60, » 4.45, » 21.38.

5. β-Naphthochinolin-dicyanid.

Einige Vorversuche ließen es zweckmäßig erscheinen, hier einen größeren Überschuß an Blausäure anzuwenden als bei den vorausgehenden Versuchen.

30 g β-Naphthochinolin (2 Mol.), 9 g Bromcyan (1 Mol.) und 4.5 g (2 Mol.) Blausäure wurden in 150 g Benzol gelöst. Nach kurzer Zeit begann die Abscheidung eines fast farblosen Niederschlages. Erst nach einer Reihe von Tagen war die Umsetzung beendet. Die Ausbeute an Niederschlag betrug 32 g. Da das Dicyanid in Benzol schwer löslich ist, fand es sich, entgegen den früheren Versuchen, mit im Niederschlag. Durch mehrmaliges Behandeln mit Chloroform, worin das Naphthochinolin-hydrobromid unlöslich ist, ließ es sich herauslösen und blieb beim Verdampfen des Chloroforms zurück. Um die letzten Reste Naphthochinolin zu entfernen, wurde es mehrmals mit stark verdünnter Salzsäure erwärmt und alsdann zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei es in farblosen quadratischen Säulen vom Schmp. 150—151° erhalten wurde.

Das Dicyanid ist löslich in Chloroform, Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Benzol und Ligroin, unlöslich in Petroläther, Äther und Wasser.

0.1257 g Sbst.: 0.3605 g CO₂, 0.0440 g H₂O — 0.1278 g Sbst.: 19.4 ccm N (12°, 760 mm).

C₁₃H₉N₃. Ber. C 77.89, H 3.92, N 18.19.
Gef. » 78.22, » 3.92, » 18.02.

6. Isomeres Dicyanid.

Durch Hinzufügen von methylalkoholischem Ammoniak zur methylalkoholischen Lösung des Dicyanides vom Schmp. 150—151° geht es in ein Isomeres über, das aus absolutem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 210° krystallisiert. Beim Schmelzen tritt Zersetzung ein. Der Stoff ist löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol; unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

0.1109 g Sbst.: 0.3143 g CO₂, 0.0451 g H₂O. — 0.0986 g Sbst.: 15.85 ccm N (21.7°, 762.5 mm).

C₁₅H₉N₃. Ber. C 77.89, H 3.92, N 18.19.
Gef. » 77.29, » 4.55, » 18.30.

7. Isochinolin-dicyanid.

10 g Isochinolin (2 Mol.), 4 g Bromcyan (1 Mol.) und 2.2 g Blausäure (2 Mol.) wurden in 55 g Benzol gelöst. Die Umsetzung setzte sofort ein und war nach kurzer Zeit beendet. Der Niederschlag, in einer Ausbeute von etwa 7 g erwies sich als Isochinolin-hydrobromid. Aus dem Filtrat wurde das Benzol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Ligroin umkrystallisiert.

Man erhält so das Dicyanid in farblosen Nadeln, die bei 137° schmelzen. Es ist löslich in Benzol, Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester und Äther; schwer löslich in Ligroin; unlöslich in Petroläther und Wasser.

0.1452 g Sbst.: 0.3886 g CO₂, 0.0548 g H₂O. — 0.1045 g Sbst.: 21.8 ccm N (23°, 765 mm).

C₁₁H₇N₃. Ber. C 72.89, H 3.90, N 23.21.

Gef. » 72.99, » 4.22, » 23.68.

0.2265 g Sbst. 21.21 g Benzol: 0.307° Gefrierpunktserniedrigung. — 0.1572 g Sbst. in 22.25 g Benzol: 0.200° Gefrierpunktserniedrigung (K = 51).

C₁₁H₇N₃. Mol.-Gew. Ber. 181. Gef. 177.

Alle Versuche, das Dicyanid in ein Isomeres umzuwandeln, schlugen fehl.

8. Spaltung der primären Dicyanide durch Eisessig.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes des Isochinolin-Körpers war zuerst auch mit Eisessig als Lösungsmittel versucht worden. Dabei hatte die allmählich zunehmende Depression auf eine langsam fortschreitende Spaltung des Moleküls hingedeutet.

Weitere Versuche ergaben, daß sich aus dem Isochinolin-Produkt durch Auflösen in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur und sofortiges Abdunsten des Lösungsmittels die Substanz größtenteils unverändert zurückerhalten läßt. Wurde das Dicyanid jedoch einige Stunden in Eisessig-Lösung gekocht, so trat völlige Spaltung des Moleküls ein. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb lediglich Isochinolin zurück, das als solches durch den Schmelzpunkt seines Pikrates und durch den Mischschmelzpunkt mit reinem Isochinolin-pikrat identifiziert wurde.

In ganz analoger Weise vollzog sich durch Kochen mit Eisessig die Spaltung der übrigen primären Dicyanide unter Rückbildung der betreffenden Basen, die ebenfalls durch ihre Pikrate identifiziert wurden.

In der gleichen Weise wurde die Behandlung mit Eisessig bei den umgelagerten Isomeren vorgenommen. Eine Abspaltung der beiden Cyangruppen unter Rückbildung der betreffenden Basen trat nicht ein, wenigstens ließ sich in den nach dem Abdunsten des Eisessigs

zurückbleibenden schmierigen Produkten keine Spur der zugehörigen Basen nachweisen.

9. Quantitative Hydrierungsversuche.

Die Reduktionsversuche wurden mittels kolloidalen Palladiums nach den Angaben Paals ausgeführt in Alkohol als Lösungsmittel und zwar mit Hilfe des von Paal und Gerum¹⁾ beschriebenen Schüttelrohres, das mit einer Gasbürette verbunden wurde. Die Absorption begann sofort und war in der Hauptsache schon nach zwei Stunden beendet. Das Schütteln wurde aber wesentlich länger fortgesetzt, um auch die letzten Reste der gelösten Substanz zu hydrieren.

Die nachfolgende Tabelle enthält die Resultate nach ihrer Umrechnung auf trocknen Wasserstoff von 0° und 760 mm und außerdem zum Vergleich die berechneten und gefundenen Werte für eine Anlagerung von zwei bzw. vier Wasserstoffatomen, ausgedrückt in Prozenten des Molekulargewichtes der betreffenden Substanz.

	Substanzmenge g	angelagerter Wasserstoff (0° 760 mm) in ccm	trockner Wasserstoff (0° 760 mm)		derselbe in % des Mol.-Gew. der betr. Substanz		
			Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	
Chinolin I . . .	0.2167	48.8	46.0	54.2	1.89	2.23	Ber. f. 4 H
Chinolin II . . .	0.1537	38.1	35.9	38.4	2.08	2.23	» » 4 H
Toluchinolin I . .	0.2057	44.0	41.9	47.4	1.81	2.05	» » 4 H
Toluchinolin II .	0.1545	33.6	31.8	35.6	1.83	2.05	» » 4 H
Naphthochinolin I	0.3014	29.0	27.4	29.5	0.81	0.87	» » 2 H
Naphthochinolin II	0.1212	29.9	28.1	23.7	2.06	1.74	» » 4 H
Isochinolinprodukt	0.2006	26.8	25.3	25.1	1.12	1.11	» » 2 H

Aus dieser Tabelle geht mit Sicherheit hervor, daß das Dicyanid von Isochinolin und das primäre Naphthochinolin-dicyanid zwei, alle übrigen Produkte dagegen vier Wasserstoffatome addieren.

¹⁾ B. 41, 813 [1908].