

Durch Reduction würde daraus unter Aufnahme zweier Wasserstoffatome ein Phoronpyrrolin,  $C_{13}H_{19}N$ , entstehen; die vorstehend beschriebenen Versuche stehen mit dieser Auffassung im Einklang.

Auch das Mesitylpyrrol,  $C_{10}H_{13}N$ , lässt sich in gleicher Weise reduciren. Ich verfügte nur noch über eine geringe Menge dieser Verbindung, so dass ich, da das salzsaure Salz der entstehenden Base an der Luft zerfließt, dasselbe auch kein krystallisirendes Zinnchlorürdoppelsalz bildet, sie vorläufig nicht in analysenreinem Zustande gewinnen konnte. Das Platin- und das Golddoppelsalz sind nur wenig beständiger als die entsprechenden Verbindungen des Phoronpyrrolins und konnten deshalb ebensowenig in reinem Zustande gewonnen werden.

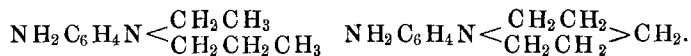
Ich glaube, dass die oben beschriebene Reductionsmethode sich auch auf andere höhere Pyrrole anwenden lassen wird, wenigstens konnte aus dem synthetischen C-Aethylpyrrol eine wohl charakterisirte Base, wahrscheinlich das entsprechende Aethylpyrrolin, erhalten werden. Die Ausbeute war aber wegen der eintretenden starken Verharzung wenig befriedigend, so dass es noch zweifelhaft erscheint, ob man nicht bei Anwendung von Zink und Essigsäure, wie seiner Zeit von Ciamician und mir das Pyrrol zu Pyrrolin reducirt wurde (diese Berichte XVI, 1536) bessere Resultate erreicht. Mit dahin zielenden Versuchen, die sich auch auf die Darstellung der höheren Pyrrolidine erstrecken sollen, bin ich beschäftigt.

## 201. Eug. Lellmann und Harald Boye: Ueber die Bildung von Farbstoffen aus Tetrahydrochinolin.

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

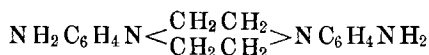
Unlängst hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Geller<sup>1)</sup> gezeigt, dass das *p*-Amidophenylpiperidin die sämtlichen Farbenreactionen des *p*-Amidodimethylanilins und seiner Homologen liefert. Man konnte sich die erwähnte Piperidinbase entstanden denken aus dem Amidoäthylpropylanilin vermöge einer durch die beiden Alkylreste vermittelten Ringbildung:



<sup>1)</sup> Lellmann und Geller, diese Berichte XXI, 2287.

Dieser Ringschluss hatte mithin die farbstoffbildenden Eigenschaften nicht aufgehoben.

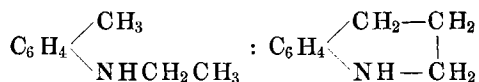
In der weiteren Verfolgung dieser Idee sind dann im hiesigen Institute Versuche von Hrn. Schleich begonnen und von Hrn. Mack fortgeführt worden, um zu prüfen, in wie weit das *p*-Diamidodiphenylpiperazin die Eigenschaften eines *p*-Diamines besitzt. Diese Piperazinverbindung konnte man, wie ein Blick auf die nachstehende Formel lehrt,



in der Weise entstanden denken, dass durch die vier Methylgruppen zweier Moleküle Amidodimethylanilin in ähnlicher Weise wie oben unter Austritt von Wasserstoff ein Ring gebildet worden wäre. Ohne auf die Resultate dieser Untersuchung, die später veröffentlicht werden sollen, jetzt näher einzugehen, soll hier nur soviel mitgeteilt werden, dass diese Piperazinbase sehr wohl der Farbstoffbildung fähig ist, dass aber, entgegen früheren Erwartungen, nur der eine Flügel derselben sich der Oxydation zugänglich zu erweisen scheint.

In den beiden erwähnten Fällen musste die Ringschliessung als durch die am Stickstoff haftenden Alkylgruppen bewirkt angesehen werden, während in dem nun zu besprechenden Beispiele die eine Alkylgruppe am aromatischen Kerne sich befindet.

Denkt man sich im Monoäthylorthotolidin, welches bei der Oxydation neben einem *p*-Diamin ganz wie das Dimethylanilin Farbstoffe liefert, durch Austritt von 2 H einen Ringschluss zwischen den beiden Alkylresten bewirkt, so resultirt Tetrahydrochinolin:



und diese Ableitung erweckte die Vermuthung, dass das Tetrahydrochinolin in ähnlicher Weise wie das Dimethylanilin zu Farbstoffreactionen sich verwenden lassen würde. Wir wurden in dieser Annahme noch bestärkt einmal durch die Angaben von Königs und Feer<sup>1)</sup>, welche erkannt hatten, dass das tertiäre Methyltetrahydrochinolin sich ähnlich gegen Benzotrithlorid wie Dimethylanilin verhalte, und ferner durch die Beobachtungen Einhorn's<sup>2)</sup>, dass nämlich aus Benzaldehyd und Tetrahydrochinolin eine dem Leukomalachitgrün sich ähnlich verhaltende Substanz gewonnen werden kann.

Unsere Versuche, welche alsbald die Richtigkeit obiger Vermuthung ergaben und sich wesentlich auf die Bildung von Indaminen

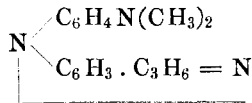
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2389.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1243.

und Azoderivaten aus dem Tetrahydrochinolin erstrecken, sollen, obwohl sie noch nicht völlig abgeschlossen sind, vorläufig mitgeteilt werden, da wir aus dem soeben in unseren Besitz gelangten Heft der *Annalen der Chemie* (257, I) ersehen, dass auch Bamberger sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt.

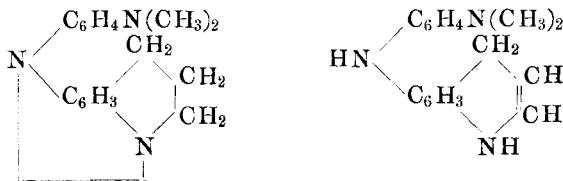
Versetzt man eine gekühlte Lösung von gleichen Molekülen salzsauren Tetrahydrochinolins und salzsauren Amidodimethylanilins mit der theoretischen Quantität Kaliumdichromatlösung (entsprechend zwei Atomen Sauerstoff), so erhält man eine intensiv grüne Flüssigkeit; dieselbe entsteht auch allmählich, wenn man moleculare Mengen salzsaures Nitrosodimethylanilin und salzsaures Tetrahydrochinolin in wässriger Lösung stehen lässt, schneller bei gelinder Erwärmung.

In beiden Fällen wird ein Indamin erzeugt, dem man wohl ohne Bedenken die Formel



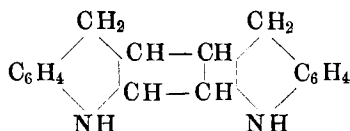
wird zuschreiben dürfen; die Substanz besitzt ganz das den Indaminen eigene Verhalten gegen Säuren und Alkalien.

In einem Punkte zeigt die Verbindung aber eigenthümliche Erscheinungen; sie geht durch intramoleculare Reduction in eine Leukobase über, denn lässt man die Lösung des Indamins stehen, so beginnt das Grün allmählich schwächer zu werden und nach 1—2 Stunden ist in der Regel die Entfärbung eine völlige. Schneller erfolgt die Veränderung bei Zufuhr von Wärme. Wir sind geneigt, den Vorgang in der Weise zu erklären, dass aus dem hydrirten Pyridinringe des Tetrahydrochinolylrestes zwei Wasserstoffatome austreten und durch ihre Einwirkung auf die chromophore Gruppe eine Leukobase erzeugen, so dass wir also folgenden Uebergang des Indamins in eine isomere Leukoverbindung hätten:

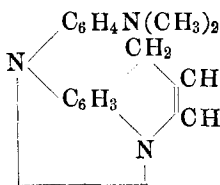


Dass gerade diese beiden Wasserstoffatome vom Kohlenstoff abgelöst worden sind, dafür spricht die Beobachtung von Königs und Feer, dass nämlich die Oxydation des Tetrahydrochinolins zu einer um zwei Wasserstoffatome ärmeren Base führt, welche sehr wahrscheinlich mit der durch Anlagerung von 2 Wasserstoffen an das

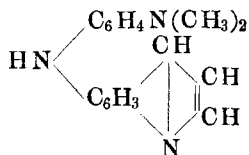
Chinolin entstehenden Substanz identisch ist. Da dieser aber nach den Untersuchungen des Einen<sup>1)</sup> von uns die Constitution:



zukommt, so ergibt sich, dass die beiden dem Stickstoff im Pyridinringe benachbarten Kohlenstoffatome besonders leicht ihren Wasserstoff abgeben und daher auch wohl in unserem Falle die Reduction der chromophoren Gruppe herbeigeführt haben werden. Dass aber das Indamin wirklich durch eine Reduction zerstört worden ist, wird noch bestätigt durch den Umstand, dass Zusatz eines Oxydationsmittels zu der entfärbten Lösung wieder Farbstoffbildung bewirkt. Giebt man die einem Atome Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumdichromatlösung hinzu, so entsteht wieder eine grüne Lösung, die jedoch im Gegensatz zur ursprünglichen einen etwas bräunlichen Ton und geringere Intensität hat. Die Lösung wird nun wahrscheinlich das Indamin



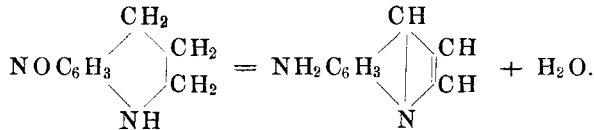
enthalten, dessen Formel so wie die der oben besprochenen Leukobase vermuthlich verdoppelt werden müsste. Aber die Entfärbung<sup>2)</sup> zeigt sich in kurzer Zeit von Neuem, so dass die Annahme nahe liegt, es sei durch intramoleculare Reduction folgendes Chinolinderivat entstanden:



<sup>1)</sup> Lellmann, diese Berichte XXII, 1337.

<sup>2)</sup> Genau genommen, kann von einer völligen Entfärbung nicht die Rede sein, denn es verschwindet nur die grüne Indaminfarbe, um einem etwas schmutzigen Braun von geringer Intensität Platz zu machen. Erneuter Zusatz von Oxydationsmitteln kann der Flüssigkeit für kurze Zeit wohl einen schwach grünen Ton verleihen, der indessen sehr unbeständig ist. Es ist also jetzt nach der Erreichung der Chinolinstufe offenbar die Indaminbildung sehr erschwert, ganz in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Bamberger's über *p*-Amidochinolin und dessen Tetrahydroderivat.

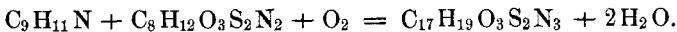
Das Entstehen eines solchen würde an die von Ziegler<sup>1)</sup> beobachtete Bildung von *p*-Amidochinolin aus Nitrosotetrahydrochinolin erinnern:



Auch hier findet die Reduction (der Nitrosogruppe) auf Kosten des hydrirten Pyridinringes statt.

Wir haben diese intramoleculare Reduction an dem besprochenen Indamin nicht eingehender verfolgt, sondern an einem anderen, welches nach den Untersuchungen von Bernthsen<sup>2)</sup> über Amidodimethylanilinthiosulfonsäure eine leichtere Isolirung und grössere Beständigkeit versprach.

Oxydirt man eine verdünnte, kühl gehaltene und mit etwas Essigsäure versetzte Lösung von molecularen Mengen salzsauren Tetrahydrochinolins und der Thiosulfonsäure mit der berechneten Quantität Kaliumdichromat (entsprechend zwei Atomen Sauerstoff), indem man letzteres unter gutem Umschütteln in wässriger Lösung langsam zufließen lässt, so scheidet sich das Sulfonsäureindamin sehr bald in kleinen, grünen, metallglänzenden Nadeln ab, die von Wasser nur sehr schwierig gelöst werden. Da die Verbindung sich nicht, ohne Zersetzung zu erleiden, umkrystallisiren liess, so wurde sie nach dem Trocknen direct analysirt. Die Analyse ergab nun, dass die Verbindung ganz in der erwarteten Weise nach folgender Umsetzung aus Tetrahydrochinolin und Amidodimethylanilinthiosulfonsäure entstanden war:



Die Analogie mit dem Tetramethylindaminsulfonat tritt auch durch den Gehalt von  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser hervor.

0.5014 g verloren bei 100° 0.0108 g Wasser.

Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{S}_2\text{N}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	
$\text{H}_2\text{O}$ 2.34	2.11 pCt.

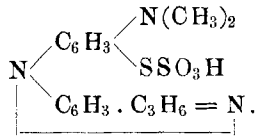
0.2334 g entwässertes Verbindung lieferten 0.2958 g Baryumsulfat.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}_2$	Gefunden
S 16.99	17.38 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 866.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 251, 1.

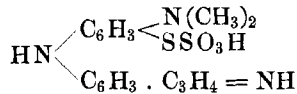
Der Verbindung würde demnach die Bezeichnung Tetrahydrochinolindimethylanilinthiosulfonsäureindamin und wahrscheinlich folgende Constitution zukommen:



Bringt man dieses Indamin sogleich, nachdem es dargestellt wurde, auf eine poröse Unterlage, so lässt es sich ohne sichtbare Veränderung trocknen; nach mehreren Stunden fängt indessen das Aussehen an, ein anderes zu werden, indem der grüne Glanz verblasst und schliesslich ein braunes Pulver zurückbleibt.

Ueber Nacht wird die Umwandlung in der Regel zu einer vollständigen.

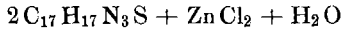
Die Veränderung erfolgt auch beim Verweilen unter Wasser und wird beschleunigt durch Wärmezufuhr, daher gelingt es auch wohl kaum, das Indamin zu analysiren, ohne dass vorher, wenigstens theilweise, diese Umlagerung sich vollzogen hätte. Dass aber diese wie bei dem obigen Indamin in einer Reduction besteht, ergibt sich, wenn man die Lösung des braunen Körpers in sehr verdünnter Salzsäure oxydirt; es tritt sogleich eine intensive Grünfärbung auf. Unter diesen Umständen wird man nicht fehlgehen, wenn man der braunen Verbindung die Formel:



zuschreibt und sie bezeichnet als Leukoverbindung des Dihydrochinolindimethylanilinthiosulfonsäureindamins. Die leichte Bildung und die grosse Beständigkeit der Leukohase zeigen, dass das Vorhandensein des hydrierten Pyridinringes, und besonders des nur zweifach hydrierten der Bildung und Erhaltung von chromophoren Gruppen nicht besonders günstig ist.

Unterwirft man das Tetrahydroindamin einer anhaltenden Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure in der Wärme, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufgehört hat oder sehr schwach geworden ist, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche, zumal wenn nur wenig Salzsäure vorhanden ist, an der Luft sich oberflächlich blau färbt. Eine reichliche Fällung eines blauen Farbstoffes erfolgt, wenn der Flüssigkeit Eisenchlorid zugesetzt wird; da der so gewonnene Niederschlag indessen neben Zink stets Eisen enthielt, so haben wir es vorgezogen, die Oxydation vermittelt durchgeleiteter Luft zu bewirken. Der Farbstoff scheidet sich hierbei bisweilen krystallinisch,

bisweilen als kupferglänzendes, bald erstarrendes Harz ab. Wir haben die Substanz wiederholt in Wasser gelöst und mit Chlorzink wieder gefällt, erhielten jedoch auf diese Weise stets ein Präparat mit zu hohem Zinkgehalt, daher wurde der Farbstoff schliesslich mit Alkohol aufgenommen und durch Aether gefällt; in diesem Zustande bildete er ein tiefblaues krystallinisches Pulver. Wasser und Zinkbestimmung sowie Bildungsweise und Eigenschaften des Körpers wieseu darauf hin, dass ein Thioninfarbstoff von der Formel

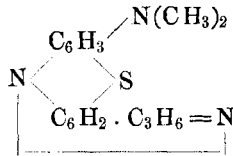


entstanden war.

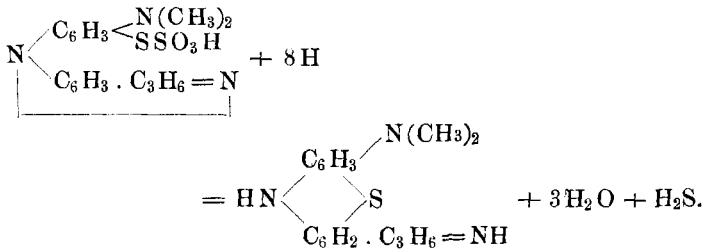
1.0656 g verloren bei 100° 0.0255 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	2.44	2.40 pCt.
0.1384 g entwässerter Substanz lieferten		0.0150 g Zinkoxyd.
	Berechnet	Gefunden
ZnCl <sub>2</sub>	18.73	18.20 pCt.

Dem Farbstoff wird sehr wahrscheinlich die Constitution:



zukommen, und man wird, um seine Bildungsweise zu erklären, die Annahme machen dürfen, dass das Tetrahydroindamin durch die Einwirkung von Zink und Salzsäure in die Leukobase des Blau folgendermassen übergegangen sei:

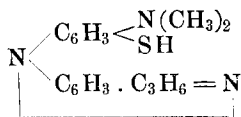


Möglicherweise erfolgt die Bildung des »Tetrahydroblau« auch in der Weise, dass das Tetrahydroindamin sich zuerst in die Leukobase des Dihydroindamins umlagert, sodann (wie unten näher besprochen werden soll) unter Austritt von schwefliger Säure, welche zu Schwefelwasserstoff reducirt würde, in die Leukoverbindung des Dihydroblau übergeht, und dass diese hierauf die Reduction zu dem Leukotetrahydroblau erleidet.

Das Tetrahydroblau, welches in seiner Nuance dem Methylenblau ähnlich erscheint, ist haltbarer als das Tetrahydroindamin, denn beim

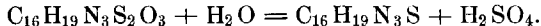
Aufbewahren in Substanz war selbst nach mehreren Monaten keine durch ein äusserliches Zeichen angedeutete Veränderung zu sehen; es hat also der durch den Schwefel vermittelte neue Ringschluss dem Farbstoff grössere Beständigkeit verliehen und die intramoleculare Reduction erschwert. Dass diese aber nicht ganz unmöglich geworden ist, zeigt das allmähliche Verblässen des Tetrahydroblau auf der Faser.

Derselbe Farbstoff bildet sich sehr wahrscheinlich, wenn man das Tetrahydrochinolindimethylanilinmercaptanin damin:

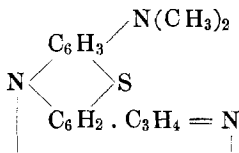


welches wir aus Tetrahydrochinolin und Amidodimethylanilinmercaptan durch Oxydation darstellten, sich selbst in wässriger Lösung überlässt. Dieser Vorgang entspricht ganz der von Bernthsen beobachteten Bildung von Methylenblau aus Tetramethylindaminsulfid, jedoch wurde in unserem Falle die Ausbeute an blauem Farbstoff auch hier wieder durch Reductionerscheinungen herabgedrückt. Dieser Gegenstand wurde bisher nicht näher verfolgt.

Das Tetramethylindaminsulfonat geht beim Kochen mit Wasser bekanntlich in Leukomethylenblau unter Bildung von Schwefelsäure über:

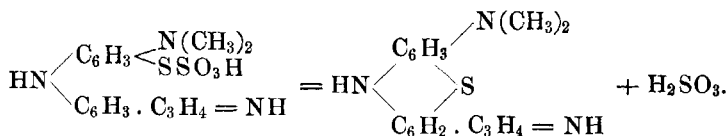


Es war nun interessant, unsere Leukobase des Dihydroindamins in derselben Weise zu behandeln; erfolgte überhaupt der Austritt des einen Schwefelatomes, so musste dieses in der Form der schwefligen Säure geschehen, da ja ein gleichzeitiger Uebergang in die Leukostufe, wie dieses bei der obigen Verbindung von Bernthsen der Fall ist, nicht mehr stattfinden konnte. Kocht man die Leukobase des Dihydroindamins (oder auch das Tetrahydroindamin, welches ja bald in die erstere übergeht) ungefähr einen Tag lang mit Wasser, so entweicht wenig schweflige Säure, und das Siedegefass enthält zum Schluss unter dem schwach bläulichen Wasser eine grauschwarze Masse, die sich ziemlich farblos in dünner Salzsäure unter Entweichen von viel Schwefeldioxyd auflöst und deshalb das schwefligsaure Salz einer neugebildeten Leukobase sein wird. Oxydirt man diese Lösung mit Eisenchlorid oder Dichromat, so wird sie intensiv blau und scheidet mit Chlorzink einen blauen Farbstoff ab, den wir noch nicht analysirt haben, dem man aber wohl die nachstehende Formel zuschreiben darf:





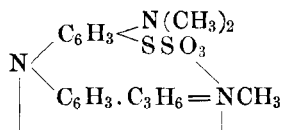
Die Leukobase desselben würde folgendermaassen aus der Leukoverbindung des Dihydroindamins entstanden sein:



Dieses Blau (Dihydroblau) unterscheidet sich von dem obigen durch geringere Intensität und einen schwärzlichen Ton; ferner dadurch, dass seine Leukoverbindung im Gegensatz zu derjenigen des Tetrahydroblau durch Luft kaum oxydirt wird. Dieser Umstand bildet eine Bestätigung des Satzes, dass durch die Gegenwart einer doppelten Bindung in dem dem Benzol angehängten stickstoffhaltigen Ringe die Bildung der chromophoren Gruppe merklich erschwert wird. Das Dihydroblau unterliegt auf der Faser einer langsam fortschreitenden Entfärbung, die nach dem oben Gesagten nicht schwer verständlich ist. Unterwirft man das Dihydroblau der Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure, so entsteht eine farblose Lösung, welche sehr wahrscheinlich die Leukobase des Tetrahydroblau enthält, denn auf Zusatz von Eisenchlorid scheidet sie einen Farbstoff ab, der dem Tetrahydroblau in jeder Beziehung gleicht. Auch dieser Uebergang erklärt sich leicht.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass wir das Tetrahydrochinolin mit einer Reihe von Diazosalzen umgesetzt haben, und dass ferner auch das tertiäre Methyltetrahydrochinolin (Kairolin) in Gegenwart der Amidodimethylanilinthiosulfonsäure zu einem Indamin oxydirt wurde.

Diesem kommt die Bezeichnung *N*-Methyltetrahydrochinolin-dimethylanilinthiosulfonsäureindamin und die Formel



zu. Die Darstellung ist ganz wie die des oben beschriebenen Sulfonsäureindamins. Die Verbindung enthält Krystallwasser, jedoch ergaben uns die Analysen bisher schwankende Resultate, die wohl auf die hygroskopische Beschaffenheit der Substanz zurückzuführen sind. Die entwässerte Verbindung hat obige Zusammensetzung, wie eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.3800 g entwässertter Substanz lieferten 35.5 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 736 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	10.74	10.78 pCt.

Dieses Indamin unterscheidet sich von dem oben erwähnten dadurch, dass es sich aus Wasser ohne bemerkenswerthe Aenderung unkrystallisiren lässt, so dass es den Anschein hat, als sei durch Einführung der Methylgruppe das Vermögen, sich intramolecular zu reduciren, abgeschwächt worden, doch soll in dieser Angelegenheit noch nicht das letzte Wort gesprochen sein. Es sei noch bemerkt, dass die Verbindung, wenn man sie ganz so behandelt wie das homologue Indamin, ebenfalls blaue Farbstoffe liefert.

## 202. Eug. Lellmann und M. Büttner: Ueber einige Piperidinbasen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Wie der Eine <sup>1)</sup> von uns unlängst der Gesellschaft mitgetheilt hat, lässt sich das mit dem aromatischen Kerne verbundene Halogen, welches bei Abwesenheit von Nitrogruppen in der Ortho- oder Parastellung der Einwirkung der bisher angewandten Stickstoffbasen widerstanden hatte, ohne Schwierigkeit eliminiren, wenn Piperidin bei höherer Temperatur auf dasselbe einwirkt; so entsteht beispielsweise aus Brombenzol und dieser Base bei 250° das tertiäre Phenylpiperidin, welches nebst einer Anzahl von Derivaten schon eingehend untersucht worden ist <sup>2)</sup>.

Es war nun nicht ohne Interesse, die Anwendbarkeit dieser Reaction zu prüfen, indem man einmal anstatt Brombenzol andere halogenisirte Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe und für Piperidin dessen Homologe in Anwendung brachte, und so sollen die darauf bezüglichen Versuche in den nachstehenden Zeilen beschrieben werden.

### Tertiäres $\alpha$ -Naphtylpiperidin, $C_{10}H_7NC_5H_{10}$ .

Erhitzt man  $\alpha$ -Bromnaphtalin mit Piperidin im Verhältniss von 3:2 Molekülen im Rohr auf 250—260° während einer Dauer von zehn Stunden, so findet man nach dem Erkalten den Rohrinhalt fast ganz zu einem Krystallbrei erstarrt. Man versetzt das Product mit Salzsäure und entfernt das überschüssige Bromnaphtalin durch Aus-

<sup>1)</sup> Lellmann, diese Berichte XX, 680.

<sup>2)</sup> Lellmann und Geller, diese Berichte XXI, 2279, 2281, 2287.