

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

74. Jahrg. Nr. 7. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1085—1363. — 9. Juli.

## 145. Ernst Koenigs und Josef Freund: Zur Kenntnis des Einwirkungsproduktes von Hydrazin auf 4-Chlor-chinaldin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität u. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 17. Mai 1941.)

Vor einiger Zeit haben M. v. Loesch und der eine von uns<sup>1)</sup> gezeigt, daß die von W. Marckwald und M. Chain<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 4-Chlor-chinaldin bei 150° erhaltene Base nicht, wie diese Autoren annahmen, das 4-Chinaldyl-hydrazin, sondern ein Isomeres ist; das normale Hydrazin wurde bei Anwendung milderer Bedingungen erhalten. Die Konstitution des Isomeren konnte seinerzeit trotz mannigfacher Versuche nicht ermittelt werden. Zur Klärung dieser Frage ist inzwischen eine Untersuchung von C. Backeberg und C. A. Friedmann<sup>3)</sup> erschienen. Diese Autoren nehmen an, daß ein Diamin des Chinaldins vorliegen muß. Da eine Aminogruppe ja sicherlich in 4 hafte, so wäre noch die Stellung des zweiten Aminorestes festzulegen. Dies versuchten die genannten Autoren in der Weise, daß sie systematisch alle 4-Chlor-chinaldine, in welchen ein zweites Kernwasserstoffatom durch eine weitere Methylgruppe substituiert ist, der Einwirkung von Hydrazin unter verschiedenen Bedingungen unterwarfen. Falls bei einem dieser Methyl-chlor-chinaldine die Bildung eines Isomeren des normalen Hydrazins ausbleibe, so müsse die Haftstelle der zweiten Methylgruppe auch die Stellung des anderen Amino-Restes in dem Marckwaldschen Isomeren sein. Nun gaben sämtliche Bz-Methyl-4-chlor-chinaldine das normale Hydrazin und das Isomere, nicht dagegen das 3-Methyl-4-chlor-chinaldin. Daraus schließen die Verfasser, daß die Verbindung von Marckwald und Chain das 3,4-Diamino-chinaldin ist. Sie berücksichtigen hierbei nicht, daß sie aus dem erwähnten Chlor-Derivat auch nicht das normale Hydrazin erhalten haben. Die Verfasser haben dann versucht, durch Nitrieren von 4-Amino-chinaldin das 3-Nitro-4-amino-chinaldin zu gewinnen, um durch dessen Reduktion zu dem 3,4-Diamino-chinaldin zu gelangen. Doch führte die Nitrierung stets zu dem Dinitro-Derivat, eine Beobachtung, die wir bestätigen können. Infolgedessen haben die Verfasser von diesen Versuchen Abstand genommen.

Nun ist das 3,4-Diamino-chinaldin bereits lange bekannt und von M. Conrad und L. Limpach<sup>4)</sup> dargestellt worden; diese haben das 4-Oxy-

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **143**, 59 [1935].

<sup>2)</sup> B. **33**, 1898 [1900].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London **1938**, 972.

<sup>4)</sup> B. **21**, 1983 [1888].

chinaldin nitriert, die Oxy-nitro-Verbindung chloriert, dann mit Ammoniak umgesetzt und endlich das so gewonnene 3-Nitro-4-amino-chinaldin reduziert. Allerdings haben sie sich mit der Isolierung des salzsauren Salzes begnügt und dieses nicht näher beschrieben. M. v. Loesch und der eine von uns haben nun seinerzeit nach der obigen Vorschrift das 3,4-Diamino-chinaldin dargestellt, freilich die freie Base nicht rein gewonnen und daher nur das salzsaure Salz untersucht. Immerhin glaubten sie sich überzeugt zu haben, daß es mit dem Stoff von Marckwald und Chain nicht identisch sei; dies ist auch in der genannten Veröffentlichung erwähnt worden.

Da diese Frage aber durch die Befunde der südafrikanischen Forscher erneut Bedeutung gewonnen hat, haben wir die Versuche wiederholt und das 3,4-Diamino-chinaldin auch als freie Base rein dargestellt. Es ist nicht der Stoff von Marckwald und Chain. Mit Salpetriger Säure liefert es ein Triazol, während die Marckwaldsche Base zunächst ein Isomeres lieferte, das sich leicht in einen Körper von den Eigenschaften eines Triazols umlagert.

Da es schließlich nicht vollständig sicher ist, daß bei der Nitrierung des 4-Oxy-chinaldins die Nitrogruppe in Stellung 3 eintritt, haben wir das Chlor-nitro-chinaldin von Conrad und Limpach energisch reduziert und so das 3-Amino-chinaldin von O. Stark<sup>5)</sup> erhalten, dessen Konstitution durch Synthese bewiesen ist.

Als Nebenprodukt bei der Reduktion des 3-Nitro-4-chlor-chinaldins bekamen wir das bisher unbekannte 3-Amino-4-chlor-chinaldin; unter veränderten Bedingungen konnten wir es auch in guter Ausbeute erhalten.

Was die Frage der Konstitution der Base von Marckwald und Chain angeht, so muß diese einstweilen offen bleiben. Nach den Untersuchungen von Backeberg und Friedmann kann die zweite Aminogruppe nicht in 5, 6, 7 oder 8, nach unseren Befunden nicht in 3 stehen. Demnach scheint nur die Möglichkeit übrig zu bleiben, daß die zweite Aminogruppe am Kernstickstoffatom haftet, eine Annahme, die mit den Reaktionen des Stoffes nicht ungezwungen in Einklang zu bringen ist. Natürlich darf auch nicht außer acht gelassen werden, daß eine tiefer greifende Umlagerung des Moleküls stattgehabt haben kann.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

#### 3,4-Diamino-chinaldin.

2.1 g 3-Nitro-4-amino-chinaldin<sup>4)</sup> wurden in der 10-fachen Menge konz. Salzsäure gelöst und ohne Rücksicht auf das auskristallisierende salzsaure Salz mit einer Lösung von 9 g Zinnchlorür in 10 ccm konz. Salzsäure versetzt. Diese Mischung wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt und hierauf 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen; es hatte sich das salzsaure Salz des Diamins in schönen, braunen Krystallen abgeschieden. Diese wurden abgenutscht, mit wenig Wasser gewaschen, dann in wäßr. Lösung mit Tierkohle gekocht, das Filtrat eingengt und der Rückstand endlich wiederholt aus Alkohol umkristallisiert. So wurden gelbliche Täfelchen erhalten. Ausb. 1.2 g. Beim Erhitzen ändert das Salz gegen 110° sein Aussehen und schmilzt bei 317—318°. Die Verbindung enthält Krystallwasser. Das salzsaure Salz

<sup>5)</sup> B. 40, 3427 [1907].

des Diamins von Marckwald und Chain enthält dagegen kein Krystallwasser und schmilzt bei 270°.

4.558 mg Sbst.: 8.845 mg CO<sub>2</sub>, 2.560 mg H<sub>2</sub>O. — 73.48 mg Sbst. 11.88 ccm N (22°, 751.5 mm). — 0.1090 g Sbst.: 0.0688 g AgCl. — 0.1114 g Sbst. verloren bei 105° 0.0087 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>Cl + H<sub>2</sub>O. Ber. C 52.72, H 6.20, N 18.47, Cl 15.58, H<sub>2</sub>O 7.92.

Gef. „ 52.92, „ 6.28, „ 18.50, „ 15.61, „ 7.81.

Die freie Base wurde aus der konz. wäßr. Lösung des Hydrochlorids durch Zugabe von konz. Natronlauge ausgefällt. Sie wurde sofort scharf abgesaugt, mit heißem Chloroform aufgenommen und nach dem Filtrieren vom Ungelösten mit Ligroin gefällt. So wurden farblose Nadeln vom Schmp. 226—227° erhalten, während das Diamin von Marckwald und Chain bei 117—118° schmilzt. Die Base ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, mäßig löslich in Äther, unlöslich in Ligroin und Benzol.

5.024 mg Sbst.: 12.750 mg CO<sub>2</sub>, 3.118 mg H<sub>2</sub>O. — 8.979 mg Sbst.: 1.89 ccm N (22°, 752.5 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 69.32, H 6.41, N 24.28.

Gef. „ 69.21, „ 6.94, „ 24.12.

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 227—228°; das Pikrat der Base von Marckwald und Chain schmilzt bei 178—179°.

### 3.4-Azimido-chinaldin.

0.25 g salzsaures Diamino-chinaldin wurden in überschüssiger 2-n. Salzsäure unter Kühlen mit einer wäßr. Lösung von 0.1 g Natriumnitrit versetzt. Das salzsaure Azimido-Derivat schied sich sofort als hellrosa Niederschlag ab; durch Lösen in 80-proz. Alkohol und Fällen mit Äther wurde es gereinigt. Ausb. 0.15 g; Schmp. 316° (eine Mischung mit salzsaurem Diamin schmolz bei 290°). Das Salz ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

8.735 mg Sbst.: 1.938 ccm N (19°, 739 mm). — 0.1313 g Sbst.: 0.0854 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>Cl. Ber. N 25.40, Cl 16.07. Gef. N 25.22, Cl 16.09.

Das Pikrat des Azimido-chinaldins krystallisiert aus Alkohol in rechteckigen Tafelchen, die sich oberhalb 220° dunkel färben und bei 252° zersetzen.

Wurde das Hydrochlorid in alkohol. Lösung mit Natriumäthylat in Alkohol versetzt, so schied sich neben Kochsalz das Natriumsalz des Triazols ab.

### Reduktion des 3-Nitro-4-chlor-chinaldins zu 3-Amino-chinaldin.

11 g 3-Nitro-4-chlor-chinaldin wurden in 30 ccm Eisessig suspendiert und in 70 ccm Eisessig eingetragen, in welchen 34 g Zinnchlorür durch Einleiten von HCl aufgelöst waren. Unter Erwärmen trat Lösung ein, und nach einiger Zeit schied sich ein gelber Stoff krystallinisch ab, der abgesaugt und mit Eisessig gewaschen wurde. Er wurde in 600 ccm Wasser heiß gelöst, von wenig Ungelöstem filtriert und bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzt. Die siedende Lösung wurde abermals von einer schwachen Trübung durch Filtrieren befreit; nach dem Erkalten schieden sich gelbliche Flocken ab, die sich später als 3-Amino-4-chlor-chinaldin herausstellten. Sie wurden abfiltriert und das Filtrat bis auf etwa 15 ccm

eingeeengt, worauf nach dem Erkalten das 3-Amino-chinaldin in gelben Nadeln auskrystallisierte. Ausb. 6 g.

10.138 mg Subst.: 1.569 mg N (20°, 736 mm).

$C_{10}H_{10}N_2$ . Ber. N 17.72. Gef. N 17.46.

Den Schmelzpunkt fanden wir nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 160—161°, während Stark 159—160° angibt. Den Schmelzpunkt des in gelben Blättchen krystallisierenden Pikrats fanden wir in Übereinstimmung mit Stark bei 235° (unter Zers.). Die salzsaure Lösung der Base zeigte auch die von Stark beobachtete violette Fluoreszenz.

Obschon die Konstitution des 3-Amino-chinaldins von Stark und ferner seine Identität mit unserer Base außer Zweifel stehen, haben wir diese noch mit einem weiteren in 3 substituierten Chinaldin in Beziehung bringen wollen und sie zu diesem Zweck in das 3-Chlor-chinaldin übergeführt. 0.5 g des Amins wurden diazotiert und in der üblichen Weise mittels Kupferchlorürs in das Chlor-Derivat verwandelt. Dieses wurde aus dem alkalisch gemachten Reaktionsgemisch mit Wasserdampf übergetrieben. So wurde, wenn auch in schlechter Ausbeute, das 3-Chlor-chinaldin erhalten, das in allen Eigenschaften mit dem von G. Magnanini<sup>6)</sup> beschriebenen Produkt übereinstimmt. Schmp. 71°, Schmp. des Pikrats 223°.

### 3-Amino-4-chlor-chinaldin.

Diese Base wurde, wie oben erwähnt, bei der Reduktion von 3-Nitro-4-chlor-chinaldin zu 3-Amino-chinaldin als Nebenprodukt erhalten. Wurden etwas weniger Zinnchlorür und mildere Bedingungen angewandt, so gelang es wohl, die Ausbeute etwas, aber nicht hinreichend zu erhöhen. Brauchbare Ergebnisse lieferte dagegen die Reduktion mit Ferrohydroxyd nach Bamberger<sup>7)</sup>.

120 g Eisensulfat wurden unter Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure in 240 ccm Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit 50 ccm konz. Ammoniaklösung versetzt. Dann wurde unter Umschütteln in kleinen Portionen eine Lösung von 10 g Nitro-chlor-chinaldin in 40 ccm Methylalkohol zugegeben. Die Flüssigkeit wurde nun auf dem Wasserbad  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Zufügen von weiteren 25 ccm konz. Ammoniaklösung auf 90° erwärmt und nach dem Erkalten ausgeäthert. Dem Äther wurde die Base durch Ausschütteln mit 2-n. Salzsäure entzogen und dann mit Soda ausgefällt. Der amorphe, flockige Niederschlag gab beim Umkrystallisieren aus wäbr. Alkohol lange, gelbe Nadeln, die nach Sintern bei 150° schmolzen. Ausb. 6 g. Das 3-Amino-4-chlor-chinaldin ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, etwas schwerer in Ligroin.

In verd. salzsaure Lösung zeigt die Base eine starke violette Fluoreszenz.

4.544 mg Subst.: 10.355 mg  $CO_2$ , 1.893 mg  $H_2O$ . — 10.034 mg Subst.: 1.269 mg N (20°, 744 mm). — 23.087 mg Subst.: 17.443 mg AgCl.

$C_{10}H_8N_2Cl$ . Ber. C 62.30, H 4.71, N 14.55, Cl 18.41.

Gef. „ 62.15, „ 4.66, „ 14.42, „ 18.69.

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in gelben, büschelförmig angeordneten Nadeln, die sich ab 200° dunkel färben und gegen 220° zersetzen.

<sup>6)</sup> B. 20, 2609 [1887].

<sup>7)</sup> E. Bamberger u. E. Demuth, B. 34, 1322 [1901].