

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau

Über 4-Hydrazino-chinaldine

Von Ernst Koenigs und Maria von Loesch

(Eingegangen am 3. April 1935)

Da zu Versuchen im hiesigen Institut γ -Chinolyl-hydrazine gebraucht wurden, hatten wir das 4-Hydrazino-chinaldin nach den Angaben von Marckwald und Chain¹⁾ durch Einwirken von Hydrazinhydrat auf 4-Chlor-chinaldin bei 150° dargestellt und einen Stoff mit den angegebenen Eigenschaften erhalten. Zur Gewinnung des 6-Methoxyderivates glaubten wir mildere Bedingungen anwenden zu sollen und erhitzten den entsprechenden Chlorkörper auf dem Wasserbade mit 5 Teilen Hydrazinhydrat und 5 Teilen Alkohol. Das so gewonnene Hydrazin war in seinem Verhalten so verschieden von dem Stoff von Marckwald und Chain, daß wir uns veranlaßt sahen, auch auf das 4-Chlor-chinaldin unter den milderen Bedingungen Hydrazinhydrat einwirken zu lassen. Wir erhielten so ein Isomeres des Stoffes von Marckwald und Chain, das unserem 4-Hydrazino-6-methoxy-chinaldin vollkommen glich, während umgekehrt aus dem 4-Chlor-6-methoxy-chinaldin mit Hydrazinhydrat bei 150° ein Isomeres zu unserem Hydrazin entstand, das dem Stoff von Marckwald und Chain weitgehend ähnelte. Auch aus dem 4-Chlor-6-äthoxy-chinaldin ließen sich in gleicher Weise 2 isomere Reaktionsprodukte erhalten.

Aus den 4-Chlor-chinaldinen entstehen also durch Einwirken von Hydrazinhydrat je nach den Reaktionsbedingungen 2 isomere Produkte; eine der beiden Reaktionen muß demnach anomal verlaufen. Es gelang uns festzustellen, daß die bei

¹⁾ W. Marckwald u. M. Chain, Ber. 33, 1898 (1900).

Wasserbadtemperatur dargestellten Stoffe die Hydrazine sind, während das seinerzeit von Marckwald und Chain gewonnene Produkt ein Isomeres sein muß, obschon die von diesen Forschern beschriebenen Kondensationsprodukte eindeutig den Charakter des Stoffes als Hydrazin zu beweisen scheinen. Unsere Hydrazine lassen sich glatt zu den Amino-chinaldinen reduzieren, die auf diesem Wege bequem zugänglich sind; die Stoffe nach Marckwald und Chain werden durch Behandeln mit Zink und Salzsäure nicht verändert. In saurer Lösung wurden unsere Hydrazine durch Kupfersulfat unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt und nach einiger Zeit war bei dem Erhitzen der alkalisch gemachten Lösungen der Geruch der betreffenden Chinaldine deutlich wahrzunehmen; dagegen gab der Stoff von Marckwald und Chain unter den gleichen Bedingungen keine Gasentwicklung, wohl aber ein schönes Doppelsalz, aus dem die Base unverändert wieder gewonnen werden konnte. Bemerkenswert ist auch, daß die Basen nach Marckwald und Chain an der Luft durchaus beständig, unsere aber ziemlich zersetzlich sind.

Welche Formel dem Stoff von Marckwald und Chain zukommt, können wir nicht sagen; es muß wohl ein Diamin vorliegen. Da die Substanz recht glatt mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt reagiert, liegt es nahe an ein *o*- oder *peri*-Diamin zu denken. Das 3,4-Diamin ist bekannt. Wir haben es zum Vergleich dargestellt; es ist mit dem Marckwaldschen Stoff nicht identisch. Nach unseren Untersuchungen¹⁾ scheint ihm aber auch nicht die Formel des 4,5-Diamins zuzukommen.

Erwähnen möchten wir noch das auffällige Verhalten der Diamine nach Marckwald gegen salpetrige Säure. Während unsere Hydrazine Azide lieferten, die dem γ -Pyridyl-azid²⁾ ähnelten, gaben diese Diamine zunächst Stoffe von der Zusammensetzung des Azids bzw. eines Triazols, die aber kaum basischen und gar keinen sauren Charakter zeigten. Beim Erhitzen werden sie oberhalb des Schmelzpunkts wieder fest, um endlich sehr viel höher zu schmelzen. Wahrscheinlich

¹⁾ M. v. Loesch, Diss. Breslau 1933.

²⁾ H. Partale, Diss. Breslau 1929.

findet beim Erhitzen dieselbe Umlagerung statt, wie bei längerem Kochen mit Säuren oder Laugen. Hierbei ging das primäre Einwirkungsprodukt mit gelber Farbe in Lösung, und nun hatte es sich in ein isomeres Produkt umgelagert, das mit Säuren und Laugen ziemlich beständige Salze bildete. Das sind Eigenschaften, wie man sie bei einem Triazol der Chinolinreihe erwarten durfte. Dies ist aber nach dem weiter oben über die Konstitution des Diamins Gesagten nicht anzunehmen. Da für die Formeln der mit salpetriger Säure entstehenden Stoffe kein positiver Anhaltspunkt vorliegt, haben wir uns begnügt, dieselben Produkte I und II zu nennen.

Wir haben noch festgestellt, daß das α -Chlorolepidin sowohl bei dem Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Rohr wie bei dem Kochen mit alkoholischer Hydrazinlösung das gleiche Produkt, und zwar das bereits bekannte Hydrazin, liefert.

Zum Schlusse möchten wir noch Herrn Hans Bueren unsern Dank für seine wertvolle Unterstützung aussprechen.

Beschreibung der Versuche

4-Hydrazino-chinaldin

10 g 4-Chlor-chinaldin wurden mit 50 ccm Hydrazinhydrat und 50 ccm absolutem Alkohol 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Einengen auf dem Wasserbade wurde die Lösung wiederholt mit wenig Alkohol aufgenommen und wiederum eingedampft, bis die Hauptmenge des überschüssigen Hydrazinhydrats verjagt war. Nach dem Erkalten schieden sich schöne Nadeln ab, die abgesaugt und mit Äther und Ligroin gewaschen wurden. Ausbeute 9 g. Zur völligen Reinigung wurde in Chloroform gelöst und mit Ligroin gefällt; Nadeln, Schmp. 200° u. Zers. nach vorherigem Sintern.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther und Ligroin. An der Luft sowie in der wäßrigen oder alkoholischen Lösung zersetzt sich der Stoff ziemlich leicht. Die saure wäßrige Lösung reduziert in der Wärme Kupfersulfat unter Gasentwicklung.

0,1223 g Subst.: 0,3098 g CO₂, 0,0705 g H₂O. — 0,0992 g Subst.: 21,4 ccm N (20°, 745 mm).

C ₁₀ H ₁₁ N ₃	Ber. C 69,32	H 6,41	N 24,28
	Gef. „ 69,08	„ 6,45	„ 24,11

Leichter läßt sich das Hydrazin als Sulfat gewinnen, das in kaltem Wasser schwer löslich und vollkommen haltbar ist. Nach Verjagen des Alkohols und der Hauptmenge des Hydrazinhydrats wurde das Reaktionsgemenge heiß in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst und heiß filtriert; nach dem Erkalten krystallisierte das Sulfat in feinen Nadeln, Schmelzpunkt 284—285° u. Zers.

Das Chlorid schied sich beim Einengen aus der alkoholisch salzsauren Lösung ab; Prismen vom Schmp. 306° u. Zers.

Pikrat, gelbe Prismen aus Alkohol; Schmp. 204° u. Zers.

Gibt man Benzaldehyd zu einer alkoholischen Lösung des Hydrazins, so krystallisiert die schwer lösliche Benzylidenverbindung aus; Täfelchen vom Schmp. 259° u. Zers.

4-Chinaldyl-azid

0,9 g 4-Hydrazino-chinaldin wurden in 10 ccm Eisessig gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von 0,5 g Natriumnitrit versetzt und nach einigem Stehen kurz aufgeköcht. Durch Natronlauge wurde das Azid gefällt und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zugabe von wenig Tierkohle gereinigt.

Das Azid ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, schwer löslich in Wasser. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in Nadeln, die 2 Krystallwasser enthalten und bei 78° schmelzen. Über konz. Schwefelsäure gibt es allmählich sein Krystallwasser zum größeren Teil ab; es ist leicht flüchtig und verpufft beim Erhitzen.

0,1240 g Subst.: 0,2467 g CO₂, 0,0628 g H₂O. — 0,0976 g Subst.: 22,5 ccm N (23°, 755 mm).

C ₁₀ H ₈ N ₄ · 2H ₂ O	Ber. C 54,52	H 5,50	N 25,46
	Gef. „ 54,26	„ 5,67	„ 25,71

Pikrat, kleine gelbe Krystalle aus Alkohol; Schmp. 181° u. Zers.

4-Amino-chinaldin

Das aus 6 g 4-Chlor-chinaldin gewonnene 4-Hydrazino-chinaldin-sulfat wurde noch feucht in 100 ccm heißes Wasser gegeben, mit 7 g Zinkstaub versetzt, und innerhalb 2 Stunden unter gelindem Sieden 100 ccm 2 n-Schwefelsäure zugetropft.

Nun wurde die Lösung vom unangegriffenen Zink abfiltriert, und nach dem Erkalten überschüssige Natronlauge zugefügt, wobei sich das Amin in Flocken abschied. Durch Lösen in Alkohol, Filtrieren von etwas Zinkoxyd und Fällen der eingeeengten Lösung mit Wasser wurde das Amin rein erhalten. Ausbeute 4,1 g. Schmp. 163°; ein Mischschmelzpunkt mit dem nach Ephraim¹⁾ dargestellten Produkt ergab keine Depression.

4-Hydrazino-6-methoxy-chinaldin

9 g 4-Chlor-6-methoxy-chinaldin wurden mit 45 ccm Hydrazinhydrat und 45 ccm Alkohol 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich derbe Krystalle aus, die filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Ausbeute 7,5 g.

Prismen aus heißem Wasser; Schmp. 208°; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Chloroform, weniger in Benzol und Äther, schwer löslich in Ligroin und kaltem Wasser.

0,1346 g Subst.: 0,3194 g CO₂, 0,0786 g H₂O. — 0,1049 g Subst.: 19,2 ccm N (23°, 753 mm).

C ₁₁ H ₁₃ ON ₃	Ber. C 64,99	H 6,45	N 20,69
	Gef. „ 64,72	„ 6,53	„ 20,36

Das Sulfat ist schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisiert in feinen gelblichen Prismen vom Schmp. 310° u. Zers.

Pikrat, kleine gelbe Krystalle aus Alkohol; Zersetzung bei 191°.

Die salzsaure Lösung des Hydrazins gab mit Kupfersulfat beim Erwärmen eine lebhaft Gasentwicklung.

6-Methoxy-4-chinaldyl-azid

1 g 4-Hydrazino-6-methoxy-chinaldin wurde in 7 ccm Eisessig gelöst und allmählich mit einer wäßrigen Lösung von 0,5 g Natriumnitrit versetzt und kurz aufgeköcht. Nach dem Erkalten wurde das Azid durch Natronlauge in Form hellbrauner Nadeln gefällt. Ausbeute 0,7 g; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin und heißem, schwer in kaltem Wasser.

¹⁾ J. Ephraim, Ber. 26, 2228 (1893).

Durch schnelles Abkühlen einer wäßrigen, mit etwas Alkohol versetzten Lösung wurden schöne, schwach gefärbte Nadeln gewonnen, die noch ein Krystallwasser enthalten und lufttrocken bei 106—107° schmelzen.

0,1888 g Subst.: 0,2895 g CO₂, 0,0668 g H₂O.

C₁₁H₁₀ON₄·H₂O Ber. C 56,87 H 5,21 Gef. C 56,88 H 5,39

Der Stoff verliert sein Krystallwasser größtenteils im Vakuum über Schwefelsäure. Läßt man die wäßrig-alkoholische Lösung langsam erkalten, so scheint er mit 2 Mol Wasser zu krystallisieren; er war nach der Analyse aber nicht einheitlich.

Hydrochlorid aus alkoholischer Salzsäure durch Fällen mit Äther; schöne gelbe, häufig büschelförmig angeordnete Nadeln; Zersetzung bei 195°.

0,0937 g Subst.: 18,3 ccm (19°, 745 mm).

C₁₁H₁₁ON₄Cl Ber. N 22,36 Gef. N 21,93

4-Amino-6-methoxy-chinaldin

3 g 4-Hydrazino-6-methoxy-chinaldin-sulfat wurden mit 3 g Zinkstaub und 40 ccm 2 n-Schwefelsäure, wie beim 4-Hydrazino-chinaldin angegeben, reduziert. Das mit Natronlauge gefällte Reaktionsprodukt wurde mit Alkohol aufgenommen, von Resten von Zinkoxyd filtriert und nach dem Einengen durch vorsichtige Zugabe von Wasser gefällt. Farblose Blättchen; aus etwa 10 Teilen Alkohol krystallisieren schöne, sargdeckelförmige Prismen. Schmp. 211—213°. Ausbeute 1,4 g.

Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, mäßig löslich in Äther und heißem Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

3,704 mg Subst.: 0,488 ccm N (23°, 756 mm).

C₁₁H₁₂ON₂ Ber. N 14,90 Gef. N 15,11

Pikrat, aus Alkohol feine gelbe Nadeln; Schmp. 250° u. Zers. nach vorherigem Sintern.

4-Hydrazino-6-äthoxy-chinaldin

3 g 4-Chlor-6-äthoxy-chinaldin wurden mit 15 ccm Hydrazinhydrat und 15 ccm Alkohol 20 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Verjagen des Alkohols schieden sich reichlich Krystalle ab, die filtriert und mit Wasser gewaschen wurden. Ausbeute 2,9 g.

Ziemlich löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, kaum löslich in Wasser, Äther und Ligroin. In Lösung zersetzt sich das Hydrazin an der Luft ziemlich schnell; aus wäßrigem Alkohol lange grünliche Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, doch scheint die lufttrockne Substanz außerdem noch etwas Wasser hartnäckig festzuhalten; Schmp. 180°.

0,1012 g Subst.: 0,2246 g CO₂, 0,0698 g H₂O.

C₁₂H₁₅ON₈·H₂O Ber. C 61,22 H 7,29 Gef. C 60,53 H 7,72

Die wasserfreie Base konnten wir nicht rein gewinnen.

Das Sulfat ist schwer löslich in kaltem Wasser, wenn auch etwas leichter als das des Hydrazino-chinaldins; feine, etwas bräunlich gefärbte Prismen; Schmp. 276° u. Zers.

Hydrochlorid durch Einengen der alkoholischen, salzsauren Lösung; in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; aus Alkohol glänzende, braungelbe Nadeln; Zersetzung bei 300°.

0,1009 g Subst.: 12,9 ccm N (22°, 749 mm).

C₁₂H₁₇ON₃Cl₂ Ber. N 14,49 Gef. N 14,21

Pikrat, aus Alkohol gelbe Kryställchen; Zersetzung bei 193°.

6-Äthoxy-4-chinaldyl-azid

0,5 g salzsaures 4-Hydrazino-6-äthoxy-chinaldin wurden in 5 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und eine wäßrige Lösung von 0,3 g Natriumnitrit unter Eiskühlung allmählich zugegeben; auf Zusatz von Natronlauge fiel das Azid in annähernd theoretischer Ausbeute aus; sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; aus Wasser Nadeln, aus wenig Alkohol Pyramiden, die im Exsiccator verwittern und dann bei 108° schmelzen.

0,1281 g Subst.: 0,2951 g CO₂, 0,0634 g H₂O.

C₁₂H₁₂ON₄ Ber. C 63,13 H 5,30 Gef. C 62,83 H 5,54

Pikrat, gelbe Nadeln, aus viel heißem Alkohol; Zersetzung bei 183°.

0,1101 g Subst.: 21,0 ccm N (20°, 754 mm).

C₁₈H₁₅O₃N₇ Ber. N 21,45 Gef. N 21,58

Diamino-chinaldin von Marckwald und Chain

10 g 4-Chlor-chinaldin wurden nach der Vorschrift von Marckwald und Chain 5 Stunden mit 30 g Hydrazinhydrat

im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Ausbeute 8,7 g; Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Wasser etwas höher als angegeben, bei 122°.

0,0984 g Subst.: 21,6 ccm N (23°, 754 mm).

$C_{10}H_{11}N_3$ Ber. N 24,28 Gef. N 24,45

Durch Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure wurde der Stoff im Gegensatz zu dem Hydrazino-chinaldin nicht verändert.

Mit Kupfersulfat gab eine Lösung der Substanz in wenig verdünnter Salzsäure beim Erwärmen keine Gasentwicklung; dagegen krystallisierten nach dem Erkalten schöne grüne, metallisch glänzende Blättchen aus, die mit Ammoniak wieder das Diamin gaben. Auch eine Lösung des Diamins in 50-proz. Essigsäure gab mit Kupferacetat keine Gasentwicklung.

Einwirkung von salpetriger Säure

2 g des Marckwaldschen Diamins, in 20 ccm Eisessig gelöst, wurden mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in möglichst wenig Wasser versetzt. Auf Zufügen von Natronlauge fielen weiße Nadeln. Ausbeute 2 g.

Wurde die Nitritlösung zu der Lösung des Diamins in überschüssiger Salzsäure gegeben, so schied sich sofort der neue Stoff (Produkt I) ab; leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer löslich in Ligroin, Äther und Wasser, ebenfalls in verdünnten Säuren und Laugen; in konz. Salzsäure löst er sich, scheidet sich aber beim Verdünnen mit Wasser wieder ab.

Aus Wasser krystallisieren farblose Nadeln, Schmp. 126°; bei weiterem, schnellem Erhitzen wurde die Schmelze bei etwa 240° wieder fest, um sich nach vorherigem Verfärben bei 300° wieder zu verflüssigen.

0,1351 g Subst.: 0,3215 g CO_2 , 0,0574 g H_2O . — 0,1095 g Subst.: 29,5 ccm N (21°, 757 mm). — 0,0097 g Subst. in 0,1021 g Campher: $d = 23^\circ$.

$C_{10}H_8N_4$	Ber. C 65,18	H 4,38	N 30,44	Mol.-Gew. 184
	Gef. „ 64,90	„ 4,75	„ 30,46	„ 161

Wurde Produkt I längere Zeit mit verdünnter Salzsäure gekocht, so ging es mit gelber Farbe in Lösung. Auf Zusatz von überschüssiger, verdünnter Natronlauge fiel meist nichts

aus, nur aus ziemlich konz. Lösungen manchmal das in Wasser leicht lösliche Natronsalz. Aus der alkalischen Lösung wurde durch Zugabe von Essigsäure das Umlagerungsprodukt gefällt, annähernd dieselbe Menge, die von Produkt I angewandt worden war.

Dasselbe Umlagerungsprodukt wurde durch Kochen mit Natronlauge gewonnen, aber die Umsetzung verläuft weniger glatt.

Produkt II aus heißem Eisessig in schönen, etwas gelblichen Nadeln, Schmp. 342°; in Alkohol und Eisessig leicht, in Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin und Wasser schwer löslich. In Mineralsäuren und Laugen löst es sich mit gelber Farbe.

0,1169 g Subst.: 0,2798 g CO₂, 0,0449 g H₂O. — 0,0911 g Subst.: 24,9 ccm N (23°, 749 mm).

C ₁₀ H ₈ N ₄	Ber. C 65,18	H 4,38	N 30,44
	Gef. „ 65,28	„ 4,30	„ 30,23

Hydrochlorid aus der Lösung in wenig verdünnter Salzsäure gelbliche Nadeln, die beim Erhitzen mit Wasser zum großen Teil die Base wieder abscheiden.

0,0998 g Subst.: 22,5 ccm N (21°, 755 mm).

C ₁₀ H ₉ N ₄ Cl	Ber. N 25,40	Gef. N 25,42
--	--------------	--------------

In wenig verdünnter Natronlauge löst sich der Stoff zunächst auf, scheidet aber bald das Natriumsalz als feine gelbe Nadeln ab; Zersetzung bei 230°.

6-Methoxy-diamino-chinaldin nach Marckwald

10 g 4-Chlor-6-methoxy-chinaldin wurden mit 30 g Hydrazinhydrat 5 Stunden im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Es hatten sich 2 Schichten gebildet; die untere erstarrte allmählich. Diese wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 7 g; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich löslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin. Aus Wasser Nadeln; Schmp. 100—103°.

0,1116 g Subst.: 0,2656 g CO₂, 0,0657 g H₂O. — 0,1079 g Subst.: 19,6 ccm N (18°, 747 mm).

C ₁₁ H ₁₀ ON ₂	Ber. C 64,99	H 6,45	N 20,69
	Gef. „ 64,91	„ 6,59	„ 20,52

Das Hydrochlorid wurde durch Eindampfen der Base mit Salzsäure und Umkrystallisieren des Rückstandes aus verdünnter Salzsäure als dicke Spieße erhalten; Zersetzung bei 270°.

Pikrat, gelbe Nadeln aus Alkohol; Schmp. 202° u. Zers.

Durch Behandeln mit Zink und Salzsäure wurde das Diamin nicht angegriffen; seine salzsaure Lösung gab mit Kupfersulfat ein grünes, metallisch glänzendes Kupfersalz.

Einwirkung von salpetriger Säure

Dieselbe wurde bei dem Methoxy-derivat in Eisessiglösung durchgeführt und verlief ganz analog, wie bei dem Diamin von Marckwald und Chain.

Produkt I, Nadeln aus Eisessig, die bei 186° schmelzen, bei weiterem Erhitzen bei 240° wieder erstarren und endlich sich bei 305° zersetzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Benzol, Äther und Ligroin, schwer in Wasser.

0,1203 g Subst.: 0,2704 g CO₂, 0,0538 g H₂O. — 0,1000 g Subst.: 23,4 ccm N (21°, 751 mm).

C ₁₁ H ₁₀ ON ₄	Ber. C 61,65	H 4,71	N 26,17
	Gef. „ 61,30	„ 5,00	„ 26,24

Der Stoff löste sich in kalter konz. Salzsäure, wurde aber durch Wasser wieder daraus abgeschieden; wurde die Lösung in konz. Salzsäure längere Zeit gekocht, so lagerte sich der Stoff unter Gelbfärbung um und war jetzt durch Wasser nicht mehr zu fällen. Produkt II wurde durch Versetzen mit überschüssiger Natronlauge, Filtrieren von wenigen Verunreinigungen und Fällern durch Essigsäure gewonnen.

Aus Alkohol sternförmig angeordnete Nadeln, Schmp. 305°; ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther, Benzol und Wasser. In Laugen und Mineralsäuren löst der Stoff sich leicht mit gelber Farbe.

0,1264 g Subst.: 0,2838 g CO₂, 0,0540 g H₂O. — 0,1159 g Subst.: 26,9 ccm N (20°, 757 mm).

C ₁₁ H ₁₀ ON ₄	Ber. C 61,65	H 4,71	N 26,17
	Gef. „ 61,23	„ 4,78	„ 26,36

6-Äthoxy-diamino-chinaldin nach Marckwald

2 g 4-Chlor-6-äthoxy-chinaldin wurden in der bei dem Methoxy-derivat beschriebenen Weise mit Hydrazin umgesetzt. Die Ausbeute an Diamin betrug 1,8 g.

Aus Wasser lange Nadeln, Schmp. 116—117°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Äther, noch schwerer in Ligroin und Wasser; in Säuren löst es sich leicht.

0,1362 g Subst.: 0,3298 g CO₂, 0,0875 g H₂O. — 0,0966 g Subst.: 17,1 ccm N (22°, 750 mm).

C ₁₂ H ₁₆ ON ₃	Ber. C 66,80	H 6,96	N 19,35
	Gef. „ 66,04	„ 7,19	„ 19,70

Pikrat, gelbe Prismen aus Alkohol; Schmp. 200° u. Zers.

Die salzsaure Lösung des Diamins gibt mit Kupfersulfat gleichfalls grüngoldene Krystalle.

Einwirkung von salpetriger Säure

Dieselbe verlief in Eisessiglösung vollkommen analog derjenigen bei dem Diamin von Marckwald und Chain. Aus 1 g Diamin wurden 0,9 g Produkt I erhalten.

Aus Eisessig glänzende Blättchen, die bei 212° schmolzen, bei weiterem Erhitzen alsbald wieder fest wurden und sich bei etwa 270° zersetzten.

Leicht löslich in Eisessig, ziemlich löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser und Ligroin.

0,1335 g Subst.: 0,3083 g CO₂, 0,0659 g H₂O. — 0,1010 g Subst.: 21,9 ccm N (21°, 750 mm).

C ₁₂ H ₁₂ ON ₄	Ber. C 63,13	H 5,30	N 24,57
	Gef. „ 62,98	„ 5,52	„ 24,28

Durch Kochen mit starker Salzsäure wurde das primäre Einwirkungsprodukt der salpetrigen Säure unter Umwandlung in Produkt II mit gelber Farbe gelöst. Letzteres konnte nach dem Alkalischemachen und Filtrieren von Verunreinigungen durch Essigsäure in annähernd theoretischer Ausbeute gefällt werden.

Aus Eisessig grüngelbliche Prismen, Zersetzung oberhalb 292°; leicht löslich in Eisessig, schwer in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol; in Mineralsäuren und Laugen löst es sich mit gelber Farbe.

0,1260 g Subst.: 0,2925 g CO₂, 0,0654 g H₂O. — 0,1200 g Subst.: 26,0 ccm N (19°, 754 mm).

C ₁₂ H ₁₁ ON ₄	Ber. C 63,13	H 5,30	N 24,57
	Gef. „ 63,31	„ 5,81	„ 24,63

Hydrochlorid durch Eindampfen der Base mit alkoholischer Salzsäure und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Eisessig; gelbe Nadeln; Zersetzung bei 265°.