

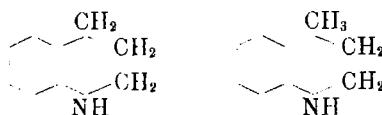
150. Heinrich Wieland und Emmy Haas: Über ditertiäre Hydrazine der Chinolin-Reihe.

(XXIV.: Über ditertiäre Hydrazine.)

[Aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 17. Mai 1920.)

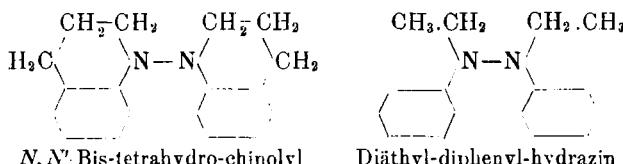
Die tetrahydrierten Chinoline zeigen in ihren Reaktionen große Übereinstimmung mit den *N*-monoalkylierten Anilinen, von denen sie sich strukturell nur durch den Ringschluß in *ortho*-Stellung unterscheiden:



Tetrahydro-chinolin    *N*-Propyl-anilin.

Die Synthese der aus ihnen hervorgehenden ditertiären Hydrazine oder *N,N'*-Bis-tetrahydro-chinolye erschien aus verschiedenen Gründen erstrebenswert, vor allem im Hinblick auf die Probleme des vorliegenden Arbeitsgebietes. Wir haben die gesuchten Verbindungen mühelos durch direkte Oxydation der Tetrahydrochinoline mit Permanganat erhalten können als wohlkristallisierende, farblose Körper. Es sind so die Hydrazine aus Tetrahydrochinolin, Tetrahydro-toluchinolin und *p*-Methoxy-tetrahydrochinolin (Thallin) hergestellt worden. Beim Tetrahydroisochinolin ist die Gewinnung des ditertiären Hydrazins auf dem Wege der Oxydation, wie nach den Erfahrungen an sekundären aliphatischen Aminen vorauszusehen war, nicht gegückt.

Bei der Gegenüberstellung der neuen Hydrazine der Chinolinreihe mit den nahe verwandten symmetrischen Dialkyl-diaryl-hydrazinen:



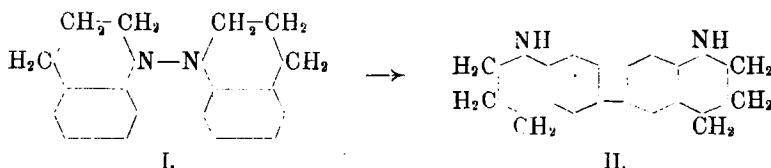
*N,N'*-Bis-tetrahydro-chinolyl    Diethyl-diphenyl-hydrazine

ergab sich, daß durch die Beteiligung der gesättigten Kette am Ring die Dissoziationsstendenz merkbar herabgemindert wird. Beim Kochen in Xylolösung tritt keine Färbung, die charakteristische Erscheinung der Dissoziation, auf. Erst in hoch siedenden Lösungsmitteln, wie Benzoesäureester, findet der am Auftreten lebhafter Gelb- bis Braunkärbung kennliche Zerfall in die Radikale des zweiwertigen Stickstoffs statt unter Bedingungen, die gleichzeitig die weitere Veränderung die-

ser Radikale herbeiführen. Als deren eines Produkt wurde, wie bei allen Reaktionen gleicher Art das sekundäre Amin, Tetrahydrochinolin, festgestellt.

Die »Chinolin-hydrazine«, wie die Verbindungen kurz genannt seien, besitzen auffallenderweise keinen basischen Charakter. Sie sind in verdünnten Mineralsäuren vollkommen unlöslich und geben auch in ätherischer Lösung mit ätherischer Salzsäure keine Salze. Jedoch werden sie durch Säuren je nach den Bedingungen mehr oder weniger rasch umgewandelt. Das Derivat des Tetrahydro-chinolins erfährt durch ätherische und durch 25-proz. wäßrige Salzsäure schnelle Zerlegung am Stickstoff. Dabei konnte nur das eine Spaltstück, Tetrahydro-chinolin, nachgewiesen werden. Die andere Hälfte wird, vielleicht unter Öffnung des Ringes (über das Hydroxylamin) verharzt.

Schüttelt man die ätherische Lösung des Hydrazins mit 2-*n*. Salzsäure, so vollzieht sich, fast ohne nebenhergehende Spaltung, eine glatte Benzidin-Umlagerung:

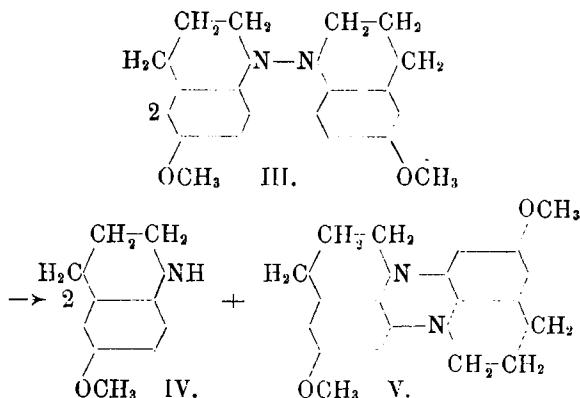


Das neuartige Benzidin, das Hydroderivat des aus Benzidin nach der Skraupschen Synthese zugänglichen 6.6'-Bichinolyls<sup>1</sup>), ist durch Wasserstoff abspaltende Mittel am Stickstoff dehydriert worden. Die gewonnenen Resultate werden mit denen einer gleich gerichteten Untersuchung veröffentlicht werden.

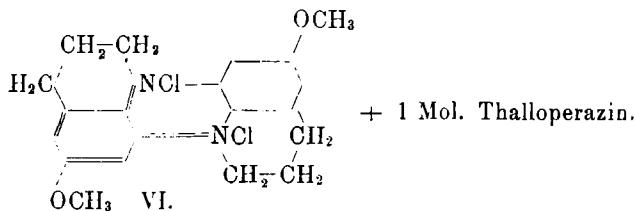
Beim einfachen Hydrazin der Chinolinreihe eilt die Benzidin-Umlagerung, die als eine intramolekulare Sättigungsreaktion ohne vorhergehende Dissoziation aufgefaßt werden muß<sup>2</sup>), der Spaltung voran. Bei den beiden *p*(6) substituierten Hydrazinen, die nicht zu Benzidinen umgelagert werden können, tritt unter den gleichen Bedingungen totale Spaltung ein. Beim *p*-Methyl derivat wurde genau die Hälfte der Substanz als Tetrahydro-toluchinolin vorgefunden; die andere Hälfte war nicht zu charakterisieren. Dagegen gelang es, aus der Spaltung des Thallin-hydrazins neben Thallin das chinoide Perazoniumsalz und aus diesem durch Reduktion das Thalloperezin selbst zu isolieren:

<sup>1)</sup> W. Roser, B. 17, 1817, 2367 [1884].

<sup>2)</sup> vergl. A. 392, 132 [1912].



Das Thaloperazin (V.) zeigt vollkommen die Eigenschaften der entsprechenden Benzolderivate, des Tolu- und Aniso-perazins, die aus den zugehörigen Diaryl-hydrazinen durch die gleiche Spaltungsreaktion gewonnen worden sind<sup>1)</sup>). Wie diese, wird es durch ätherische Salzsäure unter Autoxydation fast momentan in ein prächtig rotes *merichinoides* Farbsalz verwandelt, das auch bei der obigen Reaktion auftritt. Es hat die Konstitution:



## V e r s u c h e.

## Hydrazin aus Tetrahydro-1,2,3,4-chinolin: *N,N'*-Bis-[tetrahydro-1,2,3,4-chinolyl]. (I.)

50 g Tetrahydro-chinolin werden in 900 ccm stabilisiertem Aceton unter Eiskühlung und Schütteln so lange allmählich mit sehr fein gepulvertem Permanganat versetzt, bis die Farbe auch beim Schütteln auf der Maschine längere Zeit stehen bleibt. Bei ungenügender Zerkleinerung des Oxydationsmittels bleiben größere Körner ungelöst, was man bei der Berechnung der anzuwendenden Menge (20 g) zu berücksichtigen hat. Zum Schluß entfärbt man mit wenig Alkohol, saugt vom Braunstein ab, den man gut nachwäscht, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert dann das Aceton bis auf ein kleines Volumen ab,

<sup>1)</sup> B. 41, 3483 [1908]; B. 45, 2641 [1912]; B. 46, 3296 [1913].

der Rest wird in einer Schale im Vakuum-Exsiccator entfernt. Der Rückstand, der bald krystallisiert, wird mit wenig Äther-Alkohol von anhaftenden Schmieren befreit und dann aus Benzol und Alkohol umkrystallisiert. Heiß lösen und hierauf das gleiche Volumen Alkohol zusetzen. Das Hydrazin krystallisiert beim Erkalten in großen, etwas gelblichen Prismen vom Schmp. 141—142°. Es ist nur durch häufiges Umkristallisieren möglich, es vollkommen farblos zu erhalten. Die Ausbeute beträgt ca. 40 % der Theorie.

0.1171 g Sbst.: 0.3514 g CO<sub>2</sub>, 0.0802 g H<sub>2</sub>O. — 0.1210 g Sbst.: 11.8 ccm N (22°, 716 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.76, H 7.63, N 10.61.

Gef. » 81.82, » 7.66, » 10.63.

Das Hydrazin ist in Äther und Aceton mäßig löslich, in Benzol, namentlich in der Hitze, sehr leicht, schwer in Alkohol. Von wässrigen Säuren wird es nicht aufgenommen. Beim Kochen in Xylol tritt keine wahrnehmbare Veränderung ein, dagegen tritt in siedendem Benzoesäureester intensive Braungelbfärbung auf, die beim raschen Abkühlen teilweise zurückgeht. Konz. Schwefelsäure löst mit brauner Farbe, die durch Zugabe von einigen Tropfen Wasser blutrot wird. Die ätherische Lösung des Hydrazins bildet mit ätherischer Salzsäure kein (farbloses) Chlorhydrat, sondern es treten rote Nebel auf, die sich zu einem amorphen, braungelben Körper zusammenballen. Dieses farbige Salz — ein Spaltungsprodukt —, das auch aus der Ätherlösung des Hydrazins mit konz. wässriger Salzsäure entsteht, hat sich nicht näher charakterisieren lassen. Eine ähnliche Spaltung scheint mit Eisessig vor sich zu geben, in dem das Hydrazin schwer löslich ist. Übergießt man die Substanz damit, so tritt erst eine gelb-grüne Färbung auf, die bald in ein tiefes, reines Grün übergeht, um beim Erwärmen olivfarben und dann braungelb zu werden. Diese farbigen Produkte, die wohl der Perazinreihe angehören, entstehen bei der Spaltung am Stickstoff neben Tetrahydro-chinolin. Die Base wurde stets dabei angetroffen und bei der HCl-Spaltung nach der Wasserdampfdestillation scharf als Chlorhydrat (Schmp. 180—181°) nachgewiesen.

#### Tetrahydro-chino-benzidin (6·6'-Bis-[tetrahydro-1.2.3.4-chinolyl] (II.).

Verdünnte 2-n. Salzsäure wirkt so langsam spaltend auf das Hydrazin ein, daß dieser Reaktion gegenüber die Benzidin-Umlagerung fast ausschließlich in Erscheinung tritt.

20 g des Hydrazins in gesättigter, ätherischer Lösung werden mit 300 ccm 2-n. wässriger Salzsäure 12 Stdn. auf der Maschine geschüt-

t-lt. Nach dieser Zeit hat sich fast die gesamte Substanzmenge (22 g) als rötlich gefärbtes Chlorhydrat krystallinisch ausgeschieden. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit verd. Salzsäure und Äther gewaschen und dann aus heißem, schwach salzaurem Wasser umkrystallisiert. Dabei bleibt der rote Farbstoff, der mit dem oben erwähnten Spaltprodukt identisch ist, ungelöst zurück. Beim Erkalten krystallisiert das Benzidinsalz in fast farblosen Nadeln aus. Die freie Base wird aus der wässrigen Lösung durch Soda in krystallinischen Flocken ausgefällt, die man aus Alkohol oder Aceton umkrystallisiert. Rein weiße Nadeln vom Schmp. 128—129°. Die Ausbeute beträgt 92 % des eingesetzten Hydrazins.

0.1220 g Sbst.: 0.3670 g CO<sub>2</sub>, 0.0832 g H<sub>2</sub>O. — 0.1153 g Sbst.: 11.0 ccm N (19°, 727 mm). — 0.1287 g Sbst. (anderes Präparat): 12.8 ccm N (19°, 704 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.76, H 7.63, N 10.61.  
Gef. » 82.04, » 7.63, » 10.67, 10.77.

Das Tetrahydro-chino-benzidin ist in organischen Lösungsmitteln leichter löslich als das isomere Hydrazin, es ist im Gegensatz zu diesem eine ausgesprochene Base. In saurer Lösung wird das Benzidin durch Eisenchlorid oder Chromsäure zu einem gelbroten, chinoiden Salz oxydiert. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit ähnlicher Farbe.

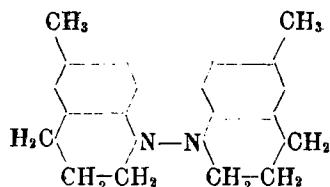
*N,N'-Dinitrosamin.* Die alkoholische Lösung der Base wird mit einem kleinen Überschuß von konz. Salzsäure versetzt, dann bringt man durch Wasserzusatz unter Erwärmen das Chlorhydrat in Lösung und setzt zu der rasch unterkühlten Lösung einen geringen Überschuß von Nitritlösung. Das ausfallende Nitrosamin wird nach dem Trocknen einige Male aus Benzol umkrystallisiert und so in goldgelben, breiten Stäben erhalten. Es schmilzt bei 196° zu einer roten Flüssigkeit, schon einige Grade zuvor dunkler werdend.

20.18 mg Sbst.: 49.73 mg CO<sub>2</sub>, 10.70 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1541 g Sbst.: 23.6 ccm N (17°, 723 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 67.03, H 5.53, N 17.40.  
Gef. » 67.21, » 5.93, » 17.10.

Sehr schwer löslich in Äther, Aceton, Essigester, Alkohol, ziemlich schwer auch in heißem Benzol, leichter in Chloroform. Konz Schwefelsäure löst mit gelbroter Farbe. In Benzoësäureester wird beim Kochen Stickoxyd abgespalten.

**Hydrazin aus p-Tolu-tetrahydro-chinolin:**



18 g *p*-Tolu-tetrahydrochinolin werden in 350 ccm Aceton, wie beim Tetrahydrochinolin beschrieben, mit fein gepulvertem Permanaganat, zuerst unter Eiskühlung, dann 1 Stde. auf der Schüttelmaschine oxydiert. Die Aufarbeitung geschieht wie dort. Das Hydrazin wird aus abs. Alkohol umkristallisiert, aus dem es in rein weißen Nadeln vom Schmp. 107—108° herauskommt. Ausbeute 40—50 %.

0.0980 g Sbst.: 0.2960 g CO<sub>2</sub>, 0.0749 g H<sub>2</sub>O. — 0.0990 g Sbst.: 9.0 ccm N (25°, 723 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 82.13, H 8.28, N 9.60.

Gef. » 82.36, » 8.55, » 9.89.

Das 6,6'-dimethylierte Hydrazin ist in organischen Lösungsmitteln bedeutend löslicher als die Grundsubstanz. Wie dieses gibt es keine normalen Salze, sondern wird durch Säuren unter Bildung farbiger Spaltstücke, die neben Tolu-tetrahydrochinolin entstehen, gespalten. So tritt beim Schütteln mit 2 n. Salzsäure anfangs eine grüne Färbung auf, die später in rot übergeht. Bei drei Spaltversuchen wurden jeweils genau 50 % der eingesetzten Menge an der Tetrahydropyridine isoliert. Wie sich die andere Molekülhälfte weiter verändert, konnte nicht festgestellt werden. Die Lösung in Eisessig ist anfangs grün und wird dann oliv- bis gelbbraun. Konz. Schwefelsäure löst mit schmutzig-violetter Farbe, die über blauviolett, lila in rotbraun übergeht. Es treten im allgemeinen die gleichen Farberscheinungen auf, die für das Verhalten der Tetrahydrochinoline gegen Oxydationsmittel charakteristisch sind.

**Hydrazin (III.) aus *p*-Methoxy-tetrahydro-chinolin (Thallin).**

Die Oxydation des Thallins (IV.)<sup>1)</sup> erfolgt in der gleichen Weise wie bei den beiden behandelten Tetrahydrochinolinen. Das Hydrazin wird aus Benzol, in dem es in der Hitze sehr leicht löslich ist, durch Zugabe des gleichen Volumens Alkohol umkristallisiert. Auch heißes Aceton kann verwendet werden; das Hydrazin ist darin auch in der Hitze schwer löslich. Äther nimmt 0.3 % davon auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 117—118° (unter Rotfärbung). Ausbeute 40 %.

<sup>1)</sup> Der Firma E. Merck, Darmstadt, danken wir bestens für das zur Verfügung gestellte Präparat.

0.1193 g Sbst.: 0.3245 g CO<sub>2</sub>, 0.0826 g H<sub>2</sub>O. — 0.1200 g Sbst.: 9.2 ccm N (20°, 721 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 74.02, H 7.46, N 8.45.  
Gef. » 74.18, » 7.75, » 8.41.

Das Hydrazin des Thallins wird von Säuren erheblich leichter zerlegt als seine beiden Vorgänger. Man bemerkt also auch hier, wie in der Gruppe der Tetraaryl-hydrazine, den die Stickstoffbindung lockern den Einfluß der Methoxyle. Eisessig löst mit rosenroter Farbe, konz. Salzsäure mit dunkelroter, 2-n. wäßrige Salzsäure nimmt das Hydrazin ziemlich rasch mit smaragdgrüner Farbe auf, derselben, die dem Methoxy-tetrahydrochinolin, das durch Oxydationsmittel die gleiche Farbreaktion gibt, seinen Namen verschafft hat (*θάλλος*, grün). Konz. Schwefelsäure nimmt mit braunvioletter Farbe auf; Wasser läßt nach Grün umschlagen.

Beim Hydrazin des Thallins ist die Isolierung des neben Thallin entstehenden Spaltstückes gelungen. Man schüttelt seine Ätherlösung mit der 14-fachen Menge (vom Hydrazin) 2-n. Salzsäure 5—6 Stdn. lang auf der Maschine. Die aufangs rein smaragdgrüne Lösung wird allmäglich rotstichig olivbraun. Nach beendeter Reaktion wird die salzsäure Lösung in die zur Neutralisation nötige Menge 10-proz. Natronlauge, in der man  $\frac{1}{4}$  vom Gewicht der angewandten Hydrazinmenge an Natriumhydrosulfit gelöst hat, eingegossen. Die Fällung wird nach dem Trocknen mit Alkohol digeriert, der Thallin spielt auf, Thalloperazin aber zum größten Teil zurückläßt. Das rohe, krystallinische Perazin (V.) wird zur Reinigung einige Male aus Essigester umkrystallisiert, aus dem es in prächtigen, sternförmig gruppier-ten, gelben Krystallen herauskommt. Der Schmelzpunkt liegt bei 160°. Leicht löslich in Benzol, beträchtlich in Äther, schwerer in kaltem Alkohol und Essigester. Immerhin läßt sich aus den alkoholischen Auszügen von der Trennung noch Substanz gewinnen, mit der die Ausbeute von 16—18% vom angewandten Hydrazin erreicht wird. Die Spaltung durch Salzsäure verläuft aber durchaus nicht glatt nach der Gleichung: 2 Mol. Hydrazin = 2 Mol. Thallin + 1 Mol. Thalloperazin. Der Umstand, daß bei allen quantitativ durchgearbeiteten Versuchen über 60% (statt 50%) Thallin isoliert wurden — mit Wasserdampf übergetrieben —, deutet darauf hin, daß nebenbei noch ein wasser-stoffärmerer Körper als das Perazin auftritt. Wir haben uns vergeblich bemüht, ihn herauszuholen.

Mikro-analyse-nach Pregl (ausgeführt von Hrn. Dr. Zima).

3.856 mg Sbst.: 10.525 mg CO<sub>2</sub>, 2.43 mg H<sub>2</sub>O. — 3.697 mg Sbst.: 10.06 mg CO<sub>2</sub>, 2.31 mg H<sub>2</sub>O. — 4.056 mg Sbst.: 0.322 ccm N (22°, 734 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 74.48, H 6.88, N 8.65.  
Gef. » 74.44, 74.21, » 7.05, 6.99, » 8.87.

Mol.-Gew.: 0.1214 g in 7.91 g Benzol gaben eine Depression um 0.251<sup>o</sup>.  
Mol.-Gew.: Ber. 322. Gef. 318.

Die Ätherlösung des Perazins färbt sich auf Zusatz von ätherischer Salzsäure alsbald rot; bald krystallisieren prächtige, scharlachrote Nadeln aus, das Chlorhydrat des durch Autoxydation entstandenen *merichinoiden* Azoniumsalzes (VI.), eine für Perazine höchst charakteristische Reaktion. Von verd. wäßriger Salzsäure wird Thaloperazin nicht gelöst. Konz. Schwefelsäure gibt ein schönes Farbenspiel: Die Lösung ist anfangs kirschrot und wird dann rot-oliv fluoreszierend. Wasserzusatz führt über violett zu rosenrot.

### 151. Heinrich Wieland: Die Addition von Stickstoffdioxyd an Phenyl-propiolsäureester.

(Unter Mitwirkung von Hans Wagner.)

[Aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 17. Mai 1920.)

Wenn man in die Gasolinlösung von Phenyl-propiolsäure-äthylester unter Kühlung Stickstoffdioxyd einleitet, so krystallisiert, wie gemeinsam mit Hrn. E. Blümich beobachtet wurde, schon während der Operation ein prachtvoller farbloser Körper aus, der in seinen Eigenschaften mit allen bisher bekannten NO<sub>2</sub>-Additionsprodukten nichts gemeinsam hat. Versucht man, ihn zu isolieren, so zerfällt er alsbald glatt in seine Komponenten, Phenyl propiolsäureester und NO<sub>2</sub> zurück. Es liegt also eine sehr labile Kombination der beiden Stoffe vor. Die zahlreichen Analysen, die nach der unten zu beschreibenden Methode auf indirektem Wege ausgeführt werden mußten, ergaben das Verhältnis Ester zu NO<sub>2</sub> 1:1. Läßt man die merkwürdige Substanz im verschlossenen Gefäß stehen, so geht sie zur Hälfte in das normale Additionsprodukt von 2 NO<sub>2</sub> an Phenyl-propiolsäureester, in  $\alpha, \beta$ -Dinitro-zimtsäureester, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, über, während gleichzeitig die äquivalente Menge (1 Mol.) Phenyl-propiolsäureester zurückgebildet wird.

Das Verhalten der farblosen Primärverbindung scheint uns dafür zu sprechen, daß sie ihre Existenz nicht der Betätigung normaler Valenzkräfte verdankt, daß bei ihrer Bildung vielmehr Partialvalenzen, die an den dreifach gebundenen Kohlenstoffatomen übrig sind, in Anspruch genommen werden. Thiele<sup>1)</sup> hat ja die Hypothese ausgesprochen, daß eine Addition an ein ungesättigtes System nicht in

<sup>1)</sup> A. 306, 92 [1893].