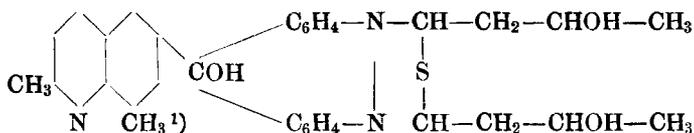


Es zeigt sich also die interessante Thatsache, dass beim Behandeln des typischen Aldehydgrüns mit unterschwefligsaurem Natron ein beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure aber zwei Schwefelatome aufgenommen werden.

Offenbar hat sich hier der nascente Schwefel an die zwei Aldolreste angelagert, denn wäre es der aus der Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons hervorgehende Schwefelwasserstoff gewesen, so wäre nicht einzusehen, warum hier nicht dieselbe Verbindung entstehen sollte, wie nach der Methode von Lucius, wo Schwefelwasserstoff zur Anwendung kommt.

Es ergibt sich demnach für das technische Aldehydgrün von Cherpin oder das Usèbe'sche Grün die Formel:



Wir sind bei dieser langwierigen und mühsamen Arbeit von Hrn. J. Hofer mit ebenso grossem Fleiss als Geschick unterstützt worden und sprechen demselben unseren verbindlichsten Dank aus.

276. W. v. Miller und J. Plöchl: Farbstoffe aus Hydrochinaldin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Unter den mancherlei Möglichkeiten, die wir für die Formel des Aldehydgrüns bei Beginn der vorhergehend beschriebenen Untersuchung ins Auge fassten, war auch folgende:

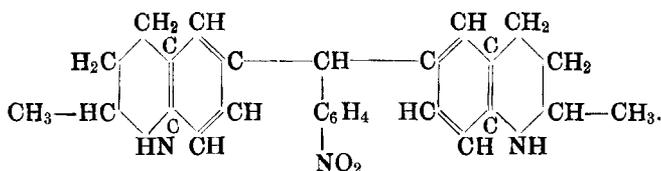
Gattermann und Wichmann, welche, wie erwähnt, ihr Aldehydblau als ein Trichinaldylcarbinol auffassen, lassen mit Rücksicht auf den hierfür zu hoch gefundenen Wasserstoffgehalt die Möglichkeit zu, dass in ihrem Aldehydblau hydrirte Chinolinreste vor-

¹⁾ Im technischen Aldehydgrün liegt natürlich ein Homologes des aus Pararosanilin dargestellten Grüns vor. Ob aber das Methyl im Chinaldin- oder Anilinaldolrest ist, muss vorläufig offene Frage bleiben.

kommen.¹⁾ War nun das Blau in der That ein hydrirtes Trichinaldylcarbinol, so war dessen Synthese in folgender Weise gegeben:

Tetrahydrochinaldin giebt mit Benzotrichlorid einen malachitartigen Farbstoff²⁾. Wie Bamberger³⁾ ausführlich auseinander gesetzt hat, beruht dies darauf, dass sich Hydrochinoline wie Alkylaniline verhalten. Dafür sprachen auch die Versuche von Königs und Feer⁴⁾, von Einhorn⁵⁾, von Lellmann und Boye⁶⁾.

Das Tetrahydrochinaldin konnte daher voraussichtlich mit Benzaldehyd in eine der Leucobase des Bittermandelölgrüns analoge Basis und mit Nitrobenzaldehyd demnach in eine Verbindung folgender Formel übergeführt werden:



Diese Base entsprach der Leucobase des Nitrobittermandelölgrüns und musste sich auch wie diese verhalten.

Wenn man nun diese Basis zur Amidoverbindung reducirte und dann chinaldinirte, so musste ein Product entstehen, das bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure die Leucobase des Gattermann-Wichmann'schen Aldehydblaus das hydrirte Trichinaldylmethan darstellte. Diese Base wollten wir dann zum Aldehydblau oxydiren und dieses mit Schwefelreagentien in Grün überführen. Wir dachten, dass sich die Schwefelverbindungen an einen Ammoniakrest anlagern würden, diesen in eine quartäre Ammoniumgruppe verwandelnd, so dass das Grün in analoger Weise entstehe, wie das Methylgrün⁷⁾ durch Anlagerung von Chlormethyl an Methylviolett.

Diese vorläufigen theoretischen Auseinandersetzungen wurden durch das Experiment geprüft. Die Ergebnisse der zu diesem Behufe angestellten Versuche zeigen aber zur Genüge, dass man auf dem angedeuteten Wege weder zum Gattermann-Wichmann'schen Aldehydblau noch zu einem hieraus derivirenden schwefelhaltigen Aldehydgrün gelangen kann; die erhaltenen Körper haben ganz andere Zusammensetzung und andere Eigenschaften, stehen also in keiner

¹⁾ Diese Berichte XXII, 233.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2468.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 21.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 2389.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 1243.

⁶⁾ Diese Berichte XXIII, 1375.

⁷⁾ E. und O. Fischer, diese Berichte XII, 2351.

näheren Beziehung zu den genannten Farbstoffen; sie bieten jedoch soviel Interesse, dass ihnen im Nachfolgenden eine kurze Beschreibung gewidmet sein soll.

Einwirkung von *p*-Nitrobenzaldehyd auf Tetrahydrochinaldin.

Das zur Verwendung gekommene Hydrochinaldin wurde in sorgfältiger Weise dargestellt und mit Hilfe der Acetylverbindung gereinigt. Oefteres Destilliren der Hydrobase ist nicht zu empfehlen, weil hierbei wieder ein allmählicher Uebergang in die nicht hydrirte Base einzutreten scheint.

Auf 17 g so gereinigten Tetrahydrochinaldinchlorhydrats wurden 8 g *p*-Nitrobenzaldehyd gegeben, die Mischung mit absolutem Alkohol eben in Lösung gebracht und nach Zusatz von 20 g Chlorzink zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung des Reactionproductes geschah in ähnlicher Weise wie bei der Darstellung von Bittermandelölgrün. Es war nur wenig Hydrochinaldin unangegriffen geblieben. Die Trennung vom Zink geschah durch concentrirte Natronlauge und der hierbei bleibende feste Rückstand wurde nach dem Abfiltriren, Waschen und Trocknen mit salzsaurem Alkohol in der Hitze in Lösung gebracht. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz des Condensationsproductes in gelben Flocken aus. Die Base, welche man aus diesem Salz durch Ammoniak bekommt, ist amorph, löst sich in Benzol, Alkohol und Aether leicht auf und wird aus der Benzollösung durch Ligroin wieder in gelben amorphen Flocken abgeschieden. Aus der Mutterlauge des obigen salzsauren Salzes konnten noch erhebliche Mengen der Basis gewonnen werden. Dieser Substanz sollte die Zusammensetzung eines Mononitrophenylbitetrahydrochinaldylmethans zukommen und da sie mit der Leucobase des Bittermandelölgrüns zu vergleichen war, so musste sie bei der Oxydation Grün geben. Diese Reaction traf auch in der That zu, es entstand durch Chloranil in alkoholischer Lösung ein prachtvolles Grün. Von einer Analyse dieser Substanz musste ihrer schwierigen Reinigung wegen abgesehen werden.

Amidophenylbitetrahydrochinaldylmethan. Die Reduction der vorbeschriebenen Nitrobase wurde mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade durchgeführt. Das Zinn der anfangs braunen, dann hellgelben Reductionsflüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und aus der eingeengten salzsauren Lösung mit Ammoniak die Amidobase gefällt. Dieselbe hielt anorganische Bestandtheile zurück, konnte aber nach dem Trocknen durch Lösen in Alkohol davon getrennt werden. Die nach dem Verdampfen des Alkohols wieder in salzsaure Lösung gebrachte Basis wurde mit

Ammoniak gefällt, nach dem Trocknen in Benzol gelöst und durch Ligroïn erst harzige Bestandtheile, dann weisse amorphe Flocken gefällt. Diese wurden abfiltrirt, getrocknet und durch wiederholte Lösung in Benzol und Fällen mit Ligroïn allmählich in anscheinend reinem Zustande erhalten. Eine Stickstoffbestimmung lieferte in der That Zahlen, welche auf die erwartete Formel stimmten.

0.0992 g Substanz gaben 9.6 ccm Stickstoff bei 19° und 718.5 mm B.

Ber. für $C_{27}H_{31}N_3$	Gefunden
N 10.58	10.56 pCt.

Diese Base musste ihrer Zusammensetzung nach bei der Oxydation Violett geben. Man erhält auch wirklich, wenn man ihre alkoholische Lösung mit Chloranil oxydirt, einen prächtigen rothvioletten Farbstoff.

Die Leucobase löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, nicht aber in Ligroïn. In Wasser ist sie unlöslich. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Platin- oder Quecksilberchlorid amorphe Niederschläge, die beim Erhitzen sich rasch färben. Der Amidorest verräth sich durch die Isonitrilreaction, erlaubte aber auch die Darstellung einer Benzoylverbindung.

Benzoylverbindung. Dieselbe wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode in der Weise dargestellt, dass zu der benzolischen Lösung der Base nach und nach Benzoylchlorid und Natronlauge gegeben und dieselbe ordentlich durchgeschüttelt wurde. Nach beendigter Reaction wurde die benzolische Lösung verdampft, der Rückstand wieder in Benzol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Ligroïn von harzigen Beimengungen getrennt. Beim Eindampfen der Benzolligroïnlösung schieden sich weisse, warzige Krystallaggregate aus, welche aus Benzolligroïn umkrystallisirt in Form seidenglänzender Wäzchen von deutlich krystallinischer Structur erhalten wurden.

Eine Stickstoffanalyse ergab:

0.0804 g Substanz gaben 6.6 ccm Stickstoff bei 26° C. und 711 mm B.

Ber. für $C_{34}H_{35}N_3O$	Gefunden
N 8.38	8.57 pCt.

Es liegt demnach ein Monobenzoylproduct vor.

Ueberführung des Amidokörpers in das Chinaldinproduct. 40 g des Amidokörpers wurden in 100 g concentrirter Salzsäure gelöst und allmählich bei Wasserbadtemperatur 25 g Aldehyd eingetragen. Nach dreistündigem Erhitzen hatte sich aus der braunen Flüssigkeit etwas Harz ausgeschieden; sie wurde nun stark verdünnt und in früher beschriebener Weise mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure behandelt. So resultirte schliesslich durch Abscheidung der Harzsubstanzen eine gelb gefärbte Lösung, aus der das gesuchte Product durch Ammoniak als bräunlich gefärbter amor-

pher Körper gefällt wurde. Derselbe ist leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Benzol und Aether, unlöslich in Ligroin. In analysenreine Form konnte er nicht gebracht werden. Bei der Oxydation gab er ein blautichiges Grün, woraus sich ergibt, dass ein Chinaldinrest in tinktorieller Beziehung ebenso indifferent ist wie ein Phenylrest. Die Leukobase entspricht demnach der Leukobase des Bittermandelölgrüns.

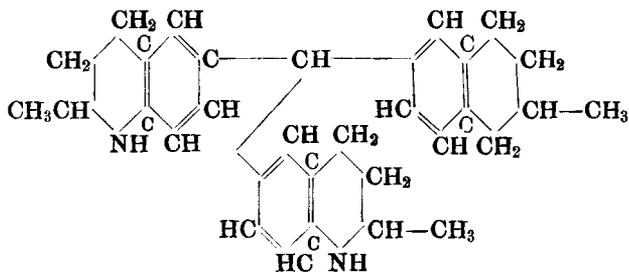
Bei Oxydation der Leukobase in ätherischer Lösung mit Chloranil zeigte es sich, dass neben dem Grün sich auch in geringer Menge ein blauvioletter Farbstoff bildet; wahrscheinlich entstammte derselbe einem Methanderivat, das neben zwei Tetrahydrochinaldinresten auch einen dihydrischen enthielt (s. Aldehydgrünabhandlung).

Reduction des Chinaldinproducts.

20 g des rohen Chinaldinproducts wurden mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Nach beendeter Reaction hatte sich am Boden des Kolbens ein harziges Zinndoppelsalz des Reductionsproductes abgeschieden. Aus der überstehenden Lösung konnte nach Zusatz von Natronlauge durch Aether etwas Basis ausgezogen werden.

Die Hauptmenge der hydrirten Substanz war aber im abgeschiedenen Zinndoppelsalz enthalten. Dieses wurde nun wiederholt mit Natronlauge in der Wärme behandelt, um das Zinn möglichst zu entfernen. Den trockenen Harzkuchen nahm man mit Aether auf, filtrirte von ungelösten Bestandtheilen und liess das Lösungsmittel wieder verdampfen. Der Rückstand wurde jetzt in verdünnter Salzsäure gelöst, stark verdünnt, von ausgefallenen harzigen Antheilen filtrirt und die Basis mit Ammoniak ausgefällt. Auf diese Weise erhielt man die Substanz zunächst in Form gelblich gefärbter amorpher Flocken, welche auf Thontellern getrocknet wurden. Zur weiteren Reinigung wurde dieselbe in Benzol gelöst und durch Zusatz von Ligroin die Abscheidung von harzigen und gefärbten Verunreinigungen bewirkt. Als das Benzolligroingemisch bei weiterem Zusatz von Ligroin nichts mehr ausschied, wurde es verdampfen gelassen, wobei die Basis in fast weissen Flocken zurückblieb.

Dieser Basis musste die Formel eines Tritetrahydrochinaldylmethans zukommen:



Damit stimmten auch die analytischen Zahlen:

0.2238 g Substanz gaben 0.1660 g Wasser und 0.6731 g Kohlensäure.
0.1822 g Substanz gaben 15.4 ccm Stickstoff bei 20° und 714 mm Barom.

	Ber. für $C_{31}H_{37}N_3$	Gefunden
C	82.48	82.03 pCt.
H	8.20	8.24 »
N	9.31	9.12 »

Diese Basis löst sich in Alkohol, Aether und Benzol und wird aus nicht zu concentrirten Benzollösungen durch Ligroïn nicht ausgefällt.

Bei der Oxydation mit Chloranil in ätherischer Lösung liefert sie einen schönen blauvioletten Farbstoff, der sich in kupferglänzenden Flocken erhalten lässt.

Dieses Blau konnte mit unterschwefligsaurem Natron oder mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure nicht in Grün übergeführt werden, wohl aber durch Erhitzen mit Jodmethyl. Schon Salzsäure allein bewirkt den Umschlag von blau in grün, das aber in letzterem Falle beim Verdünnen mit Wasser wieder in blau übergeht. Die Analogie dieses blauen Farbstoffes mit dem Methylviolett, aus welchem durch Anlagerung von Chlormethyl Methylgrün entsteht, ist unverkennbar.

Auch bei dieser Arbeit wurden wir von Hrn. Hofer aufs Thatkräftigste unterstützt.

277. W. v. Miller: Zur Chinaldinsynthese.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

So viele Chinolinderivate auf dem Wege der Chinaldinsynthese auch schon dargestellt worden sind, so ist doch der Verlauf derselben immer noch in Dunkel gehüllt und zwar wird die Erklärung dadurch erschwert, dass im Chinaldin das Methyl nicht in der γ -Stellung, sondern in der α -Stellung des Pyridinkerns sich befindet.

Wenn man sich die Frage vorlegt, in welch' einzelnen Phasen die Chinaldinsynthese verläuft, so ist für deren Beantwortung die Thatsache wichtig, dass bei der Darstellung des α -Phenylchinolins aus