

265. Alfred Einhorn: Ueber Phenyl-di-hydrochinolylmethan.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Die im letzten Heft dieser Berichte ¹⁾ von den HHrn. O. Fischer und A. Fränkel gebrachte Notiz über ein Diphenylchinolylmethan, welches mit Hilfe der Skraup'schen Reaction aus Amidotriphenylmethan entsteht, veranlasst mich, über Versuche zu berichten, welche ich schon vor einiger Zeit in der Absicht angestellt habe, um zwei Phenylgruppen des Triphenylmethans durch Reste von Chinolinbasen zu ersetzen.

Alle Bemühungen, den Benzaldehyd zu dem Zweck mit Chinolin zu condensiren, Versuche, mit denen Jacobsen und Reimer ²⁾ auch schon beschäftigt gewesen sind, blieben trotz mannigfacher Aenderung der Reactionsbedingungen erfolglos, hingegen gelang es, aus Benzaldehyd und Tetrahydrochinolin das Phenyl-di-hydrochinolylmethan herzustellen.

Wenn man 10 g Hydrochinolin mit etwa 4 g Benzaldehyd und 10 g Chlorzink in 20 g absolutem Alkohol auflöst und auf dem Wasserbad erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel, nach circa $\frac{1}{2}$ Stunde beginnt die Abscheidung eines gelben Körpers und nach etwa 50 Minuten ist sowohl der Benzaldehyd- als der Hydrochinolin-Geruch vollständig verschwunden. Giesst man die noch theilweise flüssige Reactionsmasse nun in Wasser, so scheidet sich das gebildete Condensationsproduct fest ab. Zur Entfernung des Chlorzinks kocht man dasselbe mit Wasser aus, worin es unlöslich ist. Zur weiteren Reinigung wird es dann in das salzsaure Salz verwandelt, welches zwar in Wasser ebenfalls unlöslich ist, aber von absolutem Alkohol, zumal in der Wärme, leicht mit roth-violetter Farbe aufgenommen wird. Alkali fällt aus der filtrirten alkoholischen Lösung das basische Condensationsproduct wieder aus, man trocknet dasselbe und löst es in Benzol, von dem es sehr leicht aufgenommen wird. Durch langwieriges partielles Fällen mit Ligroïn gelingt es schliesslich, aus der Benzollösung eine schwefelgelb gefärbte, mikrokrySTALLINISCHE Substanz zu erhalten, welche beim Reiben elektrisch wird und bei 152—153° unter vorherigem Erweichen schmilzt.

Dieselbe lieferte bei der Elementar-Analyse folgendes Ergebniss:

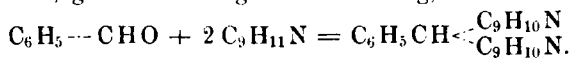
0.3926 g Substanz gaben	1.2155 g CO ₂ und	0.2506 g H ₂ O.
0.2288 g » »	0.7075 g » »	0.1478 g »
0.2083 g » »	0.6477 g » »	0.1451 g »
0.2665 g » »	17.5 ccm N bei 12°	und 749 mm Druck.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 749.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1086.

Ber. für C ₂₅ H ₂₆ N ₂		Gefunden			
C	84.74	84.43	84.33	84.8	— pCt.
H	7.34	7.08	7.17	7.73	— »
N	7.91	—	—	—	7.68 »

Aus diesen Zahlen ergibt sich die empirische Zusammensetzung C₂₅H₂₆N₂ für die vorliegende Substanz, welche demnach aus zwei Molekülen Hydrochinolin und einem Molekül Benzaldehyd durch Wasseraustritt, gemäss der folgenden Gleichung, entstanden ist:



Das Phenyldi-hydrochinolymethan zeigt in vollkommener Weise das Verhalten einer Leukobase. Durch Salzsäure in Alkohol zur Lösung gebracht, geht es durch die verschiedenen Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Braunstein und Chloranil, in einen grünen Farbstoff über, welcher sich isoliren lässt.

Es sei noch erwähnt, dass auch die Nitrobenzaldehyde mit Hydrochinolin leicht in der beschriebenen Weise Condensationsproducte geben. Von denselben dürfte das aus Paranitrobenzaldehyd und Hydrochinolin entstehende Paranitrophenyldi-hydrochinolymethan das bemerkenswertheste sein. Es ist auch gelb gefärbt, wird ebenfalls beim Reiben elektrisch, schmilzt bei etwa 177° und geht bei directer Oxydation in einen grünen Farbstoff über; reducirt man jedoch vorher die Nitrogruppe mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure, so resultirt eine Verbindung, welche nun bei der Oxydation einen violetten Farbstoff liefert. Dieser Farbenwechsel entspricht genau den in der Triphenylmethanreihe gemachten Erfahrungen.

Aachen, den 9. Mai 1886.

266. W. H. Perkin: Ueber die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natracetessigäther.

[Mittheilung III¹⁾ aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Lässt man auf Natriummalonsäureäther Trimethylenbromid einwirken, so erhält man neben anderen Producten ein bei 223° siedendes Oel von der Formel C₁₀H₁₆O₄.

Dieser Körper kann entweder der Allylmalonsäureäther oder der Tetramethylen dicarbonsäureäther (1.1) sein.

¹⁾ I. Diese Berichte XVI. 208; II. Diese Berichte XVI, 1787.